

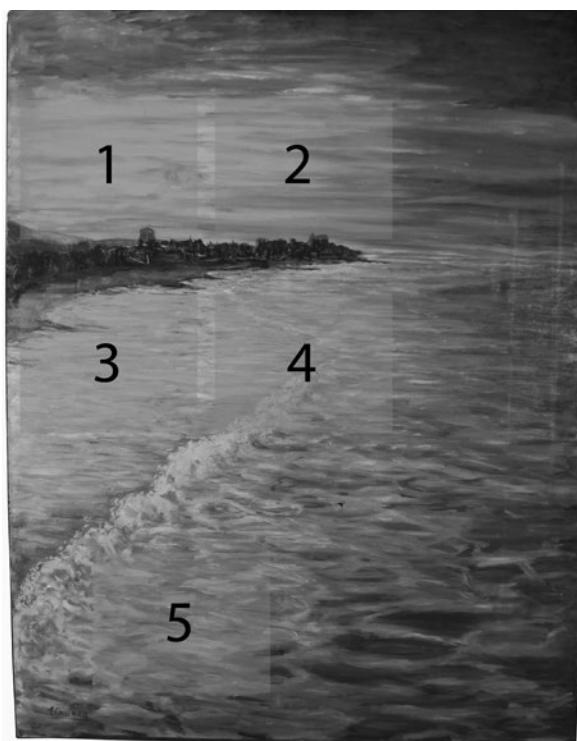
Pintura //**Estudio teórico-práctico de diferentes sistemas para la reducción y eliminación de barnices naturales en las obras de arte pictóricas**

El presente artículo es un extracto parcial del trabajo final para la titulación superior de conservador-restaurador en la especialidad de pintura en la ESCRBCC, que tuvo como objetivo la realización de un estudio teórico-práctico de la preparación, aplicación y eficacia de cuatro de los sistemas más representativos de las últimas décadas para la eliminación de diferentes barnices de resina natural sobre una obra pictórica: solventes, *solvent gels*, emulsiones grasas y jabones de resina (*resin/bile soaps*).

Raúl Gámiz Rivas. Titulado Superior en Conservación y Restauración de Bienes Culturales en la especialidad de Pintura por la ESCRBCC. raulgamizrestaurador@gmail.com

Palabras Clave: limpieza de policromía, *solvent gel*, emulsión grasa, jabón de resina, barniz..

Fecha de recepción: 24-10-2014

**INTRODUCCIÓN**

Uno de los dilemas más habituales, a los que se enfrenta el conservador-restaurador de obras pictóricas en la actualidad, es la decisión de conservar o no una capa de barniz degradada u oxidada cuando ésta altera la lectura o el cromatismo original de la obra o representa un factor de alteración real sobre los estratos inferiores. Cuando, finalmente, se decide eliminar o reducir parcialmente esta capa de barniz, el restaurador hoy día dispone de múltiples posibilidades y alternativas a la hora de intervenir y deberá escoger la manera o el sistema que mejor se adapte a la propia naturaleza de la pieza, es decir, según el tipo de barniz y los materiales constituyentes de los estratos pictóricos subyacentes. Es de vital importancia conocer dichas naturalezas, ya que de ello dependerá la eficacia del sistema aplicado, si no deseamos dañar la capa pictórica o de preparación.

Dicha cuestión ha sido ampliamente debatida desde diferen-

tes ámbitos y por diversos profesionales a lo largo de estos últimos 20-30 años. Los principales impulsores y críticos de estos métodos han sido Richard Feller, Richard Wolbers y Paolo Cremonesi, así como diversos investigadores como Nathan Stolow, Aviva Burnstock, Richard White, José Manuel Barros García, David Erhardt, Judith Bischoff, M^o Luisa Gómez, Alan Phenix o Lilian Masschelein-Kleiner.

El objetivo del presente estudio ha consistido en englobar y desarrollar los conceptos básicos teórico-prácticos de diferentes metodologías para la eliminación de capas de barniz de resina natural, con el fin de esclarecer y unificar las metodologías ya existentes y dilucidar su relativa eficacia, conveniencias e inconveniencias. Para ello, se seleccionaron cuatro sistemas diferenciados entre sí que abarcan un amplio espectro de los tratamientos de limpieza aplicados en los últimos veinte años: el test de disolventes propuesto por Paolo Cremonesi, los *solvent gels* desarrollados por Richard Wolbers, las emulsiones grasas y los *resin/bile soaps*, quedando pendiente para próximos estudios nuevas metodologías como los sistemas acuosos propuestos por Paolo Cremonesi.¹ Los sistemas estudiados en este artículo fueron aplicados sobre cinco tipos de barnices de origen natural, preparados para la ocasión: dammar, almáciga, sandárica, goma laca y barniz al aceite. Una vez propuestos los protocolos adecuados para la preparación y aplicación de los productos de limpieza, se realizaron los test sobre los diferentes barnices.

Se han estudiado sus resultados mediante la observación organoléptica y fotográfica con luz de tungsteno y luz ultravioleta (300-200 nm), con objetivos macro y microscopio digital PCE-MM200 UV (365 nm), que nos permitió localizar los restos del barniz mediante su característica fluorescencia y, así, dilucidar su eficacia.

PREPARACIÓN DE LA PRÁCTICA

Los barnices,² se aplicaron sobre un lienzo preparado al óleo en segmentos rectangulares de 19x16 cm. El barniz al aceite se rebajó añadiendo 15 ml de esencia de trementina para reducir su viscosidad y facilitar su aplicación; el resto de barnices fueron aplicados directamente de la preparación. Se aplicaron dos capas de cada barniz, con un intervalo de secado de 30 minutos. **1** [pág. 150], **2** [pág. 150] y **3** [pág. 150]

Se aceleró el secado y el envejecimiento de los barnices mediante su exposición a 130 horas de luz artificial, con

¹ Paolo Cremonesi ha desarrollado a lo largo de la última década un sistema de limpieza superficial de base acuosa con soluciones tampón que tiene como principal objetivo no dejar restos o residuos de los propios productos de limpieza sobre las obras pictóricas tras su aplicación que pudieran degradar los estratos pictóricos a medio-largo plazo. Algunas de sus publicaciones más destacadas en este ámbito son: CREMONESI, P. *L'uso di tensioattivi e chelanti nella pulitura di opere policrome*. Padua: Il Prato, 2001; CREMONESI, P. *L'uso degli enzimi della pulitura di opere policrome*. Padua: Il Prato, 2002 y CREMONESI, P. *L'ambiente acquoso per la pulitura di opere policrome*. Padua: Il Prato, 2011.

² Los barnices fueron preparados especialmente para la realización de este estudio en base a las recetas de MAYER, R. *Materiales y técnicas del arte*. Madrid: Hermann Blume, 1985, p. 233-251 y de DOERNER, M. *Los materiales de pinturas y su empleo en el arte*. Barcelona: Editorial Reverte, S.A, 1991, p. 73-79.


una bombilla Philips 57265F/28 MLU 300W, con un rango estimado entre 350 a 1200 nm, durante un período de dos semanas, con una equivalencia estimada de seis meses de luz solar.³ Tras el período de exposición no se apreciaron degradaciones significativas de color ni de textura.

TEST DE DISOLVENTES DE PAOLO CREMONESI Y SOLVENTES DIPOLARES APRÓTICOS (DMSO)

Los solventes orgánicos son todavía la alternativa más directa y habitual por la sencillez de preparación, la facilidad de aplicación y la inmediatez visual a la hora de valorar los resultados. Pero no se debe olvidar que representan un peligro real para los estratos pictóricos, por su directa penetración sobre el cuerpo poroso y su alto poder solvente, pudiendo acarrear grandes daños tanto a la capa pictórica como a la preparación (lixiviación).

Los parámetros de solubilidad nos ayudan a calibrar qué polaridad nos interesa aplicar sobre la obra, debiendo conocer antes los parámetros de solubilidad de los materiales de la obra, con tal de cumplir la máxima: "similar disuelve a similar". El test desarrollado por Paolo Cremonesi, mediante etanol, acetona y ligroína, es el que mejor sistematiza los parámetros de solubilidad y las fuerzas que interactúan entre los enlaces entre moléculas (fuerzas dipolo-dipolo; fuerzas de Van der Waals y puentes de hidrógeno).⁴

Como alternativa, encontramos los solventes dipolares apróticos, que no sólo actúan como solventes (mediante acción física, rompiendo los enlaces intermoleculares, primero por hinchazón y después con disolución del barniz) sino que también ejercen acción química, por la ionización y disociación de los iones del material a eliminar. Entre ellos, el menos tóxico es el dimetilsulfóxido (DMSO),⁵ el cual debe ser aplicado con cuidado, ya que presenta una gran poder de penetración y decapante.

En la práctica se ha aplicado el test desarrollado por Paolo Cremonesi, que consta de tres series. La primera serie, de ligroína y acetona (**LA**), consta de nueve mezclas que, progresivamente, van del 100% de ligroína hasta el 100% de acetona. La segunda serie, de ligroína y etanol (**LE**), dispone igualmente de nueve mezclas progresivas hasta el etanol al 100%. La tercera serie, acetona y etanol (**AE**), consta de tres mezclas entre éstos componentes en distinta proporción (25:75, 50:50 y 75:25). ³ [pág. 150] 

Sistema de aplicación: mediante hisopo de algodón y frotado en círculos durante 15 s sobre casillas de 2x2 cm. ⁴ [pág. 151] Asimismo, el **DMSO** se diluyó al 10% en etilacetato para rebajar su poder decapante. Fue aplicado durante 10 s.

- Resultados y discusión

La aplicación de los solventes líquidos mediante hisopos reduce parcialmente la penetración del mismo por las grietas y los poros de la capa de barniz, pero no lo impide totalmente. Parte del solvente se evapora y parte actúa en la disolución de la capa de barniz. Finalmente, existe una parte que penetra por el cuerpo poroso, alcanzando los estratos pictóricos subyacentes, que puede degradar gracias a su poder de disolución. La lixiviación⁶ desemboca en la pérdida de productos de oxidación del aglutinante oleoso que, al fragmentarse y evaporarse junto con el solvente, provoca que la capa pictórica se adelgace y debilite. ⁵ [pág. 151] Sin embargo, en la práctica no se pudieron constatar tales efectos al reducir el tiempo de aplicación del solvente a 10-15 s.

Tras la aplicación se apreció una reducción homogénea de la capa de barniz y una ligera erosión de la superficie en los perímetros de las casillas a causa del frotamiento físico del hisopo. ⁶ [pág. 151] y ⁷ [pág. 151] En los barnices terpénicos, la serie **LE** ofreció mejor resultado que la **LA**, debido posiblemente al moderado tiempo de evaporación de la ligroína y el etanol, que permiten mezclas de mayor tiempo de acción, pudiendo hinchar, ablandar y disolver el barniz. Sin embargo, la serie **LA** reduce el tiempo de acción, debido al carácter volátil de la acetona. Es posible que el rango fh (puentes de hidrógeno) que en la serie **LE** llega hasta 46 (27 en **LA**) influya en el resultado.

Se apreció mayor efectividad al aumentar la polaridad en las series (al ir aumentando las proporciones de acetona y etanol). Las mezclas más efectivas se encontraron entre **LA5-9** y **LE4-9**. En el dammar y la almáciga se obtuvieron resultados parejos, debido a su similitud estructural. Las mezclas de fd 60-56 (dipolo-dipolo), ligeramente polares (**LE6** y **7**, **LA7**) ofrecieron los mejores resultados.

En la sandáraca se observó un ligero descenso en la eficacia de las series, donde funcionaron mejor con valores fd más apolares (73-67) como la **LE4**, deduciéndose que el barniz es más apolar que los triterpénicos dammar y almáciga. ⁸ [pág. 152]

La goma laca se mostró insoluble en todas las series. Su estructura diferenciada de resina de origen animal podría explicarlo. En contra de los parámetros estándar, la goma laca fue insoluble en las series **LE** y **AE** que contienen etanol.

El barniz al aceite presentó resultados similares a los barnices triterpénicos, pero solubilizó de forma irregular rompiéndose en fragmentos más grandes, seguramente por su contenido oleoso y por presentar una película de mayor grosor.

El **DMSO** actuó como decapante, ofreciendo grandes resultados en todos los barnices excepto en la goma laca. Su efectividad se explica por su lenta evaporación y su gran poder de penetración. Además, tiene la capacidad de romper no sólo los enlaces intramoleculares, como el resto de solventes, sino que también ejerce acción química, rompiendo los enlaces intramoleculares. ⁹ [pág. 152] y ¹⁰ [pág. 152]

Test de la gota bajo microscopio digital: se aplicó una gota de varios solventes sobre los cinco barnices, con el objetivo de observar los posibles cambios bajo luz UV con un microscopio digital. ¹¹ [pág. 152] y ¹² [pág. 152]

Los resultados mostraron diferencias sustanciales con el test de disolventes de Paolo Cremonesi. Todos los solventes demostraron un alto poder de solubilidad de los barnices, debido a su modo de aplicación. Mientras el test de Paolo Cremonesi se aplica con hisopo y frotamiento de la superficie, depositando así cantidades inferiores de solvente, el test de la gota aplica directamente una cantidad superior de solvente, aumentando la presión y tensión superficial, así como la penetración y el tiempo de acción. La acetona se mostró eficaz para disolver todos los barnices, pero no totalmente, debido a su carácter volátil que reduce su tiempo de aplicación a 20s. El etanol mostró mayor velocidad de disolución, evaporando y penetrando más lentamente. ¹³ [pág. 153] La ligroína ofreció prestaciones inferiores, pero con poder suficiente para rebajar ligeramente los barnices. Al mezclar solventes mejoramos sus

³ Equivalencias extraídas del artículo de MICHALSKI, S. Luz visible, radiación ultravioleta e infrarroja. [En línea] Canadá: Canadian Conservation Institute, 2009 <http://v2012.cultura.gov.ar/archivos/programas_docs/luz_visible_y_radiacion.pdf.> [Consulta: 9 marzo 2014].

⁴ El test desarrollado por Paolo Cremonesi es una evolución del propuesto por Richard Feller, utilizando solventes menos tóxicos, en FELLER, R. *On picture varnishes and their solvents*. Ohio: Intermuseum Conservation Association, 1959 y revisado en 1985 para la *National Gallery of Art de Washington*.

⁵ El DMSO son las siglas del solvente dipolar aprótico dimetilsulfóxido.

⁶ Modelos de lixiviación extraídos de STOLOW, N. "Solvent action". En: *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*. Padua: Il Prato, 2000, p. 56-57.

prestaciones. La mezcla LA5 actuó más rápidamente que la acetona al 100% y la ligroína al 100%. La LE5 actuó más eficazmente que la ligroína al 100% pero en menos tiempo que el etanol al 100%.

SOLVENT GELS DESARROLLADOS POR RICHARD WOLBERS

Con el fin de solucionar los problemas derivados de la aplicación directa de solventes sobre los estratos pictóricos, su penetración y posible lixiviación, en los años 80 del siglo XX Richard Wolbers diseñó un sistema gelificado (*solvent gels*), con el cual los solventes se mezclaban con un espesante (Carbopol® + Ethomeen®) para aumentar su viscosidad, reducir su penetración y ralentizar su evaporación. Dicho sistema permitía aumentar el tiempo de actuación sobre la superficie más externa del material y reducir gradual y estratificadamente las capas que se deseaban eliminar sin entrañar riesgos sobre las capas subyacentes.

El mayor inconveniente de los *solvent gels* han sido los residuos que permanecen después de su aplicación. Se han efectuado numerosos ensayos para evaluar el riesgo real que estos residuos entrañan a la capa pictórica, calificando como peligrosos los restos de Carbopol® (ácido poliacrílico) y de Ethomeen® (amina etoxilada básica), elementos que interactúan para conseguir la sustancia gelificante, mediante una reacción de neutralización ácido-base y la creación de una sal. Es de vital importancia el aclarado de los restos de gel con el fin de evitar daños de la obra en el futuro.⁷ ¹⁴ [pág. 153]

Protocolo de preparación de los solvent gels: se calculó el parámetro de solubilidad de cada solvente para conocer su polaridad. A parte, se mezcló Carbopol® y Ethomeen® (C12 si los solventes son apolares y C25 si son polares) en un recipiente de vidrio anhidro. Tras mezclar los solventes con el Carbopol® y el Ethomeen® se fue añadiendo agua desionizada gota a gota, manteniendo agitación constante, hasta obtener la gelificación. Finalmente, se controló que el pH fuera neutro en todos los geles antes de su aplicación.¹⁵ [pág. 154] y ¹⁶ [pág. 154] Asimismo, el DMSO diluido al 10% en etilacetato fue gelificado con Klucel® G (hidroxipropil celulosa).

Protocolo de aplicación: se marcaron cuatro casillas de 2x4 cm en cada barniz, donde se aplicaron los *solvent gels* mediante pincel. Cada casilla se subdividió en tres segmentos. En cada segmento se aplicó el mismo *solvent gel* pero un tiempo diferente: 45 s, 1 min 30 s y 3 min.

Protocolo de aclarado: los restos se retiraron con hisopos de algodón en seco y después se realizó un aclarado con un solvente de polaridad similar a la del gel (acetona para SG1 y SG3, white spirit para SG2 e isopropanol para SG4).

- Resultados y discusión

Para gelificar un solvente es necesaria la adición de un espesante. Para ello utilizamos el Carbopol® (un ácido poliacrílico) y una base. La base reacciona con el ácido poliacrílico uniéndose químicamente en forma de sal a la molécula del ácido. La base utilizada es una amina polietoxilada, Ethomeen®, disponible en la gama C12 y C25. El Ethomeen® C12 es específico para solventes apolares de carácter lipófilo como hidrocarburos alifáticos (esencia de petróleo) e hidrocarburos aromáticos (tolueno o xileno), ya que es soluble en ellos. El Ethomeen® C25 es soluble en solventes polares de carácter hidrófilo como alcoholes o cetonas. Los ésteres, como el etilacetato o butilacetato, son difíciles de adensar, teniendo una polaridad en la

frontera entre los dos tipos de Ethomeen® y, por ello, es necesario añadir ambos a partes iguales o utilizar otros espesantes como Klucel® G. Si gelificamos una mezcla de solventes, debemos primero calcular los parámetros de solubilidad de la mezcla para poder estimar la gama a añadir (C12 o C25).

En este caso, al utilizar el Ethomeen® como neutralizante del Carbopol® se obtuvo una nueva propiedad: el complejo ácido poliacrílico/base, que tiene propiedades tenso-activas, es decir, emulsionantes y detergentes. El grupo carboxílico (-COOH), ácido, presente cada dos átomos de carbono en el Carbopol®, puede ser salificado por la acción de la base Ethomeen®, produciendo un anión carboxilato (-COO⁻). Cuando esto sucede, las cargas electronegativas se repelen entre sí, de manera que las fuerzas repulsivas tienden a alejarse y la molécula se extiende, otorgando así gran viscosidad al solvente.¹⁷ [pág. 154]

En la práctica se pudo observar cómo un solvente gelificado pudo actuar durante más tiempo y más en superficie que un solvente líquido, reduciendo su penetración sin dañar la capa pictórica y evitando en gran medida los riesgos de lixiviación.

Se pudo ver que, si bien el SG1 tenía una polaridad media-alta (fd47, fp32, fh24) que coincide con los parámetros de solubilidad de las resinas envejecidas, dio buenos resultados con los barnices jóvenes de dammar y de almáciga, aunque redujo su efectividad en la sandraca, coincidiendo con los resultados del test de Paolo Cremonesi. El gel redujo la velocidad de evaporación de la acetona y permitió tiempos de acción más amplios, reduciendo la penetración y actuando en superficie sin dañar la capa pictórica.¹⁸ [pág. 155]

Se obtuvieron buenos resultados a partir de 45 s y sin diferencias al llegar a 3 min. Se produjeron resultados similares al test de Cremonesi con el barniz al aceite, rompiéndolo de manera fragmentaria. Coincidiendo con dicho test, la goma laca permaneció insoluble hasta los 3 min, momento en el que se obtuvieron resultados moderados.

Se apreció cierta acumulación en forma de aureola en los extremos de las casillas que podría corresponder a restos de barniz parcialmente solubilizado y no retirado o aclarado incorrectamente. Es posible, a falta de técnicas instrumentales que lo demuestren, que puedan ser residuos del gel (Carbopol® o Ethomeen®), ya que su fluorescencia es más intensa. Esto podría demostrar la posibilidad real de la permanencia de **residuos** del gel después de un aclarado del mismo.⁸ Dichos residuos pueden continuar actuando, pudiendo alterar materiales que no deseamos que se vean afectados. Es necesario, para que el aclarado sea eficaz, que el solvente utilizado pueda realmente disolver el gel aplicado y, por ello, lo más sencillo es utilizar el mismo solvente que contiene el gel o un solvente de polaridad similar pero de menor polaridad y penetración.¹⁹ [pág. 155] y ²⁰ [pág. 155]

El SG2, más apolar (fd82, fp6, fh12) ofreció mejores resultados en los barnices terpénicos, lo que reafirmó que los barnices jóvenes son más apolares debido a su menor índice de degradación y, por lo tanto, con un contenido menor de productos de oxidación. Se mostró moderadamente eficaz con la goma laca, a la que diluyó a partir del 1 min 30 s. Mostró también resultados óptimos con el barniz al aceite, ya que sus parámetros de solubilidad coinciden con los de los aceites (aceite de linaza fd 50-90).²¹ [pág. 156]

⁷ Se han efectuado numerosos estudios sobre la permanencia de residuos de gel, entre los que destacan: 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), nº 1, p. 3-27; TULIK, D., DORGE, V., KHANJIAN, H., KHANDEKAR, N., TAGLE, A., MILLER, D., WOLBERS, R. y CARLSON, J. "Surface cleaning. Quantitative study of gel residue on cleaned paint surfaces". En: *Tradition and innovation: advances in conservation: contributions to the Melbourne Congress, Melbourne: 2000*. p. 188-194; y BURNSTOCK, A., KIELISCH, T. "A study of the clearance of solvent gels used for varnish removal of painting". En *COM Committee for Conservation, 11th Triennial Meeting in Edinburgh (Scotland): 1-6 September 1996*. Londres: James & James, 1996, p. 253-262.

⁸ WOLBERS, R. *Cleaning painted surfaces. Aqueous methods*. Londres: Archetype Publications Ltd., 2000; para aclarar propone utilizar isopropanol y esencia de petróleo (1:1) (f_d 64). Si es muy polar usar acetona-esencia de petróleo (1:1) (f_d 68.5) o acetona-esencia de petróleo (1:9) (f_d 87.7), mezclas compatibles con el gel aplicado y que mantienen una polaridad media. El sistema pretende actuar muy levemente sobre la capa pictórica o sobre el barniz, los cuales pueden ser sensibles a solventes más polares, al mismo tiempo que se aumenta la velocidad de evaporación de la esencia de petróleo con solventes más volátiles que reduzcan su penetración.

El **SG3** (fd47, fp28, fh25), similar al **SG1** pero con la adición de alcohol bencílico (receta específica diseñada por Richard Wolbers para barnices envejecidos), no ofreció diferencias significativas con respecto al **SG1**. Esto de nuevo reafirmó la apolaridad de los barnices testados. La única excepción se dio con el barniz al aceite, donde sí actuó mejor. Al igual que con el test de Paolo Cremonesi, se obtuvo un resultado negativo sobre la goma laca. Dicha contradicción con los parámetros estándar en la disolución de la goma laca sólo puede ser atribuible a un error de aplicación.

El **SG4** de etanol (fd36, fp18, fh46) mejoró ligeramente los resultados del **SG1** y **SG3**, acercándose al **SG2**, quizás por su valor fp reducido (fp18), mostrándose igualmente ineficaz con la goma laca. El **gel de DMSO** ofreció el mismo resultado que el del solvente líquido en todos los barnices, actuando de forma excelente en los barnices terpénicos y al aceite, y de forma muy deficiente en la goma laca, sin observar daños en la capa pictórica.

Test de opacidad, viscosidad y humectación de los geles: se aplicó una gota de cada gel sobre una baldosa blanca milimetrada para estudiar su rigidez, su expansión sobre la superficie, su forma, transparencia, opacidad, color y textura. Los **SG1**, **SG3** y **SG4** con solventes polares tienen características similares. Todos son transparentes, muy viscosos, gelatinosos y rígidos gracias al Carbopol®, que muestra mayor poder adensante que otros espesantes como Klucel® G. El color de los geles parece estar relacionado con el tipo de Ethomeen® añadido. Los geles con C25 como los **SG1** y **SG3** tienen un color ligeramente amarillento y el gel con C12 como el **SG4** es incoloro. Todos los geles tienen textura una homogénea, con burbujas de aire en su interior debido a la agitación necesaria durante su preparación. Presentan gran rigidez, apenas se expanden sobre la superficie y tienen poco poder de humectación, con un ángulo de contacto amplio, lo que les confiere una forma amorfa. El **SG2**, debido al solvente apolar y a las gotas de agua, tiene aspecto de emulsión, es opaco, de tono blanquecino y frío, presentando parecida viscosidad y poca fluidez que el resto de geles. Su textura es homogénea pero con algunos grumos. Se aprecia una ligera separación de fases en el perímetro y una ligera expansión en superficie, con ángulo de contacto medio, sin formar gota. El **gel DMSO**, gelificado con Klucel® G, proporciona menor rigidez que el gelificado con Carbopol®. Es translúcido e incoloro, viscoso y medianamente fluido, de textura homogénea y grumosa con burbujas en su interior. Posee una moderada expansión en superficie, con un ángulo de contacto medio-bajo que le otorga forma de gota. ²² [pág. 156] y ²³ [pág. 156]

EMULSIONES GRASAS

Aunque no son un sistema específicamente diseñado para la eliminación de barnices, las emulsiones grasas han dado, en ocasiones, buenos resultados según el tipo de barniz a eliminar. Las emulsiones se preparan con ayuda de un tensoactivo no iónico, uniendo las moléculas de dos líquidos inmiscibles como el agua y los solventes apolares. Las dos fases (magra y grasa) unidas en emulsión, aportan ventajas que ambos líquidos por sí solos no ofrecen, por una parte, acción física del solvente y, por otra, acción química del agua (variando su pH). Esta dualidad, además, nos permite aplicar agua sobre una superficie sensible al agua, o un solvente apolar a una zona sensible a los solventes, dentro de un margen de seguridad para la obra.⁹

Las emulsiones necesitan una preparación compleja y lenta. Es necesario calcular la cantidad de tensoactivo necesario a

partir de la concentración micelar crítica (CMC) para crear las micelas que nos ayuden a unificar ambas fases, así como calcular el equilibrio hidrófilo-lipófilo (HLB) con el fin de decidir qué deseamos obtener, si una emulsión de agua en aceite o un agente humectante o una emulsión de aceite en agua o un detergente y solubilizante.¹⁰

La gran ventaja que poseen las emulsiones con respecto a los geles es la posibilidad de variar el valor del pH a ácido, neutro o básico, introduciendo reactivos ácidos o básicos como el ácido acético o la trietanolamina. ²⁴ [pág. 157]

Protocolo de preparación de las emulsiones

- **Emulsión grasa neutra (E1):** se disolvió el tensoactivo Brij® 35 (dispensado en perlas sólidas) al baño maría en agua destilada y se introdujo el segundo tensoactivo, Tween® 20. Tras mezclarlos se dejaron enfriar y, a temperatura ambiente, se añadió el solvente apolar poco a poco y en constante agitación (30 min. aprox), hasta obtener una consistencia emulsionada, densa y de tonalidad blanquecina. Finalmente, se controló que el pH fuese lo más neutro posible (6,5). Si se detiene la agitación antes de obtener la emulsión, las fases pueden separarse a los pocos minutos. ²⁵ [pág. 157], ²⁶ [pág. 157] y ²⁷ [pág. 157]

- **Emulsión grasa básica (E2):** antes de poder mezclar el agua con el tensoactivo, es necesario que ésta sea tamponada para obtener un pH básico; por eso se tamponó con el reactivo alcalino trietanolamina, llevándola de un pH de 6,5 a 8,5. El tensoactivo Triton® X-100 se mezcló con xileno y luego se mezcló con la solución tamponada, poco a poco y en constante agitación hasta obtener la consistencia emulsionada. Finalmente, se controló que el pH fuera de 8,5 (nunca debe ser superior, ya que podría hidrolizar los aglutinantes oleosos de la capa pictórica o los pigmentos a base de cobre).

- **Emulsión grasa ácida (E3):** al igual que el caso anterior, se tamponó el agua, esta vez con el reactivo ácido acético al 50%, llevándola de un pH de 6,5 a uno de 5. El tensoactivo Tween® 20 se mezcló con white spirit, poco a poco, y después con la solución tamponada. Finalmente, se controló que el pH fuera de 5 (nunca debe ser inferior, ya que podría disgregar la cola animal constituyente de la capa de preparación si ésta penetrara por las fisuras de los estratos pictóricos).

- **Pappina fiorentina (E4):** se fundió cera de abejas decorada en polvo (vehículo para el reactivo y el solvente) al baño maría en agua destilada. Aparte, se obtuvo estearato amónico diluyendo ácido esteárico y amoniaco al 20% (reacción de saponificación de hidrólisis alcalina de un éster, la cera).



Ácido esteárico + Hidróxido de amonio \rightarrow Estearato de amonio + Agua

El estearato de amonio se mezcló con la cera fundida, a temperatura ambiente, removiendo intensamente hasta que se enfrió. Se obtuvo una mezcla densa, compacta y de tonalidad ocre amarillenta. Finalmente, se vertió white spirit a la mezcla (es posible añadir tanto solventes apolares como polares, pero nunca más de un 20% del peso). Se controló el pH, mostrándose altamente alcalino: 9,5. ²⁸ [pág. 158]

Protocolo de aplicación: se aplicaron sobre cuatro casillas de 1,5x4 cm, mediante un pincel, excepto la *pappina*


⁹ WOLBERS, R. *Cleaning painted surfaces. Aqueous methods...*, p. 85-109.

¹⁰ CREMONESI, P. *L'uso di tensioattivi e chelanti...*, p. 7-21 y p. 41-53.

fiorentina, aplicada con espátula. Cada casilla se subdividió en cuatro segmentos y en cada uno se aplicó la misma emulsión, en cuatro tiempos diferentes: 5 min, 10 min, 15 min y 20 min. ²⁹ [pág. 158]

Protocolo de aclarado: los restos se retiraron con un hisopo de algodón en seco y después se aclararon con un solvente de polaridad similar a la de la emulsión, en este caso, white spirit. Para la *pappina fiorentina*, se retiraron los restos con espátula, después con un hisopo seco y, finalmente, con white spirit.

- Resultados y discusión

Las **E1**, **E2** y **E3** son emulsiones grasas con mayor proporción de solvente hidrocarburo (fase grasa) que de agua (fase magra). Los tensoactivos ayudaron a englobar las moléculas de agua en el solvente apolar para formar la emulsión. Al contrario que con los tensoactivos iónicos, al utilizar tensoactivos no iónicos, se necesita poca cantidad para formar micelas (CMC baja, no más de 2 ml) y al mismo tiempo no se ioniza la solución y, por tanto, no influye en el pH.¹¹ Estos tensoactivos están formados por una larga cadena hidrocarbonada a la que están unidos, en un extremo, grupos éter débilmente hidrófilos, grupos hidroxilo (OH), grupos carboxílicos, polialcoholes, poliglicoles y polifenoles; son capaces de hacer enlaces por puentes de hidrógeno con el agua y, al ser neutros, se pueden utilizar tanto en ambiente ácido como básico. ³⁰ [pág. 158] y ³¹ [pág. 158] 

El carácter polar o apolar y el pH son las dos propiedades que actuaron significativamente sobre los barnices. Las naturalezas apolares de las emulsiones se pudieron calcular por la proporción solvente hidrocarburo-agua. Las más apolares son la **E1** (fd72, fp10, fh18) y la **E3** (fd65, fp12, fh23). De polaridad media es la **E2** (fd59, fp14, fh27) y la más polar es la **E4** (fd22, fp27, fh51).

Con la emulsión neutra (**E1**) no se obtuvieron buenos resultados y sólo ofreció leves mejoras al aumentar el tiempo de acción, adelgazando ligeramente el barniz. La emulsión actuó mejor sobre los barnices diterpénicos (sandárraca) que sobre los triterpénicos (dammar y almáciga). La sandárraca, según el test de Paolo Cremonesi y el de los *solvent gels* era más apolar, lo que nos indicó que en la **E1** el carácter apolar influyó más que su pH neutro (de escasa efectividad sobre el pH ácido de los barnices). Mostró insolubilidad con la goma laca, ya que ésta es generalmente insoluble en solventes apolares hidrocarburos.

La **E2** actuó extraordinariamente bien sobre todos los barnices terpénicos, gracias a su pH básico de 8,5, que fue capaz de romper los enlaces internos de las moléculas del barniz. En 5 min se eliminó la totalidad del barniz y, al aumentar a 20 min, no se apreciaron daños en la capa pictórica. Con el barniz al aceite fue necesario llegar a los 20 min para hidrolizar los aceites del barniz y romperlo. El pH básico no pareció afectar a la goma laca, de pH 7. ³² [pág. 159]

La **E3**, de pH ácido, ofreció resultados similares a la **E1**. Puesto que la apolaridad de ambas es similar, se puede deducir que su polaridad influyó más que su pH ácido (ineficaz ante los pH ácidos de los barnices).

La *pappina fiorentina* demostró ser ineficaz para eliminar barnices y sólo actuó muy levemente. En cambio, mostró mejoría en el barniz al aceite, quizás porque el pH básico del estearato amónico fue capaz de hidrolizar los acei-

tes de dicho barniz. Su ineficacia con el resto de barnices pudo deberse a su carácter altamente viscoso y rígido, que redujo mucho el contacto del solvente y el estearato amónico sobre la superficie, necesitando mayor tiempo de aplicación para lograr reducir la capa de barniz.

Por otro lado, se apreció un fenómeno de difícil explicación: la formación de aureolas en las casillas donde se aplicaron la **E1** y la **E3**. La zona perimetral se ve más oscura a la luz UV que el centro, más fluorescente, lo que indicaría una reducción mayor en el perímetro que en el centro. Esto podría entenderse como un comportamiento de la tensión superficial de las emulsiones, que podría haber separado parcialmente sus fases (magra y grasa) y que una de éstas, desplazada al perímetro, hubiera actuado mejor sobre el barniz. Dicho efecto no se experimentó en la **E2**, de pH básico. ³³ [pág. 159]

Test de opacidad, viscosidad y humectación de las emulsiones: al igual que con los *solvent gels*, se aplicó una gota de las tres emulsiones grasas, **E1**, **E2** y **E3**, mostrándose ligeramente translúcidas y blanquecinas a causa de la unión hidrocarburo-agua. A diferencia del **SG2** (gel con xileno/emulsión gelificada), tienen baja viscosidad y son fluidas, con buen poder de humectación y un ángulo de contacto bajo (en forma de gota), lo que implica que las emulsiones se expanden sobre mayor superficie pero tengan menor penetración que los geles y, por tanto, puedan aplicarse con tiempos superiores que los *solvent gels*. Presentan en el perímetro una leve separación de fases que podría explicar las aureolas antes mencionadas. ³⁴ [pág. 159]

JABONES DE RESINA (RESIN SOAP Y BILE SOAP)

En busca de un sistema personalizado y exclusivo para la eliminación o reducción de un barniz, Richard Wolbers diseñó a mediados de los años 80 un sistema de limpieza a partir de la presencia de dos ácidos, abiético (ABA) o deoxicólico (DCA), de estructura química similar a las resinas terpénicas que, neutralizados con trietanolamina (TEA), se obtenían jabones emulsionantes ABA-TEA y DCA-TEA. Para que la acción fuera segura se gelificaba el jabón, generalmente con un espesante miscible en agua como la hidroxipropilcelulosa (Klucel® G). El resultado era una sustancia acuosa gelificada a la que se le podían añadir aditivos como un segundo tensoactivo (que ayudara a atrapar las moléculas del barniz disueltas y arrastrarlas y separarlas del sustrato) o un solvente de tipo polar.¹²

La complejidad estructural y el número elevado de ingredientes que poseen los jabones de resina propiciaron varios estudios que pretendieron esclarecer qué componentes eran los más activos en la eficacia de los jabones. Burnstock y White observaron restos fracturados de barniz en la superficie que les llevaron a sugerir que los jabones habían emulsionado el barniz y que, por fractura mecánica, los restos habían sido arrastrados en micelas en el gel.¹³ Burnstock y Learner, en un nuevo ensayo, propusieron que el Triton® X-100 era el responsable del secuestro inicial del barniz por la lixiviación de algunos ácidos resinosos. La utilización del jabón sin el Triton® X-100 reducía la efectividad del mismo drásticamente.¹⁴ Con respecto a la TEA, Dimond y después Erhardt y Bischoff, comprobaron que era el componente más activo en la eliminación de los barnices, de manera muy superior a los ABA y DCA por separado.¹⁵

Al igual que sucede con los *solvent gels*, la mayor controversia residió en la existencia de residuos de los componentes del propio jabón sobre la superficie pictórica,

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

¹² WOLBERS, R. *Cleaning painted surfaces. Aqueous methods...*, p. 9-24 y p. 55-85.

¹³ BURNSTOCK, A., WHITE, R. *The effects of selected solvents and soaps on a simulated canvas painting. In Cleaning, Retouching and Coatings, Preprints of the Contributions to the IIC Congress. Bruselas: IIC 1990*, p. 111-118.

¹⁴ 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), nº 3, p. 165-184.

¹⁵ 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, y DIMOND, M. "Resin soap experiments". *Conservation News*, (1990), nº 41, p. 8-10.

¹⁶ BURNSTOCK, A., WHITE, R. "The effects of selected solvents and soaps on a simulated canvas painting". En *Cleaning, Retouching...*, p. 111-118.

¹⁷ 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. Demostraron que, después de aclarar el jabón de resina, permanecen residuos en superficie mezclados con agua. Al evaporar el agua aumenta la concentración de los componentes no volátiles como la trietanolamina, que por su alta alcalinidad puede lixiviar los óleos. Además, afirman que la TEA es altamente higroscópica, pudiendo absorber humedad alrededor de un 10% de su peso en agua hacia la capa pictórica. En superficie, la TEA oscurece por exposición al aire y a la luz, cambiando el índice de refracción de la obra.

¹⁸ POLKOWNIK, C. *Wolbers' Bile and Resin soaps; Replacing the triethanolamine* [En línea]. École nationale supérieure des arts visuels de La Cambre (Brussels) <https://www.iiconservation.org/system/files/publications/conference_paper/2014/c2014polkownik_.pdf> [Consulta: 9 marzo 2014].

¹⁹ WOLBERS, R. "A radio-isotopic assay for the direct measurement of residual cleaning materials on a paint film". En *Cleaning, Retouching and Coatings, Preprints of the Contributions to the IIC Congress*. Bruselas: IIC, 1990, p. 119-125. Para el aclarado Wolbers avisa que no es conveniente bajar rápidamente de pH, con lo que desaconseja la utilización de agua sola para el aclarado; en cambio, Koller propone un aclarado con agua o solventes polares, afirmando que los apolares no actúan de manera eficaz para ello (KOLLER, J. "Cleaning of a nineteenth-century painting with deoxycholate soap: mechanism and residue studies". En *Cleaning, Retouching and Coatings, Preprints of the Contributions to the Brussels Congress*. Bruselas: IIC, 1990, p. 106-110).

²⁰ VILLARQUIDE JEVENOIS, A. *La pintura sobre tela II. Alteraciones, materiales y tratamientos de restauración*. San Sebastián: Editorial Nerea, 2005, p. 497-500.

²¹ DIMON, M. "Resin soap experiments". *Conservation News...*, p. 8-10.

²² WOLBERS, R. *Cleaning painted surfaces. Aqueous...*

²³ KOLLER, J. "Cleaning of a nineteenth-century painting with deoxycholate soap: mechanism and residue studies". En *Cleaning, Retouching and Coatings, Preprints of the Contributions to the IIC Congress*. Bruselas: IIC, 1990, p. 106-110. Experimentó resultados positivos al eliminar un barniz oleoso con jabón DCA. Sugiere que la efectividad del DCA sobre los aceites es debido a que posee capacidad para formar compuestos de coordinación con ácidos grasos y ácidos dicarboxílicos, insolubles en agua, pudiéndolos transformar en sustancias hidrosolubles cuando el pH es básico.

²⁴ BURNSTOCK, A.; WHITE, R. *The effects of selected solvents and soaps on a simulated canvas painting*. En *Cleaning, Retouching...*, p. 111-118.

después de su aplicación y aclarado, que pudieran dañar, al permanecer todavía activos, los estratos pictóricos. Diferentes estudios han afirmado que restos de Triton® X-100¹⁶ pueden reaccionar formando peróxidos, que pueden iniciar la formación de radicales libres que, a su vez, pueden acelerar la auto-oxidación del óleo o los componentes resinosos del barniz, o la TEA,¹⁷ la cual puede hidrolizar los aceites por su alta alcalinidad, además de oscurecer al oxidarse y cambiar el índice de refracción de la luz. Recientemente, en su tesis de master, Camille Polkownik sugirió la sustitución de la TEA por otros componentes de menor riesgo e igual eficacia como el Tris Base, el Bis Tris, el Ethomeen C25 o el hidróxido potásico.¹⁸ ³⁵ [pág. 160]

Protocolo de preparación

- **Jabón DCA-TEA 1:** se diluyó ácido deoxicólico en agua destilada desionizada y luego se añadió, gota a gota la base débil trietanolamina para formar el jabón DCA-TEA.

Control del pH: 9-10. Para reducir el pH a un rango de seguridad para las obras pictóricas al óleo, se añadió HCl hasta bajarlo a 8,5. Finalmente, se añadió el segundo tensoactivo, Tritón® X-100 (para ayudar a englobar y retirar los fragmentos del barniz después de su aplicación).

- **Jabón DCA-TEA 2:** se preparó del mismo modo que el DCA-TEA 1, pero se gelificó con Klucel® G, idóneo para soluciones acuosas, ya que no altera el pH.

- **Jabón DCA-TEA 3:** DCA-TEA 1 + alcohol bencílico (un 2% del volumen total), receta ideada por Richard Wolbers para barnices envejecidos y oxidados.

- **Jabón DCA-TEA 4:** igual que el DCA-TEA 3 pero gelificado con Klucel® G.

- **Jabón ABA-TEA 1:** misma preparación que el DCA-TEA 1, sustituyendo el ácido deoxicólico por ácido abiético y aumentando la proporción de TEA, de 6 a 10 ml (CMC superior, necesitó mayor cantidad de TEA para crear micelas en el ácido abiético).

- **Jabón ABA-TEA 2:** ABA-TEA 1 gelificado con Klucel® G.

Protocolo de aplicación: sobre tres casillas de 2x4 cm, mediante pincel. Se dividieron las casillas en cinco partes, tal como se indica en las imágenes. ³⁶ [pág. 161] y ³⁷ [pág. 161]

Protocolo de aclarado: 1) Retirado de los restos con hisopo de algodón seco. 2) Lavado con saliva artificial e hisopo de algodón. 3) Lavado con agua destilada y secado. 4) Lavado con white spirit (es necesario aplicar líquidos apolares y polares para eliminar los restos de hidrocarburos y agua).¹⁹

- Resultados y discusión

Los ácidos deoxicólico y abiético fueron escogidos por Richard Wolbers por su similitud con la estructura de los barnices terpénicos, manteniendo la máxima de "similar disuelve a similares". ³⁸ [pág. 161] y ³⁹ [pág. 162]

Para formar un jabón se salificaron ambas moléculas ácidas por reacción con una base, la trietanolamina (que, a diferencia del hidróxido de amonio o el hidróxido de sodio, humecta bien sobre los barnices).²⁰ La correspondiente sal es hidrosoluble y, disociándose en agua, libera un anión con propiedades tensoactivas con una parte lipófila (una larga cadena de hidrocarburos en forma cíclica, con 20 átomos de carbono en el caso del ABA y 24 en el caso del DCA) y una parte hidrófila (el grupo carboxilato). Al salificar el ABA con la TEA se forma la sal trietanolamonio abietato (ABA-TEA).²¹ ⁴⁰ [pág. 162]

Wolbers aconseja añadir TEA en exceso, más de una molécula de TEA por una de ácido, para obtener el pH básico necesario para formar el jabón y que el exceso actúe como tampón, manteniendo estable el pH (sólo es necesario 0,05 M). Además, la base actúa como disolvente orgánico.²²


Los jabones ABA-TEA y DCA-TEA trabajaron en gel de manera estratificada como los solvent gels, pero actuando sólo sobre la capa de barniz más superficial, es decir, la más oxidada o en contacto con el aire. ⁴¹ [pág. 162]

Al igual que con las emulsiones, el pH fue casi más importante que su polaridad. Tanto el **DCA** como el **ABA** eran alcalinos (8,5), dentro del rango de seguridad para los aglutinantes del óleo. En cuanto a la polaridad, el **DCA** era más polar que el **ABA**. Se demostró una notable mejoría en los resultados al aplicar los jabones en gel en vez de líquidos, ya que es un sistema diseñado para actuar en superficie lentamente con tiempos de acción más largos. El **ABA**, por su menor polaridad, ofreció mejores resultados que el **DCA**, más polar, ya que los barnices aplicados eran jóvenes y con tendencia apolar. ⁴² [pág. 162] Pero, en general, ambos actuaron deficientemente en todos los barnices, lo que refuerza la tendencia actual a abandonar el uso de estos productos por su complejo e insatisfactorio resultado para reducir barnices.²³ Dichos resultados, quizás se deban a su insuficiente basicidad (8,5), necesitando valores más altos que pondrían en riesgo la capa pictórica (pigmentos de cobre o los aglutinantes oleosos).²⁴

El **DCA** actuó mejor sobre los barnices triterpénicos (más polares) que en la sandárraca (más apolar) y rebajó considerablemente el barniz al aceite, debido a la hidrolización del aceite por su pH alcalino. Asimismo, coincidiendo con el carácter apolar de los barnices, al añadir alcohol bencílico al **DCA** no se experimentaron cambios significativos, como sucedió con **SG1** y **SG3**.

Del mismo modo, el **ABA** actuó mejor sobre la sandárraca que sobre los triterpénicos, por la ligera apolaridad de ambos.

Test de opacidad, viscosidad y humectación de los jabones DCA y ABA: características similares en ambos

jabones. Son translúcidos, de baja viscosidad (gelificados con Klucel® G, menos rígido que Carbopol®+Ethomeen®), fluidos, de textura homogénea, con gran poder de humectación y expansión en superficie, con un ángulo de contacto muy bajo en forma de gota. La única diferencia es la tonalidad, incolora en el **ABA** y ocre en el **DCA**. 43 [pág. 163] 

CONCLUSIONES

- Hoy día el restaurador dispone de múltiples posibilidades y alternativas para intervenir sobre una capa de barniz y deberá seleccionar el sistema y la metodología que mejor se adapte a la propia naturaleza de la pieza y sus materiales.

- En la práctica hemos constatado que los barnices aplicados presentan mayor solubilidad a medida que las series aumentan su polaridad, pero que los solventes apolares tienen efecto sobre ellos de manera más lenta y gradual. La serie LA parece tener menor efecto que la LE, ya que la acetona evapora rápidamente, mientras que el etanol puede actuar durante más tiempo.

- El test de la gota mostró cómo un solvente, al evaporar más rápido, puede acabar necesitando mayor cantidad del mismo para disolver la capa de barniz y cómo un solvente de volatilidad intermedia puede, generalmente, ofrecer mejores prestaciones. Se pudo apreciar la dificultad de eliminar la goma laca y el barniz al aceite, demasiado duros para el tratamiento con solventes aplicados con hisopos (test de disolventes de Paolo Cremonesi) pero que, al aplicar una gota del mismo solvente, éste consigue disolverlo, si bien a costa de aplicar mayor cantidad de solvente, que puede penetrar en los estratos pictóricos.

- Los sistemas gelificados han demostrado una gran eficacia para reducir o remover barnices de manera segura, aunque representan un sistema lento en el que, al igual que los solventes, se deben calcular primero los parámetros de solubilidad del solvente y de los materiales de la obra para que el gel tenga el efecto deseado.

- Por otro lado, se ha podido constatar la posibilidad de la permanencia de residuos de los propios *solvent gels* después de su aplicación y aclarado que a simple vista no son visibles, pero que se hacen ya patentes a través de la luz UV.

- En la práctica las emulsiones no se mostraron como el mejor sistema para la reducción de barnices pero, al aumentar su pH hacia la alcalinidad, obtuvimos grandes resultados, ya que éstos poseen un pH ligeramente ácido. Trabajar modificando el pH demuestra las grandes posibilidades que otras propuestas puedan ofrecer mediante sistemas acuosos, como los desarrollados por Paolo Cremonesi.

- La *pappina fiorentina* demostró ser poco eficaz en barnices terpénicos pero relativamente útil para barnices al aceite, debido a la alcalinidad del amoníaco, que es capaz de hidrolizar los aceites.

- En la práctica los jabones demostraron no ser tan eficaces como se esperaba, ofreciendo resultados moderados. Algunos estudios certifican su eficacia para la remoción de barnices, pero generalmente con pH superiores a 8,5. En cambio, se pudo apreciar la mayor efectividad del jabón ABA sobre el DCA, por la apolaridad de los barnices.²⁵

- Finalmente, se podría concluir que los sistemas gelificados han demostrado ser los más seguros para la capa pictórica, siendo los *solvent gels* los más eficaces para la eliminación de los barnices de origen natural, aun asumiendo el riesgo de la posible permanencia de residuos sobre la superficie pictórica, que pudieran degradar los estratos después del aclarado. Asimismo, se podría considerar que los solventes son, pese a su elevada penetración y riesgo de lixiviación de la capa pictórica, el sistema más sencillo y práctico por su eficacia y facilidad de uso, siempre y cuando se controlen los parámetros de solubilidad de solventes y materiales de la obra para trabajar en rangos de seguridad. Por otra parte, constatar la desmitificación de los jabones de resina como producto específico para la eliminación de barnices, ya que en la práctica demostraron ser muy poco eficaces y de difícil y costosa preparación, a lo que debe añadirse los altos daños que pudieran provocar ingredientes como el Triton® X100 o la TEA, motivos que reafirman el desuso en que se encuentran estos jabones en la actualidad. Concluir que las emulsiones grasas no son un sistema adecuado para la eliminación de barnices, siendo tal vez más eficaces para otro tipo de limpiezas, como en los dorados. Sólo mostraron eficacia al elevar el pH hacia 8,5, lo que abre las puertas al uso de las sustancias acuosas tampoco como las desarrolladas por Paolo Cremonesi, que no dejan residuos.

²⁵ BURNSTOCK, A., WHITE, R. *The effects of selected solvents and soaps on a simulated canvas painting*. En *Cleaning, Retouching...* Ante la relativa eficacia de los resins soaps de Richard Wolbers y la permanencia de residuos, Burnstock y White diseñaron y propusieron dos fórmulas alternativas basadas en dos ácidos que sustituyeran al ABA y al DCA, los ácidos antraceno-9-carboxílico (A9C) y 9-fluorenona-4-carboxílico (9FOC), que presentaban ventajas con respecto a los anteriores: su estructura química aporta mejor interacción con el material oxidado; los residuos pueden observarse con luz UV; efectivos a partir de pH 7,9; las recetas no incluyen Triton X-100 y aclarado con hidrocarburo aromático tipo xileno, que no deja residuos.

BIBLIOGRAFÍA

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. Valencia: 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), nº 3, p. 44-52.

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

RENÉ 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_ParteI.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. y 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*. Padua: Il Prato (Quaderni Cesmar7, 1), 2004, p. 3-43.

FOTOGRAFÍAS

1 Croquis de la aplicación de los barnices sobre lienzo al óleo sobre tela: 1) dammar, 2) almáciga, 3) sandárac, 4) goma laca, 5) barniz al aceite (Fotografía: Raúl Gámiz Rivas).

2 Aplicación de los barnices mediante brocha plana (Fotografía: Raúl Gámiz Rivas).

3 Barnices aplicados sobre el lienzo visto con luz UV (Fotografía: Raúl Gámiz Rivas).

4 Representación de la franja que abarca el test de disolventes de Paolo Cremonesi en el triángulo de Teas (Imagen: Raúl Gámiz Rivas).

5 Croquis de la aplicación del test de disolventes de Paolo Cremonesi. Series LA, LE y AE (Imagen: Raúl Gámiz Rivas).

6 Acción del solvente orgánico sobre la capa pictórica al óleo (Modelo extraído de CREMONESI, P. *L'uso dei solventi organici nella pulitura di opere policrome*. Padua: Il Prato, 2000).

7 Erosión del barniz dammar en los perímetros de la casilla. Mezcla LA3. Macro con luz UV (Fotografía: Raúl Gámiz Rivas).

8 Capa de barniz dammar no diluido por la LA1. Microscopio digital con luz UV, 60x (Fotografía: Raúl Gámiz Rivas).

9 Mezclas más eficaces sobre barniz dammar (LA7), sobre almáciga (LE8) y sobre sandárac (LE4). Macro con luz UV (Fotografía: Raúl Gámiz Rivas).

10 Efectos del DMSO sobre el barniz dammar (Fotografía: Raúl Gámiz Rivas).

11 Croquis del comportamiento del DMSO. Ionización-disociación (Imagen: Raúl Gámiz Rivas).

12 Test a la gota con microscopio digital con luz UV (Fotografía: Raúl Gámiz Rivas).

13 Tabla de resultados del test de la gota (Imagen: Raúl Gámiz Rivas).

14 Secuencia del comportamiento de una gota de etanol al 100% sobre la goma laca. Microscopio digital con luz UV, 60x (Fotografía: Raúl Gámiz Rivas).

15 Recetas y protocolos de preparación de los solventes (Datos extraídos de WOLBERS, R. *Cleaning painted surfaces. Aqueous methods*. Londres: Archetype Publications Ltd., 2000).

- 16** Ingredientes para un solvent gel: Carbopol® 940, Ethomeen® C25 y/o Ethomeen® C12. SG1 preparado (Fotografía: Raúl Gámiz Rivas).
- 17** Parámetros de solubilidad de los geles. SG1 (fd 47, fp 32 y fh 24), SG2 (fd 82, fp 6 y fh 12), SG3 (fd 47, fp 28 y fh 25) y SG4 (fd 36, fp 18 y fh 46) (Imagen: Raúl Gámiz Rivas).
- 18** Reacción ácido-base (Carbopol®-Ethomeen®) (Modelo extraído de CREMONESI, P. *L'uso di tensioattivi e chelanti nella pulitura di opere policrome*. Padua: Il Prato, 2004).
- 19** Comparativa del comportamiento de los solventes y los solvent gels sobre los sustratos pictóricos y la capa de barniz (Imagen: Raúl Gámiz Rivas).
- 20** Efectos del SG1 sobre el dammar. Aureolas/restos de barniz o gel. Microscopio digital. con luz UV, 60x (Fotografía: Raúl Gámiz Rivas).
- 21** Fluorescencia de una gota de SG1 sobre el barniz y fluorescencia de los residuos de SG1 antes del aclarado. Microscopio digital con luz UV, 60x (Fotografía: Raúl Gámiz Rivas).
- 22** Efectos del SG2 en los barnices dammar, goma laca y barniz al aceite. Macro con luz UV (Fotografía: Raúl Gámiz Rivas).
- 23** Test de opacidad, viscosidad y humectación. SG1 y SG2 (Imagen: Raúl Gámiz Rivas).
- 24** Test de opacidad, viscosidad y humectación. SG4 y gel DMSO (Imagen: Raúl Gámiz Rivas).
- 25** Recetas y protocolos de preparación de las emulsiones (Datos extraídos de CREMONESI, P. *L'uso di tensioattivi e chelanti nella pulitura di opere policrome*. Padua: Il Prato, 2004).
- 26** Tensoactivos para emulsión grasa neutra: Brij®35 en perlas sólidas y Tween® 20 (Fotografía: Raúl Gámiz Rivas).
- 27** Mezcla y agitación de los tensoactivos más agua desionizada y white spirit hasta obtener la consistencia emulsionada (Fotografía: Raúl Gámiz Rivas).
- 28** Posible separación de fases al detener la agitación antes de obtener la consistencia emulsionada (Fotografía: Raúl Gámiz Rivas).
- 29** Aspecto final de la *pappina fiorentina* (Fotografía: Raúl Gámiz Rivas).
- 30** Protocolo de aplicación de las emulsiones grasas sobre el barniz almaciga (Fotografía: Raúl Gámiz Rivas).
- 31** Estructura química de un tensioactivo no iónico (Imagen: CREMONESI, P. *L'uso dei solventi organici nella pulitura di opere policrome*. Padua: Il Prato, 2000, p. 9).
- 32** Secuestro de las moléculas de carácter lipófilo del sustrato por las micelas (Imagen: WOLBERS, R. *Cleaning painted surfaces. Aqueous methods*. Londres: Archetype Publications Ltd., 2000, p. 57).
- 33** Efectos de la E2 sobre los barnices dammar, almaciga y sandáraca. Macro con luz UV (Fotografía: Raúl Gámiz Rivas).
- 34** Aureola provocada por la E1 sobre el dammar, por la E3 sobre la sandáraca y por la E2 sobre el barniz al aceite. Macro con luz UV (Fotografía: Raúl Gámiz Rivas).
- 35** Test de opacidad, viscosidad y humectación de la E1 (Imagen: Raúl Gámiz Rivas).
- 36** Recetas y protocolos de preparación de los jabones de resina (Datos extraídos de WOLBERS, R. *Cleaning painted surfaces. Aqueous methods*. Londres: Archetype Publications Ltd., 2000).
- 37** Protocolo de aplicación de los jabones de resina sobre los barnices (Imagen: Raúl Gámiz Rivas).
- 38** Sistema de aplicación del jabón ABA-TEA en gel y con papel tisú Eltoline® (Fotografía: Raúl Gámiz Rivas).
- 39** Similitud estructural entre ABA y DCA con los ácidos de barnices diterpénicos (abietanos) o triterpénicos (dammaranos) (Imagen: CREMONESI, P. *L'uso dei solventi organici nella pulitura di opere policrome*. Padua: Il Prato, 2000, p. 27).
- 40** Similitud de las moléculas de jabón y de resina (Modelo extraído de WOLBERS, R. *Cleaning painted surfaces. Aqueous methods*. Londres: Archetype Publications Ltd., 2000).
- 41** Reacción ácido-base. Ácido abiético + trietanolamina. Resultado: trietanolamonio abietato (ABA-TEA) (Imagen: CREMONESI, P. *L'uso dei solventi organici nella pulitura di opere policrome*. Padua: Il Prato, 2000, p. 26).
- 42** Modelo de actuación de un jabón de resina sobre los diferentes estratos de una capa de barniz (Imagen: Raúl Gámiz Rivas).
- 43** Efectos de los jabones de resina sobre el barniz al oleo y macro con luz UV (Imagen: Raúl Gámiz Rivas).