C.T.S. ESPAÑA
Productos y Equipos para la Restauración, S.L.
C/. Monturiol, 9 - Pol. Ind. San Marcos
28906 GETAFE (Madrid)
Tel.: +34 91 601 16 40 (4 líneas) - Fax: +34 91 601 03 33
www.ctseurope.com · E-mail: cts.espana@ctseurope.com

CONSOLIDACIÓN
CON "BARIO HIDRATO"
Y "AMONIO FOSFATO DIBÁSICO"

Relación Técnica redactada por Dpto. Técnico Científico: Doc. Leonardo Borgioli.

C.T.S. ESPAÑA
Productos y Equipos para la Restauración, S.L.
C/. Monturiol, 9 - Pol. Ind. San Marcos
28906 GETAFE (Madrid)
Tel.: +34 91 601 16 40 (4 líneas) - Fax: +34 91 601 03 33
www.ctseurope.com · E-mail: cts.espana@ctseurope.com

Sulfatación

Uno de los mayores problemas que nos encontramos en la restauración de frescos es el de la **sulfatación**, o la trasformación de parte del Carbonato de Calcio en Sulfato de Calcio dihidratado o yeso.
Como se sabe, la celda elemental del yeso tiene un volumen aproximadamente del doble que el de la Calcita. Por lo tanto, cuando se produce el cambio Carbonato/Sulfato, se **duplica el volumen del cristal**, lo que ejerce una presión tal que rompe la capa pictórica y da lugar a microelevamientos o "cráteres", con pérdida de color y de la cohesión general del fresco. Este fenómeno es devastador cuando se produce de manera masiva en el interior del mortero que forma la base de un fresco, o peor aún, en la capa pictórica.
Esta transformación también ocurre en piedras a base de carbonato y es en parte responsable de la formación de **costras negras**.
Sobre el origen de esta forma de degradación hemos llegado a determinar que se debe a la presencia en la atmósfera de *Dióxido de Azufre* (SO_2) y *Trióxido de Azufre* (SO_3), que en el agua dan lugar a fenómenos de acidez. El término ***"lluvia ácida"*** fue acuñado por el inglés Robert Angus Smith en su libro *"Air and rain: the beginning of chemical climatology"*: ¡Estamos todavía en 1872! Un estudio completo sobre este fenómeno fue realizado por Svante Oden en 1968.
En el campo de la conservación, no nos preocupa especialmente la "lluvia ácida", sino la **condensación ácida,** que se forma en los meses más húmedos debido al descenso de las temperaturas durante la noche. En estos condensados, o rocío, tenemos una alta concentración de contaminantes, lo que conduce a una disminución significativa del pH.

TRATAMIENTO DE CONSOLIDACIÓN CON EL MÉTODO DE "BARIO HIDRATO"

La puesta a punto del protocolo operativo del ***METODO DEL BARIO HIDRATO*** (**hidróxido de bario**), como sistema **desulfatante**, se desarrolla en el curso de las operaciones de Restauración de los Frescos mojados después de la crecida del Arno en Florencia (4 Noviembre 1966).
Nacido de una intuición del Prof. Ferroni, de la Universidad de los Estudios de Florencia y aplicado en su fase experimental por el restaurador Señor Dino Dini y su equipo, este procedimiento ha dado óptimos resultados, y a continuación ha sido desarrollada la metodología aplicativa.
Desde las primeras intervenciones se mantuvo una documentación precisa, y una reciente intervención de restauración/mantenimiento permitió comprobar, después de 50 años, el excelente estado de conservación.
Algunas de las grandes obras tratadas con el ***BARIO HIDRATO*** a partir de 1967 son la "*Crucifixión"* del Beato Angelico, en la Sala Capitular de San Marco de Florencia, y recientemente el ciclo *"La leyenda de la Vera Cruz"* de Piero della Francesca en San Francesco ad Arezzo y la *"Fachada del Castillo de Parz"* en Austria, casi 900 m^2, ejecutadas principalmente en blanco de cal.
El método se basa en la eliminación del Sulfato de Calcio Bihidrato, y la nueva formación de Carbonato de Calcio, o bien la unión original, con la contemporánea **consolidación** de la matriz constitutiva del fresco, degradada por el fresco, degradada por el fenómeno de la **sulfatación**, a través de la formación del Sulfato de Bario.
La primera reacción es la **solubilización del yeso** con formación de Sulfato de Amonio soluble por añadido de Amonio Carbonato:

(1) $CaSO_4 \cdot 2H_2O + (NH_4)_2CO_3 \Rightarrow CaCO_3 + (NH_4)_2SO_4 + 2H_2O$

Esta reacción deja sin embargo en circulación el soluble Amonio Sulfato, que podría hacer todavía más daño si no lo "bloqueásemos" de cualquier forma.
Precisamente por esto se tiene en la segunda fase del tratamiento el añadido de ***BARIO HIDRATO OCTAHIDRATO***, que reacciona con el Amonio Sulfato formando el **Sulfato de Bario, insoluble.**

(2) $Ba(OH)_2 + (NH_4)_2SO_4 \Rightarrow BaSO_4 + 2\ NH_4OH$

C.T.S. ESPAÑA
Productos y Equipos para la Restauración, S.L.
C/. Monturiol, 9 - Pol. Ind. San Marcos
28906 GETAFE (Madrid)
Tel.: +34 91 601 16 40 (4 líneas) - Fax: +34 91 601 03 33
www.ctseurope.com · E-mail: cts.espana@ctseurope.com

El hidróxido de Amonio que se forma de esta segunda reacción se descompone en NH_3 (Amoniaco) y H_2O (agua), y ambos bajo productos se van, evaporando.

El producto de solubilidad del Sulfato de Bario, o bien una constante determinada por la cantidad de iones de un dato sube en una solución saturada, es muy bajo, $[Ba^{2+}][SO_4^{2-}] = 9{,}9 \cdot 10^{-11}$. Esto significa que el Sulfato de Bario es poco soluble, y por lo tanto los iones Sulfato, en presencia de un exceso de iones Bario, se unirán a estos y precipitarán.
El exceso de ***BARIO HIDRATO*** dentro de la matriz porosa del fresco puede reaccionar con el Anhídrido Carbónico del aire, carbonatándose y "cementando" posteriormente la estructura, como se fuese cal, $Ca(OH)_2$.

(3) $\mathbf{Ba(OH)_2 + CO_2 \Rightarrow BaCO_3 + H_2O}$

PREPARACIÓN

La solución de ***BARIO HIDRATO OCTAHIDRATO*** debe de prepararse eligiendo 30-100 gr. de Ba $(OH)_2 \cdot 8H_2O$ por cada litro de agua desionizada.
Contemporáneamente se prepara la mezcla de agua desionizada (65-70%) y pulpa de celulosa (30-35%), generalmente Pulpa de Papel Arbocel
Los dos productos se mezclan en el momento de la aplicación, y la compresa debe de ser lo bastante fluida, pero sin dar coladura de la solución.
Uno de los puntos críticos de la aplicación del ***BARIO HIDRATO*** es la **precarbonatación**, o bien el fenómeno de reacción entre el ***BARIO HIDRATO*** y el Anhídrido Carbónico del aire (ver reacción 3), antes de la aplicación.
La reacción de **carbonatación** debe producirse dentro del fresco y nunca en superficie.
Para reducir al mínimo el fenómeno del **precarbonatación**, que reduce la eficacia del tratamiento, se han puesto a punto varios sistemas, uno de los cuales, usado en la cantera de San Francesco ad Arezzo, consiste en añadir a la solución de ***BARIO HIDRATO*** al soportante en un contenedor de plástico rígido mantenido bajo vacío. La mezcla preparada en exceso puede ser usada también en los días sucesivos, cosa que no es posible con la preparación tradicional.

PRECONSOLIDACIÓN

La acción **desulfatante-consolidante** del ***BARIO HIDRATO*** puede estar precedida de operaciones de preconsolidación de las áreas de riesgo tales de no poder soportar ninguna intervención de limpieza
Si el fresco ha sido tratado anteriormente con fijaciones vinílicas o acrílicas que deberán eliminarse en la sucesiva fase de limpieza, las inyecciones de los dos productos podrán efectuarse a través de las interrupciones del film pictórico.

METODOLOGIA "A" – Presencia de elevamientos

- Interposición de papel japonés y/o sintético de peso específico y formato idóneo para readhesión in situ de partes micro elevadas (cazoletas), con el uso de esponjas naturales;
- Inyecciones de Amonio Caseinato y Agua de Cal (teniendo cuidado de hacer evaporar la pequeña porcentual del Amoniaco que se forma);
- taponamiento con esponjas naturales y agua desionizada y la sucesiva eliminación del papel japonés, incluso bañada, para evitar tirones;
- compresa, muy sutil, de pasta celulósica Pulpa de Papel Arbocel BC 200 y ***BARIO HIDRATO*** (3-5 gr. sobre 100 cc. de agua desionizada), con tiempo de contacto de aproximadamente 1-2 horas, sin prevenir de todas formas el secamiento del mismo a salvaguardia de eventuales "tirones" de la película pictórica.

C.T.S. ESPAÑA
Productos y Equipos para la Restauración, S.L.
C/. Monturiol, 9 - Pol. Ind. San Marcos
28906 GETAFE (Madrid)
Tel.: +34 91 601 16 40 (4 líneas) - Fax: +34 91 601 03 33
www.ctseurope.com · E-mail: cts.espana@ctseurope.com

METODOLOGIA "B" – Presencia de polvo

- interposición de 2 capas de papel japonés, seguida de una capa con gramaje más pesado;
- aplicación a brocha de ***BARIO HIDRATO*** (3-5 gr. sobre 100 cc. de agua desionizada), repetida varias veces y posterior protección contra una eventual **carbonatación** superficial con la aplicación con brocha de Sepiolita húmeda;
- después de un tiempo de contacto de 30 a 40 minutos, retirar las distintas capas de papel.

APLICACIÓN

En primer lugar se realiza una compresa con Carbonato de Amonio, si este producto no se ha aplicado ya en una fase de limpieza previa; de esta manera, el yeso se transforma en sulfato de amonio (ver reacción (1)).
La solución de ***BARIO HIDRATO*** empastada con la celulosa se aplica interponiendo papel japonés de gramaje adecuado, con tiempos de contacto variables dependiendo también entre zona y zona.
Una correcta aplicación evita la formación de carbonato principalmente en la superficie pictórica, y por tanto la formación de una pátina blanca de difícil eliminación. Precisamente para reducir el fenómeno de **carbonatación** en superficie, alrededor de la compresa debe de ponerse un marco de pulpa de celulosa y agua desionizada únicamente.
Si estos factores están bien regulados, el posible blanqueamiento que puede ocurrir después de una reacción completa solo puede atribuirse a una limpieza insuficiente: de hecho, recuerde que el **HIDRATO DE BARIO** tiene una fuerte acción alcalina, que puede ser responsable de reacciones secundarias con sustancias orgánicas presentes en la pintura.
Debido a la alta alcalinidad, se debe prestar especial atención a los pigmentos a base de cobre (azurita, malaquita,...), que pueden dar reacciones secundarias no deseadas.

LÍMITES DEL MÉTODO

Como todas las técnicas operativas, el método ***BARIO HIDRATO*** no está exento de límites y riesgos, que siempre deben sopesarse antes de la aplicación.

1) En primer lugar, se observa una reducción de la porosidad de la matriz del fresco: esta reducción es mínima y no altera sustancialmente la estructura. En cualquier caso, cualquier otro método basado en resinas orgánicas de cualquier tipo reduce mucho más la porosidad y también implica el riesgo de formación de películas, además de introducir en el sistema sustancias con características químico-físicas completamente extrañas. Además, para los frescos expuestos al exterior, una reducción de la porosidad disminuye la absorción de agua.
2) EL ***BARIO HIDRATO*** no es aplicable en presencia de sales solubles, en particular de nitratos. Este es un límite relativo, ya que una correcta limpieza, a realizar antes de la consolidación conduce a la eliminación de estas sales.
3) EL ***BARIO HIDRATO*** tiene un alto nivel de toxicidad y debe manipularse con cuidado, evitando inhalar los polvos y manipulando con cuidado las soluciones.

TRATAMIENTO DE CONSOLIDACIÓN CON "AMONIO FOSFATO DIBÁSICO = DIAMONIO FOSFATO"

El tratamiento se basa en la formación dentro de los poros de la piedra de una sal de calcio extremadamente insoluble, también inatacable por ácidos y bases, y capaz de reformar los enlaces entre los gránulos de calcita no cohesivos, **hidroxiapatita** (HAP).
Este tratamiento se desarrolló a partir de 2009 gracias a la investigación de George Scherer, de la Universidad de Princeton, Nueva Jersey, EE. UU., A la que siguieron los estudios de Mauro Matteini y Enrico Sassoni.

Para su formación partimos de **fosfato amónico dibásico** (al que llamaremos por simplicidad **DAP, fosfato diamónico**, de fórmula $(NH_4)_2HPO_4$), que en presencia de cationes calcio (Ca^{2+}) da lugar a la formación de hidroxiapatita y otros tipos de fútbol de fosfato.
El calcio que se une al DAP puede estar presente tanto en forma de carbonato como en forma de sulfato (yeso), por lo que este método se puede aplicar **solo en intónacos (donde el aglutinante es cal) o en piedras con matriz de carbonato (calcita), posiblemente sujeto a sulfatación.**

La solubilidad en agua del DAP es muy alta (690 g/l), en comparación con solo 1,5 g/l de hidróxido de calcio y 56 g/l de hidróxido de bario, pero normalmente se trabaja con concentraciones de alrededor de 50-150 g/l (5 - 15%), aplicando la solución en forma de compresa o, en algunos casos, incluso con pincel.

En un ambiente ligeramente alcalino (pH = 8) se forman dos tipos de fosfato cálcico, siguiendo un camino muy complejo, que se puede resumir en estas dos reacciones diferentes:

$$10CaCO_3 + 6(NH_4)_2HPO_4 \rightarrow \underset{\text{Hidroxiapatita}}{Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2} + 12NH_3 + 12CO_2 + 8H_2O$$

Y en menor grado:

$$8CaCO_3 + 6(NH_4)_2HPO_4 \rightarrow \underset{\text{fosfato octacálcico}}{Ca_8(HPO_4)_2(PO_4)_4} + 12NH_3 + 8CO_2 + 8H_2O$$

Sin embargo, el fosfato octacálcico es muy insoluble y contribuye al proceso de consolidación.
El amoníaco, el agua y el dióxido de carbono que se forman a partir de esta reacción desaparecen y se evaporan.
A pH ácido, se forman otros fosfatos de calcio más solubles, pero el ambiente ácido no es de nuestro interés.
Las variaciones cromáticas y la reducción de la permeabilidad resultante del tratamiento son mínimas.

Un punto crítico del DAP es que la reacción tiene lugar con un intercambio iónico, por lo que la superficie de la calcita se "consume" irreversiblemente en la formación de HAP. Para reducir este fenómeno, se puede realizar un tratamiento posterior inmediato con agua de cal o una solución de cloruro de calcio ($CaCl_2$). Estos iones de Ca^{2+} reaccionarán con el DAP, sin consumir la calcita.

Nota_ Aún es temprano para considerar al DAP como un consolidante válido para pinturas murales: los últimos estudios muestran cambios mínimos para algunos pigmentos que contienen $CaCO_3$ como las tierras, y una fuerte variación para el plomo rojo (Pb_3O_4), debido a su transformación irreversible en hidroxiapatita de plomo, marrón. Además, no se puede aplicar sobre pigmentos a base de cobre (azurita, malaquita) ya que el ion amonio aún está presente con el consiguiente riesgo de formación de complejos cúpricos.

APLICACION

El fosfato de diamonio se disuelve en agua en concentraciones que van desde el 5% (consolidación superficial) hasta el 15% o más (consolidación en profundidad) y se aplica con brocha, mediante compresas de pulpa de celulosa o con papel japonés de gramaje adecuado. La aplicación en compresa favorece la penetración y evita la formación de pátinas blancas superficiales. Después de la aplicación con brocha, se recomienda aplicar una película de film transparente para reducir la evaporación hacia la superficie.

Una vez retirada la compresa o el film, se lava con agua desmineralizada y se cepilla para eliminar los residuos superficiales.
La temperatura mínima de aplicación es de 5°C y se obtienen resultados óptimos trabajando a temperatura ambiente.

Los tiempos de contacto de las compresas pueden variar de 24 a 48 horas.
La profundidad de penetración del tratamiento varía considerablemente no solo según el material tratado, sino también según el método de aplicación. Se determinaron penetraciones de hasta 2,5 cm.
El DAP tiene un pH de aproximadamente 8, a diferencia del hidróxido de bario que tiene una fuerte acción alcalina y que puede ser responsable de reacciones secundarias con las sustancias orgánicas aún presentes en la superficie.

Como todas las técnicas operativas, el método DAP no está exento de límites y riesgos, que siempre deben sopesarse antes de la aplicación.

CONCLUSIONES SOBRE LOS DOS MÉTODOS DE CONSOLIDACIÓN

Para ambos métodos conviene recordar que las reacciones descritas tienen lugar en una situación **polifásica**, es decir, en el área de contacto entre un líquido (la solución de hidróxido de bario o fosfato de diamonio) y un sólido (el material pétreo). Por lo tanto, debemos asegurarnos de que la transformación sea lo más cuantitativa posible, para evitar dejar un exceso de reactivo (hidróxido de bario o DAP).
Además, los dos métodos son completamente irreversibles, ya que una vez depositados el sulfato de bario (así como el carbonato de bario que se forma secundariamente) o la hidroxiapatita, estos son completamente insolubles y por tanto imposibles de eliminar.
Sin embargo, cabe señalar que la necesidad de reversibilidad que requieren muchos productos que se colocan en la superficie de una obra de arte (barnices, hidrófugos, pinturas de retoque,...) o interfaces (adhesivos), desaparece cuando hablamos de consolidación. Incluso el silicato de etilo, de aplicación universal para la consolidación de piedras y ladrillos, es completamente irreversible, porque el SiO_2 (sílice), que se forma, es insoluble y no se puede eliminar.
El término de reversibilidad, al entrar en el campo de la consolidación, ha sido sustituido por el concepto de "**reaplicabilidad**", es decir, la posibilidad de volver, en un futuro más o menos próximo, a reaplicar el consolidante habitual o diferente. Desde este punto de vista, los dos métodos analizados dan todas las garantías de no generar problemas para intervenciones posteriores, por lo que da una buena **compatibilidad**.
Finalmente, resumimos las ventajas de estas dos metodologías.

1) **No alterar las propiedades de humectabilidad** de la superficie, cuya hidrofilia permanece idéntica a la del original.
2) **Elevada durabilidad en el tiempo**, dada la estabilidad de los productos formados.
3) **Perfecta compatibilidad con el sustrato**.
4) **Eficacia del tratamiento con el uso de la mínima cantidad de producto.**

También para el método DAP debemos destacar, con respecto al método del bario:
5) **La aplicación es simple**, con menos sensibilidad a la posible presencia de nitratos y un rango más amplio de temperaturas a las que es posible trabajar.
6) **Un nivel de toxicidad casi nulo,** contra el alto riesgo asociado con la absorción cutánea de hidróxido de bario.

C.T.S. ESPAÑA
Productos y Equipos para la Restauración, S.L.
C/. Monturiol, 9 - Pol. Ind. San Marcos
28906 GETAFE (Madrid)
Tel.: +34 91 601 16 40 (4 líneas) - Fax: +34 91 601 03 33
www.ctseurope.com · E-mail: cts.espana@ctseurope.com

Bibliografía:

1. Ferroni E., Malaguzzi Valeri V., Rovida G., *"Experimental study by diffraction of heterogeneous systems as preliminary to te proposal of a technique for te restoration of gypsum polluted murals*" ICOM Conference, Amsterdam, 1969.
2. Ferroni E., Dini D., "*Chemical structural conservation of sulphatized marbles*" International Symposium " The conservation of stone II, Bologna 1981, p.559-566.
3. Matteini M., Giovannoni S., Lazzeri S. "*Aspetti scientifici, tecnici e metodologici del restauro*" Kermes 41, Gennaio-Marzo 2001, Nardini Ed.
4. Hansen E. et al. "*A review of selected inorganic consolidants and protective treatments for porous calcareous materials*" Reviews in Conservation n°4 (2003), 13-25.
5. Sassoni, E., Naudi S., Scherer, G. W., *"Preliminary Results of te Use of Hydroxyapatite as a Consolidant for Carbonate Stones"*, Paper WW4.5, Materials Research Society Symposium WW, Materials Issues in Art and Archaeology IX, November 29 - December 2 2010, Boston, 189-196.
6. Matteini M., Rescic S., Fratini F., Botticelli G.; *"Ammonium Phosphates as consolidating agents for carbonatic stone materials used in architecture and cultural heritage: preliminary research"*, International Journal of Architectural Heritage, 5, 2011, 717–736.

La información contenida en esta hoja se basa en nuestro conocimiento y pruebas de laboratorio realizadas a la fecha de la última versión. El usuario debe asegurar la idoneidad del producto en relación con el uso específico mediante pruebas preliminares, y está obligado a cumplir con las leyes y normativas vigentes en materia de higiene y seguridad.
C.T.S. S.r.l. garantiza la calidad constante del producto pero no se hace responsable de los daños causados por un uso incorrecto del material. Producto destinado únicamente **para uso profesional**. Además, los componentes y el embalaje pueden cambiar en cualquier momento sin obligación de notificar.