PROTECCION Y CONSOLIDACIÓN CON “BARIO HIDRATO” Y “AMONIO OXALATO”

Relación Técnica redactada por ns. Ufficio Tecnico Scientifico Dott. 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

La sulfatación

Uno de los mayores problemas que se encuentran en la Restauración de los Frescos es el del la **sulfatación**, o bien la transformación de parte del Carbonato de Calcio en Sulfato de Calcio Bihidrato o yeso.
Como es conocido la celda elementar del yeso tiene un volumen de aproximadamente el doble del la de la Calcita. Por tanto, cuando sucede el intercambio Carbonato/Sulfato, se tiene un **doblamiento del volumen del cristal**, que ejercita una presión tal que rompe el estrato pictórico y da lugar a micro elevamientos y "cráteres", con pérdida del color y de la cohesión compleja del fresco.
Este fenómeno es devastante cuando sucede de manera masiva dentro de la malta que constituye la base de un fresco, o peor incluso en el estrato pictórico.
Esta transformación sucede también en las piedras a base carbonática, y es en parte responsable de la formación de **costras negras.**
Sobre el origen de esta forma de degradación se ha llegado ya a determinar que es debida a la presencia en la atmósfera de *Anhídrido Sulfuroso* (SO_2) y *Anhídrido Sulfúrico* (SO_3), que en agua dan origen a fenómenos de acidez.
El término ***"lluvia ácida"*** fue acuñado por el inglés Robert Angus Smith en su libre *"Air and rain: the beginning of chemical climatology"*: ¡ Era 1872! Un estudio completo sobre este fenómeno se efectuará después por Svante Oden en 1968.
En el campo de la conservación, no nos preocupan particularmente las "lluvias ácidas", como las **condensaciones ácidas**, que se forman en los meses más húmedos por el descenso de las temperaturas en las horas nocturnas. En estas condensaciones, o rocíos, tenemos una elevada concentración de contaminantes, que lleva a un descenso relevante del pH.

TRATTAMENTO CONSOLIDANTE CON IL METODO DEL "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, Departamento de Química-Física, 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, ha habido una precisa documentación, que permite al visitante más atento verificar el estado óptimo conservativo mantenido, para algunos casos también a distancia de más de 30 años.
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 Croce"* de Piero della Francesca en San Francesco ad Arezzo y la *"Fachada del Castillo de Parz"* en Austria. Esta última intervención se caracteriza por la enorme superficie afectada de las pinturas murales, 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 **solubilizacion del yeso** con formación de Sulfato de Amonio soluble por añadido de Amonio Carbonato:

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

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

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 Abrio, 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) $Ba(OH)_2 + CO_2 \Rightarrow BaCO_3 + H_2O$

PREPARAZIONE

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 deionizada.
Contemporáneamente se prepara la mezcla de agua deionizada (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 **precarbonatacion**, 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 **carbonatacion** 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.
Esta técnica permite una uniforme distribución de la solución en todo el volumen soportante, o bien de la pasta celulósica. Esta técnica permite una uniforme distribución de la solución en todo el volumen del soportante, o de la pasta celulósica. Esto es importante para evitar usar una porcentual en exceso y mal distribuida.

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 sintética de peso específico del papel y formato idóneo para readhesión in situ de partes micro elevadas (cazoletas), a través del 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.

METODOLOGIA "B" – Presencia de polvo

- interposición de 2 estrados de papel japonés;

- interposición de un estrato de papel de peso específico del papel pesado (papel chino);

- redacción a pincel de ***BARIO HIDRATO*** (3-5 gr. sobre 100 cc. de agua desionizada), repetida más veces, y sucesiva protección contra una eventual **carbonatacion** superficial, con redacción a pincel de Sepiolite bañada;

- después de un tiempo de contacto de 30-40 minutos, eliminar varios estratos de papel.

APLICACION

Se efectúa antes una compresa con Amonio Carbonato, si no se ha aplicado ya este producto en una fase de limpieza precedente; de esta manera se tiene la transformación del yeso en Sulfato de Amonio (ver reacción (1)).
La solución de ***BARIO HIDRATO*** empastada con la celulosa se aplica interponiendo papel japonés de idóneo peso específico del papel, con tiempos de contacto variables notablemente, también de zona a zona.

Una correcta aplicación permite evitar la formación de Carbonato en prevalencia sobre la superficie pictórica, y por tanto la formación del Carbonato en prevalencia sobre la superficie pictórica, y por tanto la formación de una pátina blanca de difícil eliminación. Para reducir el fenómeno de **carbonatacion** en superficie, alrededor de la compresa debe de situarse un marco de pulpa de celulosa y solo agua desionizada.
Si se regulan bien estos factores el posible emblanquecimiento que se puede verificar a reacción completa podrá imputarse solo a una insuficiente limpieza: se recuerda de hecho que el ***BARIO HIDRATO*** tiene una fuerte acción alcalina, que puede ser responsable de reacciones secundarias con las sustancias orgánicas todavía presentes en la pintura.
Precisamente por la elevada alcanilidad particular atención se debe prestar a los pigmentos a base de cobre (azzurrite, malachite,…), que pueden dar reacciones secundarias no deseadas.

LIMITES DEL SISTEMA

Como todas las técnicas operativas el método del ***BARIO HIDRATO*** no está ausente de límites y riesgos, que se valoran siempre antes de la aplicación.

1) Se observa sobre todo una reducción de porosidad de la matriz del fresco: tal 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 comporta también el riesgo de filmatación, además a introducir en el sistema sustancias con características químico – físicas del todo extrañas. Además para frescos expuestos al aire libre una reducción de 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, en cuanto una correcta limpieza, a efectuar antes de la consolidación, lleva de todas formas a la eliminación de estas sales.
3) El ***BARIO HIDRATO*** tiene un elevado nivel de toxicidad, y debe de manipularse con atención, bien evitando de inhalar polvos, o bien manipulando con atención las soluciones.

TRATAMIENTO PROTECTOR CON EL MÉTODO DEL "AMONIO OXALATO"

En el variado mundo de las pátinas observables en las obras de arte, los film de **oxalato de calcio** han estado en el centro de numerosos estudios para determinar tanto el mecanismo de formación, como la oportunidad de eliminación, como testimonian bien los dos Simposio Internacionales, celebrados en Milán en 1989 y en1996.
La génesis de esta particular tipología de pátinas puede ponerse en relación con los residuos de viejos tratamientos protectores basados sobre sustancias orgánicas, como aceite de lino mixto a ocre, cola de conejo, caseína.

Partiendo de la consideración que los film de oxalato de calcio no separables, no solo por los disolventes normales, sino tampoco por los ácidos y bases, y que la absorción de agua por parte del substrato se reduce sensiblemente, se ha puesto a punto por investigadores del Taller de las Piedras Duras un método de protección que se basa sobre la formación de un film de oxalato. Debemos por tanto considerar este exalto de neoformación un **protector**, más que un consolidante.

El método se basa sobre dos reacciones, la primera con efecto pasivante y consolidante:

(1) $CaCO_3 + (NH_4)_2C_2O_4 \rightarrow CaC_2O_4 \cdot 2H_2O + 2NH_3 + CO_2$

oxalato de calcio

El amoniaco y el anhídrido carbónico que se forman de esta reacción se van, evaporando.
La segunda reacción, que sucede solo en presencia de sulfatos (yeso), los transforma en sulfato de amonio:

(2) $CaSO_4 \cdot 2H_2O + (NH_4)_2C_2O_4 \rightarrow CaC_2O_4 \cdot 2H_2O + (NH_4)_2SO_4$

oxalato de calcio

que una vez formados deben de ser eliminados o con abundantes lavados, o con una aplicación final de hidróxido de bario, que reacciona con el sulfato de amonio formando el insoluble **sulfato de bario,** según lo que se ha descrito anteriormente (reacción 2 pag.3).

Naturalmente lo que está expuesto arriba vale en presencia de cationes calcio (Ca^{2+}), presentes tanto como carbonatos como sulfatos, y por tanto este método de protección puede ser aplicado **solo sobre revoques y frescos (donde el pegamento es la cal), o sobre piedras a matriz carbónica (calcita).**

APLICACION

El oxalato de amonio se disuelve en agua al 5-6%, y su solución se aplica con compresas de pulpa de celulosa o con papel japonés de idóneo peso específico.
La temperatura mínima de aplicación es de 5°C, y los resultados óptimos se alcanzan trabajando por encima de 10°C.
Los tiempos de contacto pueden variar notablemente, de 6-10 horas por fresco, hasta a 24-36 horas para materiales pétreos.

Debe ser seleccionado un soportante idóneo (pulpa de celulosa, sepiolita, Tecnotiss,…), que favorece la penetración en profundidad del oxalato de amonio, además de determinar con pruebas los tiempos de contacto, en relación a las condiciones ambientales y del sustrato mismo.
Si se regulan bien estos factores se evitará la formación de un pátina blanca de difícil eliminación, que se presentará de todas formas, si la superficie está impregnada de fenómenos de sulfatación.
Aunque no es fácil determinar la profundidad de penetración del tratamiento, parece acertado que no se vaya más de 2 milímetros, con una deposición concentrada principalmente al exterior.

El amonio oxalato presenta un pH de aproximadamente 5-7, al contrario del bario hidróxido que tiene una fuerte acción alcalina, y que puede ser responsable de reacciones secundarias con las sustancias orgánicas todavía presentes sobre la superficie.

Como todas las técnicas operativas el método del oxalato no está exento de límites y riesgos, que van siempre ponderados antes de la aplicación.

- Como por el método del bario se observa una reducción de porosidad, mínima, y que no altera sustancialmente la estructura. Además la reducción de porosidad es inferior a la encontrada usando resinas orgánicas.
- No puede aplicarse sobre pigmentos a base de cobre (azzurrite, malachite), dado que están presente los iones de amonio.

CONCLUSIONES

Para ambos métodos está bien recordar que las reacciones descritas suceden en una situación **polifásica,** es decir en la zona de contacto entre un líquido (la solución de hidróxido de bario o de oxalato de amonio), y un sólido (la matriz de un fresco, o de la piedra). Debemos prestar por tanto atención a que la transformación sea lo más cuantitativa posible, para evitar dejar reagente (hidróxido de bario o oxalato de amonio), en exceso.

Además los dos métodos son del todo irreversibles, porque una vez depositados el sulfato de bario (así como el carbonato de bario que se forma secundariamente), o el oxalato de calcio, estos son del todo insoluble y por tanto imposible de eliminar.
Se observa de todas formas que la exigencia de reversibilidad pedida a muchos productos que se colocan sobre la superficie de una obra de arte (barnices, hidrorepelentes, colores para el retoque,…) o a las interfaz (adhesivos), viene a menos cuando se habla de aplicaciones en la masa del material. También el Silicato de Etile, consolidante ya universalmente aplicado para la consolidación de piedras y ladrillos, es del todo irreversible, porqué la SiO_2 (Silice), que se forma, es insoluble e ineliminable.
EL término de reversibilidad, cuando se entra en el campo de la consolidación, ha sido constituido del concepto de "**reaplicabilidad**", o bien la posibilidad de volver, en un futuro más o menos

vecino, a reaplicar el mismo o un consolidante diferente. Bajo este aspecto los dos métodos en examen dan todas las garantías de no crear problemas a intervenciones sucesivas, por tanto una buena **compatibilidad.**

Analizamos finalmente las ventajas de estas dos metodologías.

1) **Falta de alteración de las propiedades de bañabilidad** superficie, cuya hidrofilia permanece idéntica a la del original.
2) **No se observan variaciones de reflectancia no homogéneas** de un tipo de pigmento a otro, cosa que se verifica siempre después de la aplicación de sustancias poliméricas.
3) **Elevada durabilidad en el tiempo**, dada la estabilidad de los productos formados.
4) **Perfecta compatibilidad con el substrato**.
5) **Eficacia del tratamiento con el aporte de mínimas cantidades de producto.**

Además por el método del oxalato debemos subrayar, respecto al método del bario:
6) **La aplicación simple**, con menor sensibilidad a la eventual presencia de nitratos y mayor rango aplicativo en función de la temperatura.
7) **Un menor nivel de toxicidad.**

En conclusión el método del oxalato está al lado de la del bario, en el tratamiento de frescos y de la piedra sulfatada, con características de mayor protección superficial para el primero, mayor consolidación el segundo.

Bibliografía:

1. Ferroni E., Malaguzzi Valeri V., Rovida G., "Experimental study by diffraction… " ICOM Conference, Amsterdam, 1969.
2. Ferroni E., "Contributi e prospettive della ricerca chimico fisica nel restauro degli affreschi", Atti e Memorie dell'Accademia Petrarca di Lettere, Arti e Scienze di Arezzo, Vol.XL Nuova Serie, 1970-1972, p.169-179.
3. Ferroni E., Dini D., "Chemical structural conservation of sulphatized marbles" International Symposium " The conservation of stone II, Bologna 1981, p.559-566.
4. Matteini M., Giovannoni S., Lazzeri S. "Aspetti scientifici, tecnici e metodologici del restauro" Kermes 41, Gennaio-Marzo 2001, Nardini Ed.
5. Matteini M., Scuto S., "Consolidamento di manufatti lapidei con idrossido di bario", Arkos 1/2001.
6. Camaiti M.; Fommei C.; Giamello M.; Sabatini G.; Scala A.; "Trattamenti di superfici lapidee secondo antiche ricette: primi risultati sulla formazione di oxalato di calcio" *International Symposium II: The Oxalate Films in the Conservation of Works of Art*, Milan, 25-27 March 1996, 287-297.
7. Matteini M., Moles A., Giovannoni S.; "Calcium oxalate as a protective mineral system for wall paintings: methodology and analyses" *The Conservation of Monuments in the Mediterranean Basin: Stone and Monuments, Proceedings of the 3rd International Symposium*, Venice, 22-25 June 1994, 155-162.
8. Matteini M., Moles A, Lanterna G., Nepoti M.R.; "Preliminary monitoring on painted plasters and marble surfaces of a mineral protective treatment based on artificially formed calcium oxalate" *International Symposium II: The Oxalate Films in the Conservation of Works of Art*, Milan, 25-27 March 1996, 425-440.
9. Martìn-Gil J.; Ramos-Sanchez M.C.; Martìn-Gil F.J.; „Ancient pastes for stone protection against environmental agents", Studies in conservation 44 (1999), 58-62.
10. Cariati F.; Rampazzi L.; Toniolo L.; Pozzi A.; "Calcium Oxalate films on stone surfaces: experimental assessmnent of the chemical formation", Studies in conservation 45 (2000), 180-188.
11. 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.

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

La información contenida en esta ficha técnica se basa en nuestro conocimiento y pruebas de laboratorio en la fecha de la última versión. El usuario debe comprobar la idoneidad del producto para cada uso específico de las pruebas preliminares, y deben respetar las leyes y reglamentos vigentes en materia de salud y seguridad.
C.T.S. España S.L garantiza una calidad constante del producto, pero no se hace responsable de los daños causados por un uso incorrecto del material, ya que está diseñado para uso profesional. Además, pueden cambiar en cualquier momento de los componentes y confecciones sin previo aviso alguno.