C.T.S. ESPAÑA
Productos y Equipos para la Restauración
C/ Monturiol, 9 - Pol. Ind. San Marcos
28906 Getafe - Madrid
Tel: +34 91 601 16 40 (4 lineas) / Fax: +34 91 601 03 33

AGENTES COMPLEJANTES

(EDTA – SODIO HEXAMETAFOSFATO – SALES DE ROCHELLE –B.D.G. 86

BENZOTRIAZOL – ACIDO CITRICO)

Relación Técnica redactada por el ns. Resp. Tecnico Scientifico Dott. Leonardo Borgioli

Fecha rev.:15/02/08

C.T.S. ESPAÑA
Productos y Equipos para la Restauración
C/ Monturiol, 9 - Pol. Ind. San Marcos
28906 Getafe - Madrid
Tel: +34 91 601 16 40 (4 lineas) / Fax: +34 91 601 03 33

En las operaciones de limpieza de algunas obras puede ser necesario eliminar las sales metálicas presentes. Generalmente esto sucede en la limpieza de objetos metálicos, donde las sales representan el producto de la corrosión, la intervención es además complicada por la presencia del material a eliminar y de la pátina a mantener (a menudo constituida también de una sal metálica).
El problema implica además otros bienes de interés histórico – artístico: de las piedras a los frescos, de los tejidos al papel, cada vez que estos se han contaminado de metales presentes.
Una **sal metálica**, por lo que se refiere a nuestro caso, es el producto de la degradación de un metal, únicamente debido a la acción combinada de agua y aire, a veces complicada por la presencia de contaminantes atmosféricos como los óxidos de azufre y nitrógeno.
Un ejemplo banal es el **oxido**, el resultado de la unión combinada de agua y oxígeno en el hierro metálico.
La reacción química es simple: $2Fe + 3/2\ O_2 + H_2O \rightarrow Fe_2O_3(H_2O)$.
El óxido es soluble el agua y tiende a difundirse dentro de las estructuras porosas (como la piedra natural), siendo más problemática su eliminación.

Lo mismo sucede con otras sales solubles, como las del cobre (el así dicho cardenillo), que a menudo encontramos en las bases de estatuas de **bronce** (unión conteniendo cobre).
Los productos de corrosión de bronce son muchos: desde la cuprita roja (Cu_2O), a los verdes atacamita y paratacamita [ossicloruros $Cu_2(OH)_3Cl$], a los carbonados básicos malacate (verde), azzurrite (azul) y muchos otros. Entre estos productos de corrosión es preciso mantener únicamente solo la cuprita y eventualmente la malacate.
A veces, además, se presenta el problema de incautos lavados de objetos en cobre, como las goteras, con Amoniaco o Amonio Carbonato; estos llevan a la formación del complejo amino-cobre, que provoca apariciones de color azul y que se oxida en contacto con el aire y se vuelven de un color verde.

Para la eliminación de estas sales metálicas podemos explotar las capacidades “secuestrantes” de algunas sustancias definidas **agentes complejantes**.

Algunas moléculas (llamadas de unión) contienen un átomo electronegativo (donador), caracterizado por una pareja electrónica. Tal pareja, en presencia de un átomo electropositivo (por ejemplo un metal o un catión metálico), viene “donada” para formar una unión llamado *unión de coordinación*.
Los compuestos que se forman se llaman propiamente **compuestos de coordinación**, pero dada su complejidad se llamaron inicialmente compuestos complejos, y queda en el uso común el término **complejos** para indicar estas moléculas de unión.

Un ejemplo de compuesto de coordinación es el ferrocianuro férrico, mejor conocido como **Azul de Prusia**, o bien un complejo donde dos átomos de hierro se coordinan con seis iones de cianuro (que en este es el **complejo**).
Muchas moléculas pueden actuar de **complejos** (unidos): de Amoniaco al agua, de la Piridina al Monóxido de Carbono. Todas contienen un átomo electronegativo capaz de donar una pareja electrónica.

Cuando en una molécula están presentes dos o más átomos donadores, éstos actúan sobre el metal como una que la de un cangrejo, y una unión que resulta es más estable; estos **complejos** se llaman **quelantes.**
Operativamente los **quelantes** se disuelven en solución acuosa y aplicados sobre manufacturados con compresas de la extracción (con la ayuda de Pulpa de Papel o Sepiolite), o sumergiendo el objeto en la solución misma. Una vez eliminada la compresa, o extraído el objeto de la solución, se deberá proceder a un lavado para la eliminación del reagente en exceso.

C.T.S. ESPAÑA
Productos y Equipos para la Restauración
C/ Monturiol, 9 - Pol. Ind. San Marcos
28906 Getafe - Madrid
Tel: +34 91 601 16 40 (4 lineas) / Fax: +34 91 601 03 33

Se recuerda que el agua de red contiene, en mayor o menor medida, cationes Ca^{2+} y Mg^{2+} que van a unirse con los **complejos**, reduciendo la acción; en la preparación de soluciones de **complejos** debe usarse solo **Agua Desmineralizada**.

Finalmente hay que tener presente siempre que todos los **complejos** se unen, más o menos enérgicamente, con cationes metálicos. Muchos **pigmentos** pueden ser agredidos por estos reagentes, que deben por lo tanto de ser usados con extrema cautela en caso de policromías.

C.T.S. S.r.l. comercializa algunos **complejos** que pueden ser usados para resolver el problema de la eliminación química de las sales metálicas:

- EDTA
- Sodio Esametafosfato
- Sal de Rochelle (o de Seignette)
- B.D.G. 86
- Benzotriazolo (usado en la protección al término de la limpieza)
- Acido Cítrico

EDTA

La sal bisodica del acido etilendiamminotetracetico (**EDTA bisodico**) es el **complejo** mas conocido y usado, y también el más eficiente. Es uno de los componentes de la fórmula **AB 57** puesto a punto por I.C.R. de Roma para la eliminación de las costras negras.
Menos usada es la sal tetrasodica (**EDTA tetrasodico**), menos soluble en agua; el mecanismo de complejación es por lo tanto el mismo, con la diferencia que cada molécula de **EDTA tetrasodico** se una a dos cationes metálicos.
La nocividad del tetrasodico es además ligeramente superior a la del bisodico.

EN su uso se deben tener presentes algunos puntos muy importantes:

1) El **EDTA** se une muy bien con el hierro y el cobre, pero presenta también una notable acción sobre el calcio. Por lo tanto, una vez "secuestrados" los cationes Fe^{3+}/Fe^{2+} y Cu^{2+} presentes, inicia a agredir el calcio que sustituye el pegamento del elemento pétreo o del fresco sobre el cual estamos trabajando. Inicia así una corrosión análoga a una unión ácida. Esto obliga a operar con gran atención valorando los tiempos de contacto.

2) Como se ha mencionado anteriormente el **EDTA** tiene mucho uso en la eliminación de incrustaciones y pátinas que contienen iones de calcio, sean encalados (por lo tanto Calcio Carbonato), pátinas de yeso o sulfataciones (Sulfato de Calcio), oxalatos, Caseinato de Calcio.

3) El **EDTA bisodico** tiene un pH 4.5, mientras el tetrasodico tiene un pH 11.3. Estos valores deben de valorarse siempre en relación al soporte sobre el que se va a operar. Ya que el pH optimo de complejación del calcio es 10, en presencia de $CaCO_3$ (Calcio Carbonado) como pegamento del soporte es preferible usar **EDTA bisodico.**

4) El problema de la unión sobre el soporte, obra, objeto original no se presenta en el caso de los bronces; una solución de **EDTA** no se une sensiblemente a la superficie, tanto después de algunas horas de inmersión como a elevadas concentraciones. Sin embargo, todos los

diferentes productos de corrosión del bronce se eliminan eficazmente, del carbonato básico verde o azul (malacate o azzurrite), a los cloruros blancos o verdes que se encuentran en proximidad del mar (nantokite, atacamita o paratacamita). Hace excepción el raro sulfuro de cobre negro.

5) Las concentraciones de uso pueden variar sensiblemente, del 2-3% hasta el 15% en el caso de eliminación de costras particularmente espesas o resistentes, teniendo siempre presente lo dicho en el punto 1).

SODIO HEXAMETAFOSFATO

El **Sodio Esametafosfato** $(NaPO_3)_6$ es un **complejo** más débil que el EDTA, característica que los hace ser preferido en el caso de aplicaciones sobre mármol sulfatado. De hecho, en este caso, la estructura del Calcio Carbonato del mármol se une al **Sodio Esametafosfato** con extrema lentitud.
El pH es 6.7, por lo tanto **neutro**, otro motivo para preferirlo en presencia de mármol o calcita.
Las concentraciones de uso varían del 5 al 15%.

SAL DE ROCHELLE

La **Sal de Rochelle**, llamado también sal de **Seignette**, (**tartrato doble de sodio y potasio)** es un **complejo** conocido desde el mediego, y en algunos textos antiguos lo llamaban "*cremor de tártaro*" (se acumulaba sobre las paredes de los botes, precipitando del mosto). Al ser más débil que el EDTA, permite un mayor control en las limpiezas de los bronces, dado que une carbonados y cloruros, pero tiene una acción debilísima sobre el roja cuprita, que se conserva de esta manera.
Precisamente por la acción tan débil es necesario preparar una solución acuosa al 35%, después efectuar papetas por tiempos variables entre 15 minutos hasta muchas horas, según el espesor de las incrustaciones a eliminar y del efecto que se quiere obtener.
La acción de la **Sal de Rochelle** puede potenciarse no incrementando la concentración, sino realzando el pH, añadiendo Hidróxido de Sodio (soluciones del 15-35% de **Sal de Rochelle** y del 5-10% de Hidróxido de Sodio en Agua Desmineralizada).
Es posible el uso también por inmersión de los objetos.

B.D.G. 86

El **B.D.G. 86**, reagente neutro acuoso a base de hidrossilamonio cloruro e hidracina hidróxido, es altamente selectivo en los límites de las sales de **manganeso**. En el caso de presencia de otros tipos de sales (a veces el manganeso está asociado al hierro), es necesario hacer seguir el tratamiento con **B.D.G. 86** la acción de otro **complejo,** como el EDTA.
El uso es sustancialmente limitado al sector arqueológico, dado que las manchas negras de manganeso se forman por los largos periodos de enterramiento de los objetos.
B.D.G. 86 se formula en cuatro diferentes concentraciones y pH, según se use sobre cerámica, vidrio, huesos y piedra. Se aplica a pincel, para compresas o por inmersión para tiempos comprendidos entre los 15 y 45 minutos; una vez terminada la aplicación se debe enjuagar con Agua Desmineralizada para eliminar residuos.

C.T.S. ESPAÑA
Productos y Equipos para la Restauración
C/ Monturiol, 9 - Pol. Ind. San Marcos
28906 Getafe - Madrid
Tel: +34 91 601 16 40 (4 lineas) / Fax: +34 91 601 03 33

BENZOTRIAZOL

El **Benzotriazol**, más que un **complejo** para la limpieza, tiene una función de inhibidor de la corrosión del cobre y de sus ligas, una vez que se ha finalizado la restauración.
En particular puede resultar útil para bloquear la **"corrosión cíclica"** del cobre, o sea aquel proceso basado sobre la presencia de cloruro de cobre (Cu_2Cl_2), y que sigue hasta la completa transformación del cobre en cloruro e hidroxicloruro. El **Benzotriazol**, uniéndose con el cation Cu^+ del cloruro, lo sustrae a la reacción cíclica bloqueándola.
Se presenta como un polvo amarillento que funde a 93°C, que tiene tendencia a sublimar: para esto se recubre con un sutil estrato de acrílico (véase también el producto Incral 44, mezcla de Paraloid B44 y de **Benzotriazol** en disolventes orgánicos).
Siendo poco soluble en agua en frío (1,5%), se prefiere aplicarlo con soluciones de disolvente (alcohol etílico, acetona, acetados,…) únicamente en medida del 3%.
Su pH es ligeramente ácido (5.5 en una solución al 1%).

ACIDO CITRICO

El ácido cítrico es un ácido tricarbossilico, que disuelto en agua tiene un pH 2.5. Lo contiene el zumo de limón en el orden del 6%. Es soluble también en alcoholes y Acetato de Etile. Por si mismo el **Acido Cítrico** no tiene un elevado poder **complejo**, pero añadiendo bases se obtienen las correspondientes sales (cítricos), que tienen mayor eficacia. Precisamente para la eliminación de las sales de hierro de piedras carbonadas se usa una solución de **Acido Cítrico** en agua, con el añadido de Amoniaco hasta llegar a pH 9.
El **Acido Cítrico** se ha usado también para la limpieza de obras policromadas, en particular para la eliminación de repintados o de material proteico. En estas aplicaciones se usa como base tanto el Amoniaco como la Trietanolammina, a veces afianzando la acción del quelante con la de un tensioactivo a pH neutro como el *Tween 20*. Estas mezclas se espesan a veces con *Klucel G* o *Carbopol*.

Las indicaciones y los datos reportados en el presente opúsculo se basan sobre nuestras actuales experiencias, sobre pruebas de laboratorio y sobre la correcta aplicación.
Estas informaciones no deben en ningún caso sustituir a las pruebas preliminares que es indispensable efectuar para asegurarse de la idoneidad del producto a cualquier caso determinado.
C.T.S. S.r.l. garantiza la calidad constante del producto pero no responde de eventuales daños causados por un uso no correcto del material. Además puede variar en cualquier momento los componentes y las confecciones sin obligación de comunicación alguna.