



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

AGENTES COMPLEJANTES

EDTA SAL BISÓDICA y TETRASÓDICA - HEXAMETAFOSFATO DE SODIO

SAL DE ROCHELLE – BENZOTRIAZOL

ÁCIDO CÍTRICO – AMONIO CITRATO TRIBÁSICO

Relación Técnica redactada por nuestro Resp. 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

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 son el precursor de la corrosión; la intervención también se puede complicar por la presencia simultánea del material a eliminar y de la pátina que debemos mantener (a menudo constituida también por una sal metálica).

El problema también afecta a otros bienes de interés histórico-artístico: desde la piedra hasta los frescos, desde tejidos a papel, siempre que hayan sido contaminados con la presencia de metales.

Una **sal metálica**, en lo que a nuestro caso se refiere, es el producto de la degradación de un metal, generalmente debido a la acción del agua y del aire, a veces acentuada por la presencia de contaminantes atmosféricos como los óxidos de azufre o de nitrógeno.

Un ejemplo trivial es el **óxido**, resultado del ataque combinado de agua y oxígeno en el hierro metálico.

La reacción química es simple: $2\text{Fe} + 3/2 \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})$.

El óxido es soluble en agua y tiende a diseminarse dentro de estructuras porosas (como la piedra natural), lo que hace que su eliminación sea problemática.

Lo mismo sucede con otras sales solubles, como las de cobre (el llamado cardenillo), que a menudo encontramos en las bases de las estatuas de **bronce** (aleación que contiene cobre).

Los productos de corrosión del bronce son muchos: desde cuprita roja (Cu_2O), a los verdes de la atacamita y paratacamita [oxicloruros $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$], a carbonatos básicos de malaquita (verde), azurita (azul) y muchos otros. Entre estos productos de corrosión, generalmente se desea mantener sólo la cuprita y ocasionalmente la malaquita.

A veces, además, está el problema de los lavados inadecuados de los objetos de cobre, como los canales con Amoniaco o Amonio Carbonato; esto lleva a la formación del complejo amino-cuproso, que provoca la decoloración del color azul y luego se oxida al aire adquiriendo un color verde.

Para la eliminación de estas sales metálicas podemos explotar la capacidad "secuestrante" de algunas sustancias definidas como **agentes complejantes**.

Algunas moléculas (llamadas aglutinantes) contienen un átomo electronegativo (donante), que se caracteriza por un par electrónico. Este par, en presencia de un átomo electropositivo (por ejemplo un metal o un catión metálico), es "donado" para formar un enlace llamado *enlace de coordinación*.

Los compuestos que se forman se llaman más concretamente **compuestos de coordinación**, pero dada su complejidad se llamaron en un inicio compuestos complejos, y se ha mantenido el uso común del término **complejantes** para nombrar a estas moléculas ligantes.

Un ejemplo de estos compuestos de coordinación es el ferrocianuro férrico, más conocido como **Azul de Prusia**, que es un complejo donde dos átomos de hierro están coordinador por seis iones de cianuro (que en este caso es el **complejante**).

Muchas moléculas pueden actuar como **complejantes** (ligantes): del amoniaco el agua, da la piridina el monóxido de carbono. Todos contienen un átomo electronegativo capaz de proporcionar un par electrónico.

Cuando dos o más átomos donantes están presentes en una molécula, actúan sobre el metal como la pinza de un cangrejo, y el enlace resultante es más estable; a estos **complejantes** se le llama **quelantes**.

Operativamente los agentes **quelantes** se disuelven en disoluciones acuosas y se aplican sobre obras con paquetes de extracción (con la ayuda de Pulpa de Papel Arbocel, Sepiolita o Nevek), o sumergiendo el objeto en la misma solución. Una vez que se ha eliminado la compresa o el objeto se ha extraído de la solución, se debe realizar un lavado para eliminar el exceso de reactivo.



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

Debe tener presente que el agua de la red contiene, en mayor o menor medida, cationes Ca^{2+} y Mg^{2+} que se unen a los agentes **complejantes**, reduciendo su acción. En la preparación de soluciones **complejantes** solo debe usarse Agua Desmineralizada.

Finalmente, tenga en cuenta que todos los **complejantes** se unen, más o menos vigorosamente, con los cationes metálicos. Muchos **pigmentos** pueden ser atacados por estos reactivos, por lo que deben usarse con extrema precaución en el caso de policromías.

C.T.S. S.r.l. comercializa algunos agentes **complejantes** que se pueden usar para resolver el problema de la eliminación química de las sales:

- EDTA Sal Bisódica o Tetrasódica
- Hexametáfosfato de sodio
- Sal de Rochelle (o de Seignette)
- Benzotriazol (utilizado como inhibidor al final de la limpieza de metales)
- Ácido Cítrico – Amonio Citrato Tribásico

EDTA

La sal bisódica del ácido etilendiaminotetraacético (**EDTA sal bisódica**) es el agente **complejante** más conocido y utilizado, y también el más eficaz. Es uno de los componentes de la formulación **AB 57** desarrollada por el I.C.R. de Roma para la eliminación de las costras negras.

Menos utilizada es la sal tetrasódica (**EDTA sal tetrasódica**), y menos soluble en agua; sin embargo, el mecanismo de formación de complejos es el habitual, con la diferencia que cada molécula de **EDTA sal tetrasódica** se une a dos cationes metálicos.

La toxicidad del tetrasódico es también ligeramente más alta que la del bisódico.

En su uso se debe tener en cuenta algunos puntos importantes:

- 1) El **EDTA** se une muy bien con el hierro y el cobre, pero también tiene una buena reacción con el calcio. Por lo tanto, una vez "secuestrados" los cationes $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ e Cu^{2+} presentes, comienza a atacar al calcio que constituye el aglutinante del elemento de piedra o del fresco sobre el que estamos trabajando. Empieza así una corrosión similar a un ataque ácido. Esto nos obliga a trabajar poniendo gran atención a los tiempos de contacto.
- 2) Por todo lo dicho con anterioridad, el **EDTA** se utiliza ampliamente para la eliminación de incrustaciones y pátinas que contienen iones de calcio, sean encalados (por lo tanto CaCO_3 , Carbonato Cálcico), pátinas de yeso o sulfatos (Sulfato de Calcio), Oxalatos, Caseinato de Calcio.
- 3) El **EDTA sal bisódica** tiene un pH 4.5, mientras que la tetrasódica tiene un pH 11.3. Estos valores siempre deben evaluarse en relación con el soporte sobre el que se va a trabajar. A pH 4.5 también hay una acción de ataque sobre el carbonato, por lo que el EDTA sal bisódica es extremadamente agresivo. Dado que el pH óptimo de formación de complejos del calcio es de 10, incluso el **EDTA sal tetrasódica** puede atacar al carbonato de calcio. En el caso de la eliminación de oxalatos es preferible usar el **EDTA sal tetrasódica**.
- 4) El problema del ataque sobre la obra original no se observa en el caso de las de bronce; una solución de **EDTA** no ataca de manera significativa la superficie, ya sea después de algunas horas de inmersión o con elevadas concentraciones. En cambio, todos los diferentes productos de la corrosión del bronce son eliminados eficazmente, desde el carbonato básico verde o azul (malaquita o azurita), a los



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

cloruros básicos blancos o verdes que se encuentran en las obras próximas al mar (nantokita, atacamita o paratacamita). El raro sulfuro de cobre negro es una excepción.

- 5) Las concentraciones para su utilización pueden variar sensiblemente, desde el 2-3% hasta el 15% en el caso de la eliminación de costras particularmente gruesas y resistentes, teniendo siempre presente todo lo dicho en el punto 1).

HEXAMETAFOSFATO DE SODIO

El **Hexametáfosfato de sodio** (NaPO_3)₆ es un **complejante** más débil que el EDTA, característica que lo hace preferible en el caso de aplicaciones sobre mármoles sulfatados. De hecho, en este caso, la estructura del Carbonato Cálcico del mármol es atacada por el **Hexametáfosfato de sodio** con mucha lentitud.

El pH es de 6.7, por lo tanto **neutro**, otro motivo para preferirlo en presencia de mármoles o calcitas. Las concentraciones de uso varían del 5 al 15%.

SAL DE ROCHELLE

La **Sal de Rochelle**, llamada también sal de **Seignette**, (**doble tartrato de sodio e potasio**) es un **complejante** conocido desde la Edad Media, y en algunos textos antiguos se llamaba "*cremor di tartaro*" (se acumulaba sobre las paredes de los barriles, como precipitado del mosto). Más débil que el EDTA, permite un mayor control en las limpiezas de los bronce, dado que compleja carbonatos y cloruros, pero tiene una acción muy débil sobre la cuprita roja, que se conserva así.

Debido a su acción suave, es necesario preparar una solución acuosa al 35%, y luego aplicar compresas por tiempos variables entre 15 minutos hasta varias horas, según el grosor de las incrustaciones a eliminar y del efecto que se quiera obtener.

La acción de la **Sal de Rochelle** puede potenciarse sin incrementar la concentración sino elevando el pH, con ayuda de Hidróxido Sódico (soluciones del 15-35% de **Sal de Rochelle** y del 5-10% de Hidróxido Sódico en Agua Desmineralizada).

Es posible también el uso por inmersión de los objetos.

BENZOTRIAZOL

El **Benzotriazol**, más que un **complejante** para la limpieza, tiene la función de inhibir la corrosión del cobre y de sus aleaciones, una vez que se ha llevado a cabo la restauración.

En particular puede resultar útil para bloquear la "**corrosión cíclica**" del cobre, esto es, el proceso que se basa en la presencia de cloruro cuproso (Cu_2Cl_2), y que prosigue hasta la completa transformación del cobre en cloruro e hidroxiclорuro. El **Benzotriazol**, uniéndose al catión Cu^+ del cloruro, lo elimina de la reacción cíclica bloqueándola.

Se presenta como un polvo amarillento que funde a 93°C, que tiende a sublimar: es por eso que está recubierto de una fina capa de acrílico (ver también el producto Inrcal 44, mezcla de Paraloid B44 y de **Benzotriazol** en disolventes orgánicos).

Debido a que no es muy soluble en agua fría (1,5%), se prefiere aplicarlo con soluciones de disolventes (alcohol etílico, acetona, acetatos,...) normalmente al 3%.

Su pH es ligeramente ácido (5.5 en soluciones al 1%).



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

ÁCIDO CÍTRICO – AMONIO CITRATO TRIBÁSICO

El **Ácido Cítrico** es un ácido tricarboxílico, que disuelto en agua tiene un pH 2.5. Está contenido en el zumo de limón del orden del 6%. Es soluble también en alcoholes y Acetato de Etilo. Por si solo el **Ácido Cítrico** no tiene un elevado poder **complejante**, pero con la ayuda de bases se obtienen ciertas sales (citratos), que son utilizadas por su mejor eficacia. Precisamente para la eliminación de las sales de hierro de piedras de carbonato, se utiliza una solución acuosa de su sal **Amonio Citrato Tribásico**, que tiene un pH ligeramente alcalino, entre 7 y 8.

Junto con el Citrato de Sodio, el Amonio Citrato está contenido en la **Saliva Sintética CTS**.

El **Ácido Cítrico** y el **Amonio Citrato** se utilizan para la limpieza de obras policromadas, en particular para la eliminación de repintados o de materiales proteicos. En estas aplicaciones, a veces existe la acción del quelante con la de un tensioactivo de pH neutro como pueden ser el *Tween 20*. Estas mezclas pueden espesarse con *Klucel G* o *Carbopol*, o también agregarse al gel **Nevek**.

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 los componentes y confecciones sin obligación a notificarlo.