

Consolidación con Materiales Inorgánicos en Restauración de Pintura Mural La Visión de la “Scuola Fiorentina”

Silvia Yagüe Gómez-Reino



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

Directores:
Pilar Roig Picazo
Carlo G.Lalli

Diciembre 2015



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

Universidad Politécnica de Valencia



Consolidación con Materiales Inorgánicos en Restauración de Pintura Mural La visión de la “*scuola fiorentina*”

Silvia Yagüe Gómez-Reino

Directores: Pilar Roig Picazo - Carlo G.Lalli

Diciembre 2015

AGRADECIMIENTOS

Deseo agradecer en estas líneas, a todas aquellas personas que de un modo u otro han hecho posible la realización de este sueño.

En primer lugar a la Dra. Carmen Pérez por haberme animado a emprender esta larga aventura.

A la Dra. Pilar Roig, por su cariñosa acogida en el programa de doctorado, por sus ánimos y su inestimable ayuda en la gestión y dirección de esta tesis. Al Dott. Carlo Lalli, por haberme transmitido su sabiduría y la pasión de la ciencia aplicada a la restauración, por su disponibilidad a esclarecer cualquier duda, y por la codirección de la presente Tesis Doctoral.

Al Dr. Jorge Jódar Bermúdez, por haberme hecho entender de una manera sencilla, algunos procesos físico-químicos; y por su tiempo dedicado en la revisión de parte de este trabajo de investigación.

Mi especial agradecimiento también a la Dott.ssa Cristina Danti, por haberme acogido en el sector de pintura mural dell'*Opificio delle Pietre Dure* y abrirme el camino de éste largo recorrido.

Por supuesto a todos y cada uno de los restauradores del sector de pintura mural: a Fabrizio Bandini por la simplicidad con la que transmite su sabiduría y gran experiencia; Alberto Felici por infundir entusiasmo y curiosidad investigadora durante las intervenciones. A Maria Rosa Lanfranchi agradecerle en especial su dedicación y ayuda como directora técnica de la restauración de *Le Storie della Vera Croce* de Agnolo Gaddi, por sus enseñanzas "*in cantiere*" sin las cuales, parte de esta tesis no se hubiese podido completar. Un especial y cariñoso agradecimiento a Paola I. Mariotti, gran restauradora y amiga; gracias por haber estado siempre allí; por tu apoyo constante, y tus valiosísimos consejos.

A la Dott.ssa Cecilia Frosinini, actual directora del sector de pintura mural del *Opificio delle Pietre Dure*, por haber autorizado mi presencia en la obra de restauración de *Le Storie della Vera Croce* de Agnolo Gaddi y por haberme facilitado el uso de imágenes para el buen desarrollo de mi tesis.

Agradecer la labor del personal de archivos y bibliotecas consultadas. En especial a Dott.ssa Natalia Cavalca de la biblioteca del Laboratorio Científico del *Opificio delle Pietre Dure* y a la Dott.ssa Anna Mieli de la biblioteca central del *OPD*.

A la Dott.ssa Barbara Salvadori, por sus aclaraciones científicas y por haberme suscitado el interés del estudio de las nanopartículas. A Giacomo Dini por su disponibilidad y sus valiosas y generosas informaciones acerca de las restauraciones de la *Crocifissione e Santi* de Fra' Angélico en San Marco.

Mi agradecimiento especial a Serena Martucci di Scarfizzi, a Sara de Gregorio y a Cristina Napolitano y por supuesto a Martina Urzi, a todas ellas, por su cariño transmitido y por haberme facilitado información necesaria para la redacción de la tesis.

A Marta Maiques, por su apoyo como amiga y su valiosa ayuda en la realización de los gráficos de este trabajo. Y a todas las personas de mi entorno y amigos que han dedicado su tiempo en hacerme correcciones.

Por último, quería agradecer a mi familia, el haberme permitido llevar a cabo este gran proyecto. Por todo el amor recibido y la paciencia demostrada. A ellos dedico éste trabajo.

RESPALDO A LA TESIS

Junio 2014

Reconocimiento del periodo de investigación y estudio destinado a la presente Tesis Doctoral en la publicación:

Agnolo Gaddi e la Cappella Maggiore di Santa Croce a Firenze. Studi in occasione del restauro. dirigido por Cecilia Frossinini. Silvana Editoriale. Firenze .2014

Junio2008-Diciembre 2008

Ayudas para los profesionales de la Cultura (actividades discentes) otorgada por la Dirección de Cooperación y Desarrollo Cultural del Ministerio de Cultura para la realización de un curso de perfeccionamiento profesional en consolidación de pintura mural, realizado con fines de estudio y buen desarrollo de mi tesis doctoral sobre consolidantes inorgánicos empleados en pintura mural. *Opificio delle Pietre Dure e Laboratori di Restauro* de Florencia: Participación a la “campana del bario” del ciclo pictórico de *Le Storie della Vera Croce* de Agnolo Gaddi de la *Cappella Maggiore* de *Santa Croce* en Florencia como doctoranda de la Univesidad Politecnica de Valencia. Investigación bibliogáfica en las bibliotecas de dicha institución.

Septiembre 2001- Mayo 2002

Ayudas para los profesionales de la Cultura (actividades discentes) otorgada por la Dirección de Cooperación y Desarrollo Cultural del Ministerio de Cultura, Educación y deportes español para continuar el curso de perfeccionamiento profesional en el sector de pintura mural del *Opificio delle Pietre Dure e Laboratori di Restauro* de Florencia.

Noviembre 2000- Junio 2001

Ayudas para los profesionales de la Cultura (actividades discentes) otorgada por la Dirección de Cooperación y Desarrollo Cultural del Ministerio de Cultura, Educación y deportes español para realizar un curso de perfeccionamiento profesional en el sector de pintura mural del *Opificio delle Pietre Dure e Laboratori di Restauro* de Florencia.

RESUM TESI DOCTORAL – CONSOLIDACIÓ AMB MATERIALS INORGÀNICS A LA RESTAURACIÓ DE PINTURA MURAL. LA VISIÓ DE LA “SCUOLA FIORENTINA”. Silvia Yagüe Gómez-Reino

La consolidació de les pintures murals amb materials inorgànics, sota el punt de vista de *scuola fiorentina* de la restauració, és el tema principal del present treball. Mitjançant l'estudi del recorregut històric de la *scuola fiorentina* de la restauració i de l'anàlisi del context socio-cultural, es comprèn com es va desenvolupar, vertiginosament, una activitat que va convertir en pocs anys la *scuola fiorentina*, en un exemple internacional i en una indiscutible pionera al camp de la restauració.

La existència d'un centre oficial organitzat, “*Gabinetto di restauri della Soprintendenza di Firenze*”, conjuntament amb els episodis catastròfics que va patir el territori florentí a la II Guerra Mundial, així com les inundacions de Florència de 1966, van marcar un canvi radical a la cultura de la restauració que va unir per sempre la ciència amb la restauració. Unió, que va culminar amb els descobriments del mètode “*Ammonio-Bario*” (“*Dini-Ferroni*”); gràcies a l'enginyeria i la intuïció del químic Enzo Ferroni i del restaurador Dino Dini, que va saber valorar la importància de la unió del pensament científic amb l'acció pràctica-manual del restaurador. A partir d'aquest moment es configurarà la clara preferència de la *scuola fiorentina*, en l'elecció de materials inorgànics per a les intervencions sobre substrats de matrius minerals.

El mètode *Ammonio-Bario*, és un tractament desulfatant amb efecte consolidant, que s'articula en dos fases en base a l'aplicació de dos reactius, amb l'objectiu principal de transformar el ió del sofre de la superfície disgregada en un compost cristalo-químicament comptatible amb la matriu carbonatada, i la recoesió de l'esmentat substrat mitjançant els compostos resultants del tractament.

Amb un esforç encara més gran de la ciència aplicada a la restauració, les nanotecnologies irrompen en el camp de la restauració a partir del Segle XXI i contribueixen a satisfer l'eficàcia i compatibilitat de les operacions pre-consolidants; imprescindibles en situacions de forta disgregació del substrat pictòric. Les intervencions de consolidació preventiva (pre-consolidació), realitzades mitjançant tractament de nanopartícules; en fase propèdèutica a la neteja de les superfícies murals; té un nexa d'unió evident amb el mètode de *Ammonio-Bario*, ja que completa les intervencions preliminars necessàries per poder dur a terme amb èxit el referit mètode.

L'*Opificio delle Pietre Dure (OPD)*, institució ministerial gràcies a la qual he pogut aprendre les tècniques realitzades mitjançant aquestes metodologies, és referent principal de l'actual *scuola fiorentina* de la restauració, i es caracteritza per una clara preferència en l'ús de materials inorgànics en les intervencions que realitzen sobre substrats pictòrics en matriu carbonatada.

RESUMEN TESIS DOCTORAL - CONSOLIDACIÓN CON MATERIALES INORGÁNICOS EN RESTAURACIÓN DE PINTURA MURAL. LA VISIÓN DE LA “SCUOLA FIORENTINA”. Silvia Yagüe Gómez-Reino

La consolidación de las pinturas murales con materiales inorgánicos, bajo la visión de la escuela *fiorentina* de la restauración, es el tema principal de este trabajo. A través del estudio del recorrido histórico de la *scuola fiorentina* de la restauración y del análisis del contexto socio-cultural, se puede entender cómo se pudo desarrollar vertiginosamente, una actividad que convirtió en pocos años a la *scuola fiorentina*, en ejemplo internacional e indiscutible pionera en el campo de la restauración.

La existencia de un centro oficial organizado, “*Gabinetto di restauri della Soprintendenza di Firenze*”, junto a los acontecimientos catastróficos que sufrió el territorio florentino en la IIª Guerra Mundial, y las inundaciones de Florencia de 1966, marcaron un cambio radical en la cultura de la restauración que unió para siempre la ciencia y la restauración. Unión que culminará con el descubrimiento del método “*Ammonio-Bario*” (“*Dini-Ferroni*”), gracias al ingenio y la intuición, del químico Enzo Ferroni; y al restaurador Dino Dini, que supo valorar la importancia de la unión del pensamiento científico a la acción práctica-manual del restaurador. A partir de ese momento se configurará la clara preferencia de la *scuola fiorentina*, en la elección de materiales inorgánicos para las intervenciones sobre sustratos de matriz mineral.

El método *Ammonio-Bario*, es un tratamiento desulfatante con efecto consolidante articulado en dos fases en base a la aplicación de dos reactivos, cuyo objetivo principal, es la transformación del ión del azufre de la superficie disgregada en un compuesto cristal-químicamente compatible con la matriz carbonatada, y la recohesión de dicho sustrato a través de los compuestos resultantes del tratamiento.

En un esfuerzo aún mayor de la ciencia aplicada a la restauración, las nanotecnologías irrumpen en el campo de la restauración a partir del siglo XXI y están contribuyendo a satisfacer la eficacia y compatibilidad de las operaciones pre-consolidantes; imprescindibles en situaciones de fuerte disgregación del sustrato pictórico. Las intervenciones de consolidación preventiva (pre-consolidación), realizadas a través de tratamientos de nanopartículas; en fase propedéutica a la limpieza de las superficies murales; tiene un claro nexo de unión con el método de *Ammonio-Bario*, ya que completa las intervenciones preliminares necesarias para poder llevar a cabo con éxito dicho método.

El *Opificio delle Pietre Dure (OPD)*, institución ministerial gracias a la cual, he podido aprender las técnicas realizadas a través de dichas metodologías es referente principal de la actual *scuola fiorentina* de la restauración, y se caracteriza por su clara preferencia en el uso de materiales inorgánicos en las intervenciones que realizan sobre sustratos pictóricos en matriz carbonatada.

ABSTRACT OF DOCTORAL THESIS – CONSOLIDATION OF WALL PAINTINGS WITH INORGANIC MATERIAL DURING THE RESTORATION PROCESS – THE POINT OF VIEW OF THE “SCUOLA FIORENTINA”. Silvia Yagüe Gómez-Reino

The main subject of this work is consolidation of wall paintings with inorganic materials under the point of view of the “Scuola Fiorentina”, of restoration. Only through the exam of the historical evolution of the “Scuola Fiorentina” of restoration and the study of the socio-cultural context where such evolution took place, it is possible to completely understand how an activity that had a vertiginous growth, would have later converted, the “Scuola Fiorentina” in an international reference and in an undisputed pioneer in the field of restoration. The existence of an official organized agency “Gabinetto di restauri della Soprintendenza di Firenze”, the catastrophic events that suffered the Florentine territory during the Second World War, and during the flood of 1966, caused a fundamental change in the culture of restoration that drove to put together science and restoration, forever.

One of the most important outcomes of such merger was finding of the method Ammonium/Barium (“Dini-Ferroni”). The method was invented thanks to the genius and intuition of the chemist Enzo Ferroni, and due to the talent of the restorer Dino Dini who understood the importance of the joint between a scientific method with the practical hand-action of the restorer. From that moment, it will be clear the preference of the “Scuola Fiorentina” in the use of inorganic material for treatments on surface of mineral matrix. The method of Ammonium-Barium, is a desulphating procedure with a consolidation effect based on two phases with the application of two reagents. The main goal is the transformation of the sulphur ion of the disjointed surface into a compound, crystal and tip-chemically compatible with the carbonated surface, and the re-cohesion of the substrate by means of the compounds that come from the treatment.

Since XXI century, due to an even stronger effort to apply science to restoration, also nanotechnologies bounced into restoration. They have been contributing to satisfy the effectiveness and compatibility of the pre-consolidation interventions, that are essential in case of severe disaggregation of paint layer. Pre-consolidation interventions with nanoparticles before the cleaning of the wall surfaces, are clearly related to the method of Ammonium/Barium, because they represent the preliminary interventions necessary to carry out the method with success.

The Opificio delle Pietre Dure (OPD), is a governmental agency thank to which I have been able to learn techniques carried out through said methodologies. OPD is the main referent of the current “Scuola Fiorentina” of restoration and it has been characterized for its clear preference in the use of inorganic materials for the treatments on paint layers in carbonated matrix.

SUMARIO

INTRODUCCIÓN	01
---------------------------	----

<i>INTRODUZIONE</i>	15
---------------------------	----

PREMISA INICIAL DE ESTUDIO:

Del deterioro a la consolidación. La sulfatación .	29
--	----

PARTE I: INTRODUCCIÓN HISTÓRICA

**CAPITULO 1: *SCUOLA FIORENTINA DEL RESTAURO*...un poco de historia,
del “*strappo*” a la consolidación. Creación del método “del Bario”.**

I. INTRODUCCIÓN.....	28
----------------------	----

II. CREACIÓN DEL *LABORATORIO DI RESTAURI FIORENTINO*:

GABINETTO DI RESTAURI DELLA SOPRINTENDENZA DI FIRENZE.

NACIMIENTO DE UNA ESCUELA DE “ <i>ESTRATTISTI</i> ”	41
---	----

III DEL <i>STRAPPO</i> AL DESCUBRIMIENTO DEL MÉTODO <i>AMMONIO-BARIO</i>	66
--	----

PARTE II: CONSOLIDANTES INORGÁNICOS

CAPITULO 2: ESPECIAL ATENCIÓN AL MÉTODO <i>AMMONIO-BARIO</i> EN LA <i>SCUOLA FIORENTINA</i>	83
---	-----------

I. INTRODUCCIÓN E HISTORIA	84
----------------------------------	----

II. CARACTERÍSTICAS DEL HIDRÓXIDO DEL BARIO	94
---	----

III. MÉTODO *AMMONIO-BARIO*:

CARBONATO AMMONIO+HIDRÓXIDO DE BARIO.....	102
---	-----

ESTUDIO RAZONADO DE LAS REACCIONES	111
--	-----

IV. METODOLOGÍA DE APLICACIÓN. CONSIDERACIONES TÉCNICAS.....	130
EL SUPORTANTE PARA EL <i>IMPACCO</i>	130
- <u>PRIMERA FASE DEL MÉTODO:</u>	
APLICACIÓN DE CARBONATO DE AMONIO.....	132
- <u>SEGUNDA FASE DEL MÉTODO:</u>	
APLICACIÓN DE HIDRÓXIDO DE BARIO.....	141
- <u><i>IMPACCO</i> DE SOLUCIÓN DE HIDRÓXIDO DE BARIO:</u>	
PREPARACIÓN, APLICACIÓN, Y RETIRADO DEL MISMO.....	142
V. PROBLEMAS MÁS FRECUENTES EN APLICACIÓN <i>IMPACCO</i> BARIO:	
MANCHAS Y VELOS BLANQUECINOS.INCOMPATIBILIDADES, INEFICACIA Y	
LÍMITES DEL METODO. CRITICAS. VARIACIONES	163
VI. CASOS PRACTICOS.....	195
A) SAN MARCO. Del Primer ‘Bario’ de 1969 a la última restauración del 2014. <i>CROCISSIONE E SANTI BEATO ANGELICO SALA CAPITOLARE.</i>	
I.INTRODUCCIÓN	195
II.CAMPAÑA DIAGNÓSTICA 2011-2012.....	203
III.PROCESO DE RESTAURACIÓN.....	210
B) EXPERIENCIA “IN CANTIERE”. CAPPELLA MAGGIORE BASILICA DI SANTA CROCE. “LE STORIE DELLA VERA CROCE” DI AGNOLO GADDI. CAMPAÑA ‘DEL BARIO’ OTOÑO DE 2008. “APLICACIÓN DE <i>IMPACCO</i> DE SOLUCIÓN DE HIDRÓXIDO DE BARIO DE GRANDES DIMENSIONES”	
I. INTRODUCCIÓN	220
II. OBJETIVO	225
III. MI EXPERIENCIA “IN CANTIERE”.....	227
1. PREPARACIÓN DE LA SUPERFICIE PICTÓRICA.....	234

2. JORNADA DE APLICACIÓN DEL <i>IMPACCO</i> DE BARIO	236
IV. ENTREVISTA A LA DIRECTORA TÉCNICA DE LA RESTAURACIÓN DEL CICLO PICTÓRICO DE AGNOLO GADDI: MARIA ROSA LANFRANCHI.....	248
V. CONCLUSIONES	259

ANEXO AL CAPITULO 2. EL OXALATO DE AMONIO:

PROTECTIVO-CONSOLIDANTE-DESULFATANTE INORGÁNICO	264
I.INTRODUCCIÓN	264
II. FORMACIÓN CONTROLADA Y PARCIAL DE OXALATO DE CALCIO ARTIFICIAL: TRATAMIENTO CON OXALATO DE AMONIO	269
III. EFECTO SECUNDARIO DEL TRATAMIENTO OXALATO DE AMONIO: ACCIÓN CONSOLIDANTE Y DESULFATANTE	273
IV. METODOLOGÍA DE APLICACIÓN	278
V. VENTAJAS, LÍMITES Y CRÍTICAS	281
VI. CONCLUSIONES	287

**CAPITULO 3: DEL INORGÁNICO MINERAL AL INORGÁNICO DE SINTESIS: DEL “AGUA DE CAL” A
LAS NANOPARTÍCULAS DE HIDRÓXIDO DE CALCIO**

I. DEL BARIO A LA NANO CAL. Introducción.....	289
II. LA CAL. Características	298
III. LA DISPERSION ALCOHÓLICA: DEL “MICRO” AL “NANO”	311
1. ALCOHOL ISOPROPILICO, MEDIO DISPERSANTE	312

2. LA NANOTECNOLOGÍA APLICADA A LA RESTAURACIÓN.....	314
3. SÍNTESIS DE LAS NANOPARTÍCULAS DE HIDRÓXIDO DE CALCIO	316
IV. PRIMERAS EXPERIMENTACIONES EN PINTURA MURAL EN ITALIA.....	327
- LAS PINTURAS MURALES DE LOS SIGLOS XIII Y XIV DE LA CRIPTA DE SAN ZENO DE VERONA	333
- EL CICLO <i>GIOTTESCO</i> DE LA <i>CAPPELLA DELLA MADDALENA</i> EN EL <i>MUSEO NAZIONALE DEL BARGELLO</i> DE FLORENCIA	341
- <i>STORIE DELLA VERA CROCE</i> DE AGNOLO GADDI SIGLO XIV EN LA <i>CAPPELLA MAGGIORE</i> DE LA BASILICA DE <i>SANTA CROCE</i> DE FLORENCIA	351
VENTAJAS E INCONVENIENTES. CONCLUSIONES.....	359
V. OTRAS NANOPARTÍCULAS ALCALINO-TÉRREAS. ÚLTIMAS ACTUALIZACIONES	364
CONCLUSIONES	378
CONCLUSIONI	393
BIBLIOGRAFIA	407

"Il restauratore è l'unica figura 'autorizzata' a porre materialmente mano sull'opera d'arte. Per certi aspetti è un privilegiato: immaginate di poter toccare l'intonaco compatto e splendente di un dipinto di Giotto, di accarezzare la superficie vellutata degli affreschi michelangioleschi, di ripercorrere con le dita le pennellate quasi in rilievo e ricche di colore di un Pietro da Cortona o di un Luca Giordano..." (Guido Botticelli)

INTRODUCCIÓN

La experiencia acumulada durante años por restauradores y estudiosos, que han dedicado su investigación en el estudio de los bienes culturales y que han tenido la posibilidad de comparar de manera crítica los resultados obtenidos de las intervenciones pasadas, han delineado una actitud a seguir a la hora de entrar en contacto con la obra a restaurar y el proyecto de restauración a desarrollar.

Las pinturas murales dadas sus características complejas debido a su técnica, los materiales de los cuales está constituida y por supuesto, a las condiciones termo-higrométricas a las que están sujetas; ofrece un punto de partida válido para el desarrollo de metodologías conservativas cada vez más eficaces y respetuosas. Los conceptos de reversibilidad de la restauración y sobre todo de la compatibilidad de los materiales en ella empleados; con la materia original a restaurar; están integrados en un moderno concepto de conservación que defiende la mínima intervención. Este concepto surge de la intención de intervenir mínimamente sobre la materia de la obra y no alterar el "*ductus*" y la conformación original, y sin embargo intervenir al máximo en el control del ambiente en el cual está insertada la obra a conservar, para prevenir nuevos desequilibrios después de su restauración y mantener la estabilidad entre materia y atmósfera. En pintura mural, el control ambiental puede llevarse sólo a cabo en ambientes cerrados, en donde se puede controlar valorando los flujos de aire y controlando la temperatura y la humedad relativa una vez la pintura ha

sido restaurada; y aún así, se trata de ambientes particularmente difíciles de controlar bajo este aspecto.

Por lo que a pinturas conservadas en ambientes al exterior se refiere, la manipulación de las condiciones termo-higrométricas a fines conservativos es mucho más compleja, por no decir casi imposible, pudiendo simplemente intervenir indirectamente: por ejemplo sobre la vegetación del entorno, para controlar la humedad y posible biodeterioro; drenando el terreno para evitar las infiltraciones en los parámetros murales; o idear estructuras que respeten la arquitectura, con el fin de resguardar las pinturas de la acción directa de la lluvia.

Estas intervenciones deben además proteger la superficie pictórica de los continuos ataques a los cuales está supeditada precisamente por formar parte de un sistema "abierto" ¹. Las pinturas murales son muy sensibles debido, entre otros factores, a que la superficie pictórica está entre dos medios muy diferentes entre ellos: por una parte la pared y el *intonaco*, (ambos sistemas porosos); y por otra, el ambiente externo.

Por lo tanto no pudiendo intervenir de manera resolutiva sobre el ambiente, son necesarias pues, intervenciones sobre la superficie pictórica que garanticen lo más posible el natural y gradual intercambio entre ambiente, y la micro-porosidad del sustrato pictórico; característica morfología principal del *intonaco* pictórico y de las paredes en dónde reside. Se debe proceder, por lo tanto, resolviendo y subsanando las problemáticas que presenta el sustrato poroso y que se manifiestan en la superficie pictórica; sede principal de la obra mural; y para ello será necesario emplear metodologías eficaces y duraderas que sean además respetuosas y compatibles con la materia sobre la que se tiene que intervenir.

La *scuola fiorentina*, a la hora de restablecer los daños micro y macro estructurales de las pinturas murales, se ha distinguido siempre por la elección de materiales sustancialmente parecidos o totalmente compatibles con los originales. Por ello, los restauradores florentinos

¹ MATTEINI M., MOLES A. "Considerazione sui processi alterativi più frequenti dei dipinti murali" en *Pitture Murali. Tecniche, problemi e conservazione*. Centro Di. Firenze. 1990.

se declinan prevalentemente en la elección de sustancias minerales a la hora de consolidar y tratar la superficie mural, ya sea en exteriores, como en ambientes cerrados. Los tratamientos de naturaleza inorgánica han tenido en los últimos años un creciente interés porque éstos han demostrado; además de mantenerse inalterados en el tiempo; no constituir una entidad extraña en el conjunto de la materia de la obra, sino que por el contrario, se integra con la misma.

Está claro, que las pinturas murales son obras con problemas conservativos particulares, debido también a su intrínseca naturaleza compleja. La porosidad, es la propiedad morfológica que marcará la difícil elección de las operaciones de restauración y conservación. Es precisamente la elevada porosidad de la materia del *intonaco* pictórico (sede de la superficie pictórica), la que facilitará el acceso de los agentes potencialmente contaminantes, responsables principales de la degradación de las superficies pictóricas; y es también a través de ella, que se deberán de tratar de eliminar o transformar en materia inocua mediante tratamientos eficaces.

Las pinturas murales, están insertadas en un ambiente que hay que entender con un concepto más amplio respecto al resto de las obras de arte. La obra mural forma parte de un ambiente complejo. En el resto de las obras de arte, el ambiente coincide con el espacio externo en el que está insertada la obra y que la rodea; en el caso de las pinturas murales, el ambiente es un concepto que incluye espacio exterior, pero también, el interior de las paredes en dónde se ubica, así como también las posibles estructuras adyacentes existentes. Por lo tanto; desde el exterior, desde las paredes, del terreno, de las cubiertas, de las estructuras vecinas... pueden afluir, debido a la presencia de agua (bajo forma de soluciones) agentes contaminantes², principales responsables de degradación de las superficies pictóricas murales.

² Para una síntesis clara sobre el origen y las vías de acceso de humedad como vehículo de los agentes contaminantes consultar :

MORA P., MORA L, PHILIPPOT P. *La Conservazione delle Pitture Murali*. Editrice Compositori. Bologna 2001. pp198-207

Será en la superficie pictórica en la que deberemos focalizar toda la atención; pero no desde un aspecto solamente estético, sino sobre todo desde el aspecto físico y químico de la materia que lo compone, ya que ésta, será la parte más propensa a acumular sustancias incoherentes y en donde se manifestarán con mayor facilidad los signos de degradación que puede afectar las pinturas murales. La superficie nos sirve de interpretación diagnóstica y es desde ella que deberemos intervenir; por otra parte, el resultado final de las operaciones de restauración serán valorados también a través de ella: *"la superficie diviene sede dinamica di eventi provenienti dall'esterno e dall'interno"*³

Uno de los problemas críticos de las intervenciones de restauración es precisamente el tratamiento de las superficies pictóricas disgregadas que muestran pérdida de cohesión. En el caso de los sustratos en matriz carbonática (pinturas murales y los materiales líticos), este tipo de degradación se afronta mediante procesos de consolidación⁴ que se pueden dividir claramente en dos grupos según el tipo de materiales empleados. Procesos de consolidación realizados a través de materiales "orgánicos"⁵; sobre todo polímeros de síntesis empleados como fijativos por sus propiedades adhesivas (poliacrilatos, polivinilacetatos por lo que respecta a las pinturas murales⁶ y compuestos organosilícónicos para piedras silicáticas y

³ **MATTEINI M.** "Consolidanti e protettivi di natura minerale in uso sui manufatti di interesse artistico ed archeologico costituiti da materiali porosi" Incontri di Restauro 3 – Trento, 25-27 Febbraio 1999, pág. 50.

⁴ Las operaciones de consolidación tienen como objetivo principal restablecer o mejorar la cohesión entre los componentes del material constituyente degradado. Interviniendo sobre la cohesión del sustrato se mejora la estabilidad del material y la resistencia a los esfuerzos mecánicos a los que está sometido constantemente.

⁵ Actualmente se trata de productos orgánicos de síntesis, en pasado se empleaban sin embargo productos orgánicos naturales, el restaurador tenía menos productos a su alcance pero conocía bien sus características; hoy en día sin embargo, el restaurador dispone de una amplia gama de productos orgánicos de síntesis en comercio, pero sus características son menos conocidas y se utilizan muchas veces por la facilidad de uso, sin valorar si es el método más adecuado en cada circunstancia. Entre las sustancias naturales usadas en pasado, encontramos adhesivos naturales, entre los cuales la gelatina (colas animales), gomas, caseína...y muy común era la mezcla de huevo y vinagre usado para "refrescar" (de *rinfricare*: dar de nuevo vivacidad a los colores) las superficies pictóricas, sin olvidar los famosos "beveroni", de formulación varia que contenía principalmente colas y barnices, que se han extendido ampliamente en las superficies murales.

⁶ **DE WITTE E.** In Symposium "Resins in Conservation"; Scottish Society for Conservation and Restoration: Edimburgh 1982,3.1

CIABACH J. *Investigation of the cross-linking of thermoplastic resins affected by ultraviolet radiation.* In: Proceedings of the Symposium "Resins in Conservation" Edimburgh. 1982, 5.1

MORA P., TORRACA G. *Fissativi per dipinti murali.* Bollettino dell'Istituto Centrale del Restauro, Rome (1965),109.

calcáreas⁷); y por otra parte, los realizados a través de materiales "inorgánicos" de propiedades cohesivas. Las intervenciones realizadas a través de tratamientos inorgánicos, prevén el uso de materiales de composición química afín a la del sustrato original, y por lo tanto, mineral. A través de la aplicación de soluciones de sustancias minerales; que penetran en profundidad en la red capilar que conforma el sustrato poroso, impregnando la materia disgregada; se desencadenan reacciones químicas capaces por una parte; de transformar la materia contaminante en compuestos químico-cristalográficamente compatibles con la materia constituyente de la matriz del sustrato; y por otra, formar otros compuestos de neoformación de acción cohesiva igualmente compatibles.

Éste es el punto más importante a la hora de elegir los materiales destinados a las operaciones de consolidación; precisamente la compatibilidad químico-física de los materiales consolidantes con el material a consolidar. Las intervenciones de restauración sobre pintura mural realizadas con técnicas pictóricas tradicionales, en donde la matriz carbonatada es la materia principal del sustrato a restaurar; se deberían decantar por la elección, en primera instancia, de materiales inorgánicos⁸. Las intervenciones con este tipo de materiales han sido muy criticadas principalmente por no respetar el concepto de la *reversibilidad*⁹, considerado sin embargo un requisito fundamental a respetar en las intervenciones de restauración desde una visión general del concepto. Efectivamente no

⁷ **ESBERT R.M., GROSSI C., ORDAZ J., ALONSO F.J.** *The conservation of the stone of the stone of Casa Milà (La Pedrera by Gaudi, Barcelona)preliminary test.* Boletín Geológico y Minero, 102, No.3 .1991,446.

HAMMECKER C., ESBERT ALEMANY R.M., JEANNETTE D. *Geometry modifications of porous network in carbonate rocks by ethyl silicate treatment.* In: Proceedings of the 7th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone. Lisbon, Portugal, 15-18 June (1992). Rodriques Delgado,J. Henriques,F. Jeremias Telmo, F. F.Eds (1992), 1053.

TARASOV V. I. *New colloid silicate solutions for restauration and conservation of stone facades.* Russian Journal of Applied Chemistry, Vol.74, No.12 (2001), 1985.

⁸ Esta postura es la que caracteriza al *Opificio delle Pietre Dure*, Instituto de Restauración Ministerial al que estoy vinculada por motivos de formación, experiencia laboral y como no, afectivos. Esta institución que representa oficialmente la *scuola fiorentina del restauro*, afronta el programa de restauración; una vez analizada la materia; con la elección en primera instancia de estos materiales. Dicha postura encuentra su origen a finales de los años 60' del siglo pasado; por lo tanto cuenta con una larga tradición y experiencia en este tipo de intervenciones de indiscutible reconocimiento internacional.

⁹ Varias reuniones y congresos reflejan:

VVA *Reversibility:Does it Exist?,,*Actas del Congreso Internacional. n.135.British Museum, Eds Oddy A & Carroll S London 8-10 September 1999

pueden respetarlo. Sabemos bien que las pinturas murales precisamente por tratarse de materiales porosos, tienden a absorber cualquier material empleado en una intervención sobre la superficie; cuando se aplica un material consolidante o de protección, la intención es precisamente que penetre en el sustrato poroso para cumplir su finalidad. Si además las intervenciones de consolidación se realizan mediante materiales inorgánicos; las cuales se basan en reacciones químicas entre la sustancia consolidante y sustrato pictórico; está claro que se trata de intervenciones irreversibles.

Nos encontramos desde luego, ante operaciones comprometedoras en donde por supuesto prevalece y adquiere más importancia el criterio de *durabilidad* y de *compatibilidad*¹⁰. Precisamente las intervenciones irreversibles realizadas mediante consolidantes inorgánicos respetan sin embargo la materia del sustrato pictórico al máximo garantizando su estabilidad y durabilidad el mayor tiempo posible. Las operaciones con materiales inorgánicos respetan la transpiración, la porosidad y la permeabilidad al vapor de agua características fundamentales que hay que mantener inalteradas en cualquier intervención sobre un material poroso, como son las pinturas murales y los materiales líticos. El resultado final con el que nos encontraremos, después de la intervención de re-cohesión, es un material consolidado privo de sustancias dañinas, de las mismas características físico-mecánicas y químicas del material constituyente del sustrato pictórico, que no será igual que el original, pero sí conservará las mismas propiedades garantizando la eficacia del tratamiento y durabilidad de la intervención.

Otra característica que distingue a las intervenciones realizadas con materiales inorgánicos que no puede pasar desapercibida, es que respetan, como he señalado al inicio de esta introducción, los principios de la mínima intervención¹¹. No obstante sean procesos

VVAA en "*Reversibilità? Concezione e interpretazioni nel restauro*", Actas del Congreso 12-13 de abril 2002, Politecnico do Torino, UTET Periodici Ed.Torino

VVAA en "*Reversibilità e nel Restauro. Riflessioni, esperienze, percorsi di ricerca*". Actas del congreso 1-4 julio 2003, Bressanone. Volumen XIX Scienza e Beni Culturali. Edizioni Arcadia Ricerche 2003

¹⁰ **VVAA** en "*Dalla Reversibilità alla Compatibilità*" Actas del congreso 13-14 de junio 2003, ex-convento de San Francesco, Conegliano. colecc. Architettura e Restauro AR. ARKOS. Nardini Editori 2003

¹¹ **VVAA** *Minimo intervento Conservativo nel Restauro dei dipinti* actas del IIº congreso internacional "*Colore e Consevazione*".Thiene(VI).29-30 ottobre 2004.

irreversibles, se trataría de una "mínima intervención", precisamente por todo lo dicho anteriormente, en cuanto que las características químico-físicas de la materia no se modifican, y si así fuese sería "mínimamente". Sin olvidarnos que las intervenciones con sustancias inorgánicas encajan perfectamente dentro de un programa de restauración en el que tiene que tener cabida la conservación preventiva. Los materiales consolidantes inorgánicos precisamente contribuyen a frenar el envejecimiento natural del material demostrando mayor resistencia mecánica en el tiempo, y por lo tanto previenen la degradación de la obra de arte durante más tiempo.

La consolidación superficial¹² de las pinturas murales con materiales inorgánicos, bajo la visión de la escuela *fiorentina* de la restauración es el tema principal de este trabajo de investigación. La tesis que presento es en realidad el resultado de mi experiencia profesional y de estudios desarrollada durante 16 años en Florencia, gracias también a varias

VVAA "Minimo Intervento nel Restauro". Actas del Congreso de Siena del 18-19 de junio 2004, Santa Maria della Scala, Siena. colecc. Architettura e Restauro AR. ARKOS. Nardini Editori 2003

Considero oportuno incluir el documento conclusivo realizado después del Congreso de Siena del 18-19 de junio "Il Minimo Intervento nel Restauro" que se encuentra en la última página de las Actas publicadas por Arkos Nardini Editore

" L'Argomento di quest'anno , qui trattato per la prima volta programmaticamente grazie a un'ampia plurisisciplinarietà, è stato riconosciuto meno facilmente definibile dei due precedenti(reversibilità compatibilità)[se refiere a los Congresos anuales de Arkos,de Turin en2002 y Conegliano2003],dei quali costituisce un imprescindibile complemento.Tale principio è stato ritenuto inoltre particolarmente aperto alla relatività, nel senso che all'interno delle varie discipline, tipologie e applicazioni, nella metodologia della formulazione dell'intervento, si potranno determinare distinzioni di problematiche strettamente legate alla specificità degli obiettivi e del sistema di riferimento.

Il minimo intervento, che si rivolge sia a operazioni di sottrazione (eliminazioni, rimozioni, demolizioni) che di addizione (consolidamenti, inserimenti, integrazioni) risulta pertanto da considerare, inquanto metodo e non dato conclusivo in sé, all'interno dei concetti di progetto e processo, rapportandosi a un sistema contingente e variabile. Va visto anche alla luce di altri temi da considerare contestualmente, quali conservazione programmata, gradualità, controllabilità, selettività. Deve essere considerato inoltre in rapporto con i concetti de necessità ed efficacia, vale a dire con il conseguimento del risultato preffisso all'interno del progetto, strumento imprescindibile per la conservazione. All'interno del progetto stesso si conferma l'importanza dell'attenzione alle manualità in funzione delle tecniche tradizionali e innovative.

Il minimo intervento è quindi da intendersi soprattutto quale atteggiamento etico basato sulla responsabilità e sul rispetto, e non necessariamente quale operazione 'di minima'"

¹² Hay que diferenciar en la intervenciones de restauración de pintura mural entre la consolidación superficial, en la que se basan las operaciones cohesivas encargadas de subsanar la superficie y el *intonaco* disgregado; y la consolidación estructural, que es en la que se basan las operaciones dirigidas a restablecer la unión entre partes estructurales; como puede ser el desprendimiento o bolsas entre las capas de *arriccio* con el muro , o el *arriccio* con el intonaco; así como de grietas o fisuras.

ayudas y becas concedidas por el Ministerio de Cultura español que me han permitido trabajar además junto a los restauradores del sector de pintura mural del *Opificio delle Pietre Dure* de los que tanto he aprendido, impregnándome de su profesionalidad de su trabajo de excelencia e indiscutible rigor operativo. Los restauradores florentinos, se caracterizan precisamente por ser los pioneros en el uso de los consolidantes inorgánicos, y es por ello que tuve claro, que era de ellos que quería aprender sobre cuándo es pertinente su aplicación, y la metodología a seguir según las circunstancias. Con este trabajo de investigación, he querido analizar no sólo el porqué de la elección de ciertos materiales, las características de las sustancias consolidantes, la química de los materiales y sus técnicas de aplicación; si no entender desde el punto de vista histórico; cómo nace este interés y convicción por el uso de dichos materiales y cuáles son los motivos principales que llevaron al cambio del restaurador-artesano, al restaurador como figura profesional que basa sus intervenciones en un conocimiento de la materia desde una visión científica.

Precisamente es a través del estudio del recorrido histórico de la *scuola fiorentina*¹³ de la restauración (que tiene inicio oficial en los años 30 del siglo pasado con la formación del "Gabinetto Restauri") y del análisis del contexto socio-cultural; marcado por un claro interés en la tutela del vasto patrimonio histórico-artístico que posee Florencia y su territorio; que se puede entender cómo se pudo desarrollar, vertiginosamente y de modo quizá prematuro, una actividad que convirtió en pocos años a la *scuola fiorentina*, en ejemplo internacional e indiscutible pionera en el campo de la restauración.

La existencia de un centro oficial organizado de restauración, "Gabinetto di restauri della Soprintendenza di Firenze", junto a los acontecimientos catastróficos que sufrió la ciudad en la IIª Guerra Mundial y en las inundaciones del año 66 (que hicieron indudablemente de catalizador de un proceso natural que se hubiese verificado seguramente, pero de modo gradual), marcaron un cambio radical en la cultura de la restauración. Por lo tanto, sólo a través del conocimiento de la historia se puede entender mejor la drástica transición de este cambio que unió para siempre la Ciencia a la Restauración.

¹³ Tema central al que dedico el Capítulo 1.

Esta tesis es fruto del trabajo de muchos años de estudio, en los que he aprendido y reflexionado, sobre los conceptos y técnicas de restauración. Es el reflejo de mi formación y de las experiencias profesionales vividas durante todos estos años en Florencia; por supuesto del privilegio de haber aprendido de la sabiduría y la experiencia de los profesionales de la restauración que configuran la actual *scuola fiorentina*. De los restauradores, pero como no, también de los científicos, en especial de los químicos, que aunque con mayor dificultad y gran esfuerzo, gracias a ellos, he acabado entendiendo los fundamentos de los procesos químicos en los que se basan las intervenciones con sustancias de base inorgánica. Este doctorado me ha brindado la oportunidad de profundizar en el estudio, análisis y reflexión de la consolidación de la superficie pictórica con materiales inorgánicos y plasmar bajo formato de tesis un tema del que precisamente la *scuola fiorentina* y en concreto el *Opificio delle Pietre Dure*, es indiscutible centro operativo de inigualable experiencia al respecto. Gracias a formar parte de un programa de doctorado pude además solicitar una ayuda al Ministerio de Cultura español (del que ya había sido beneficiaria anteriormente) con el fin de poder investigar de manera más exhaustiva las técnicas con materiales inorgánicos; en concreto sobre la metodología del *Ammonio-Bario* por la que he sentido siempre una especial "atracción" y que es además, sello indiscutible de la *scuola fiorentina* de restauración de pintura mural. Gracias a la concesión de esta ayuda, pude participar precisamente en la campaña "del bario"¹⁴ que se realizó en las pinturas del siglo XIV de *Agnolo Gaddi* de la *Cappella Maggiore* de *Santa Croce*, basílica franciscana que se encuentra en pleno centro de Florencia. Dichas pinturas, que cubrían más de 800m² de superficie, fueron restauradas bajo la impecable dirección técnica de Maria Rosa Lanfranchi que junto a los demás restauradores del sector de pintura mural del *Opificio delle Pietre Dure*¹⁵, me dedicaron tiempo y mucha paciencia para enseñarme a través de la práctica las técnicas propias de ésta metodología. Esta experiencia directa en la obra de restauración era particularmente interesante ya que se trataba de la campaña "del bario" más grande, debido a su extensión, realizada por el *Opificio delle Pietre Dure*. Participando en ella, pude vivir en

¹⁴ El método *Ammonio-Bario*, se llama comúnmente entre profesionales de la restauración también método "del bario".

¹⁵ De entre los cuales quiero destacar la figura de Paola I. Mariotti que junto a Maria Rosa Lanfranchi son las personas que me han ayudado a entender y aprender con mucha paciencia y dedicación las técnicas propias de la *scuola fiorentina*

primera persona como se afrontan las dificultades técnicas cuando se tiene que intervenir en una superficie de tales dimensiones. Mi experiencia "*di cantiere*¹⁶" en las pinturas de Agnolo Gaddi representan el aunar de mis años de estudio y experiencia, a la reflexión y madurez de una técnica compleja de la que se tiene que tener muy claros los conceptos esenciales sobre las que se basa y las dificultades que pueden limitar su uso.

Durante estos años en los que he vivido en Florencia, he contado siempre con la ayuda de Carlo Lalli¹⁷, actual director-coordinador del Laboratorio científico del *Opificio delle Pietre Dure* de Florencia y vinculado a la Universidad Politécnica de Valencia, en los programas de postgrado organizados desde el departamento de Conservación y Restauración de la Facultad de Bellas Artes. Carlo Lalli me ha ayudado, con mayor paciencia si cabe, a entender desde la visión del restaurador, la química aplicada a nuestra profesión. En el periodo de investigación bibliográfica para el desarrollo y redacción de mi tesis, pude frecuentar la biblioteca científica ubicada en el Laboratorio científico del *Opificio delle Pietre Dure* que Carlo Lalli coordina y dirige, pudiendo consultar volúmenes técnico-científicos que me han resultado de gran ayuda para el desarrollo de este trabajo, contando en todo momento contar con sus aclaraciones magistrales. A su vez, en el mismo período, pude consultar otros volúmenes específicos, así como las tesis de los alumnos de la *Scuola di Alta Formazione (SAF)* del *Opificio delle Pietre Dure* que se encuentran sin embargo en la Biblioteca de la sede central de dicho centro.

El trabajo que presento se articula del siguiente modo:

Iniciaré con una breve premisa en la cual analizaré sintéticamente las causas de degradación que con frecuencia alteran las características de estabilidad del sustrato pictórico desencadenando varias consecuencias. Para detenerme en específico en la causa más

¹⁶ Del italiano: en la obra de restauración

¹⁷ Mi relación con Carlo Lalli tiene origen ya en el año 1994, siendo alumna suya en el *Istituto per L'Arte e il Restauro. "Palazzo Spinelli"*. Desde entonces he podido contar siempre con su apoyo y con sus aclaraciones a todas las dudas de química que me asaltan y se "desencadenan" inevitablemente en mi mente de restauradora, cuando analizo y reflexiono sobre los materiales de restauración y la materia objeto de intervención. Desde los años de estudiante post licenciada en "*Palazzo Spinelli*"; pasando por el *Opificio delle Pietre Dure* en las varias experiencias de colaboración; como alumna del Máster en Conservación y Restauración Bienes Culturales de la Universidad Politécnica de Valencia; y finalmente en la codirección junto a Pilar Roig, de mi tesis doctoral siempre he contado con sus magistrales y clarificantes explicaciones científicas.

dañina para las pinturas murales: la presencia de sales solubles y la formación de fluorescencias y subfluorescencias. La especie más temible es el sulfato de calcio bi-hidrato conocido normalmente como “yeso”; debido a su parcial solubilidad, es el responsable de desencadenar el fenómeno de sulfatación muy conocido por los restauradores por sus efectos destructivos. Precisamente en la búsqueda de la disolución de los sulfatos y transformación de los iones de azufre en sustancias inertes, encuentra su origen el uso de las metodologías inorgánicas que caracterizan la *scuola fiorentina*, a través de las cuales se garantiza la desulfatación y consolidación del intónaco pictórico.

En el primer capítulo, haré una breve historia, de la que ya hacía mención anteriormente, sobre *scuola fiorentina* de la restauración, en específico del sector de pintura mural, pasando inevitablemente por los “*estrattisti*”¹⁸, ya que son los representantes de una actividad muy difundida sobre todo hasta los años 60-70 del siglo XX, prácticamente abandonada en el ámbito florentino a partir del descubrimiento de la metodología “del bario”. Precisamente el método *Ammonio-Bario* nace como alternativa a las técnicas de arranque¹⁹, única metodología hasta el momento empleada para frenar los signos de degradación de la superficie pictórica y del soporte mural. Sin embargo, debido a la fuerte degradación producida por un fenómeno masivo de sulfatación presente en las superficies pictóricas en los meses siguientes a las inundaciones de Florencia, no fue posible llevar a cabo dichas técnicas. El “*stacco*”, y sobre todo el “*strappo*”²⁰ fue considerada durante los años 30-60 del siglo pasado, la única metodología idónea a seguir para “salvar” las obras que decoraban los muros. En esa ocasión las técnicas de arranque no pudieron realizarse con éxito en algunas circunstancias, debido al estado de fuerte degradación de tales pinturas, poniendo en peligro la integridad de la superficie pictórica y lo que era peor aún, no resolvían el

¹⁸ Restauradores que desarrollaban y aplicaban las técnicas de arranque.

¹⁹ En este capítulo hago hincapié también a las técnicas de arranque por su claro nexo histórico con el desarrollo de las metodologías inorgánicas pero también porque creo fundamental su estudio y conocimiento, no tanto como técnicas a tener en cuenta hoy en día sino porque habiendo sido extensamente realizadas en el pasado; los restauradores de pintura mural se encuentran con frecuencia obras a restaurar precedentemente arrancadas, sobre las cuales hay que realizar consideraciones específicas al respecto y por lo tanto es fundamental conocer estas técnicas y los soportes en donde son colocados de nuevo. Recientemente *Opificio delle Pietre Dure* ha tenido que realizar una compleja intervención de “forrado” de los viejos soportes del *Chiostro Verde de Santa Maria Novella* de Florencia; ejemplo claro y actual de reintervención sobre pinturas “*strappate*”.

²⁰ Con el que además se conseguía recuperar la sinopia subyacente

problema; el sulfato de calcio, principal responsable del fenómeno de sulfatación, quedaba “atrapado” entre las capas del *strappo* continuando su proceso de degradación.

Es así como nace la propuesta de aplicar soluciones de reactivos que a través de las reacciones químicas con la materia contaminante y la propia matriz del sustrato, resolvían *in situ* y desde el origen, la causa de la degradación. Nace el método desulfatante-consolidante *Ammonio-Bario* basado en dos fases aplicativas, conocido también con el nombre de sus creadores; el químico Enzo Ferroni, y el restaurador Dino Dini; método *Dini-Ferroni*. A partir de entonces las sustancias inorgánicas serán una alternativa idónea a las sustancias orgánicas que venían empleándose hasta ahora con fines consolidantes.

Dedicaré el segundo capítulo al método *Ammonio-Bario*, estudiando las características de sus reactivos principales y las reacciones que se suceden una vez se aplican las soluciones; por supuesto hablaré de la metodología de aplicación, muy importante para un buen resultado del tratamiento. En este capítulo incluyo dos casos prácticos de gran relevancia; el primero de gran importancia para la historia del arte y para la historia de la restauración ya que se trata de la última restauración finalizada en el año 2014 en la *Crociffissione e Santi* de Fra'Angélico de la sala Capitular del convento de San Marco, pintura mural dónde fue aplicado precisamente por primera vez, el método *Ammonio-Bario* en el año 1969. El segundo caso práctico, se trata del ciclo pictórico de “*Le Storie della Vera Croce*” de Agnolo Gaddi, de gran importancia para la historia del arte y las técnicas pictóricas ya que resume un programa pictórico de ejecución, que fue tomado como guía por su alumno Cennino Cennini para escribir el célebre *Libro dell'arte*²¹. En cuanto al ámbito de la restauración, representa un ejemplo valiosísimo por la gran hazaña que representa afrontar un tratamiento *Ammonio-Bario* de tales dimensiones y por las características particulares de la variación de aplicación del método. Este caso práctico es sin duda para mi muy representativo, por tratarse de mi experiencia personal a pie de obra aplicando dicha metodología, y es por ello tiene un gran peso dentro de este capítulo dedicándole una mayor atención.

²¹ **BANDINI F.** “Confronto tra la tecnica pittorica di Agnolo Gaddi nella Cappella Maggiore di Santa Croce e i precetti del Libro dell'arte di Cennino Cennini” en *Agnolo Gaddi e la Cappella Maggiore di Santa Croce a Firenze* Silvana Editoriale. Firenze 2015

La reciente y emblemática restauración de la “*Crocifissione de la Sala del Capitolo*”, de Fra’ Angélico, primera pintura mural tratada con la metodología “del bario”²² por Dino Dini hace más de cuarenta años; ha sido realizada por el nieto del célebre restaurador, Giacomo Dini, con el cual he tenido el privilegio de poder intercambiar opiniones y que me explicara en primera persona el proceso de intervención realizado en la última restauración finalizada en verano del 2014. El propio Giacomo Dini me enseñó la obra restaurada personalmente, explicándome la metodología de aplicación y las dificultades con las que tuvo que enfrentarse facilitándome información y documentación gráfica para la redacción de la presente tesis. Fue también una oportunidad única para poder hablar de la primera restauración realizada por Dino Dini con la metodología “del bario”. Giacomo Dini tuvo el privilegio de trabajar con su abuelo en los primeros años de su formación profesional, y ahora ha tenido la satisfacción de poder trabajar en la obra en dónde su abuelo, junto a Ferroni, idearon el método que le hizo famoso internacionalmente. Me parecía importante poder estudiar las intervenciones en esta pintura, precisamente para poder verificar la eficacia y durabilidad de la metodología aplicada después de varios decenios.

Este capítulo concluye con mi experiencia personal en la campaña “del bario” del ciclo pictórico de “*Le Storie della Vera Croce*” de Agnolo Gaddi que ya he apuntado anteriormente. En el cual, incluyo detalles precisos de la metodología de aplicación vivida en primera persona, y la entrevista que he realizado recientemente a la propia Maria Rosa Lanfranchi, en la que explica su experiencia como directora técnica de la obra de restauración, con detalles técnicos y los motivos principales de las variaciones del desarrollo y aplicación de la campaña “del bario”. La metodología particular de esta campaña estaba caracterizada por las grandes dimensiones de los *impacchi* con los que se trataban las escenas²³ y fue programada para poder realizar en único *impacco* por cada escena. También explicaré cómo por causas ajenas al programa específico de restauración se tuvo que invertir el proceso de aplicación convencional con el que se procede normalmente de abajo arriba; variando en esta ocasión el proceso “clásico” de aplicación del tratamiento con el método *Ammonio-Bario*.

²² La primera aplicación completa de la metodología tras muchos meses de experimentaciones y estudio fue el 5 de febrero del 1969.

²³ Casi 50m²

En un esfuerzo aun mayor por parte de la ciencia a favor de la restauración por afinar la compatibilidad de algunos procesos consolidantes con materiales inorgánicos, se ha hecho uso de las Nanotecnologías para sintetizar material completamente compatible con el sustrato de matriz carbonática. En el capítulo 3 afronto el tema de las nanopartículas de hidróxido de calcio que nacen como perfeccionamiento de una técnica de preconsolidación tradicional (tratamiento al "agua de cal"), de clara compatibilidad con el sustrato cálcico pero con inconvenientes de aplicación derivados principalmente de la poca solubilidad del *grassello* en el agua y su poca penetración en el sustrato. Después de una introducción lógica sobre la cal como material, sus características y su uso en la construcción, en el arte y en restauración; explico los inicios de la síntesis de las nanopartículas de hidróxido de calcio que marcaron como primer objetivo el cambio de medio dispersante, para posteriormente reducir el tamaño a nano-dimensionado mejorando indudablemente sus prestaciones.

Realizadas y patentadas por el *CGSI* del departamento de Química de la Universidad de Florencia; después de sus primeras experimentaciones y de su aplicación *in situ* en varias obras de restauración; hicieron de las nanopartículas de hidróxido de calcio un material idóneo para la preconsolidación en la fase propedéutica a la limpieza de la superficie pictórica. A partir del éxito de las nanopartículas de hidróxido de calcio, de uso difundido en la actualidad, se están experimentando otras nanopartículas de elementos también alcalino-térreos, que resultan idóneas ya sea solas, como en combinación a las de hidróxido de calcio. En este capítulo he pretendido resumir el recorrido histórico de la síntesis de las nanopartículas de hidróxido de calcio sus primeras experimentaciones concluyendo con las últimas actualizaciones sobre otras nanopartículas empleadas en restauración con fines consolidantes.

"Il restauratore è l'unica figura 'autorizzata' a porre materialmente mano sull'opera d'arte. Per certi aspetti è un privilegiato: immaginate di poter toccare l'intonaco compatto e splendente di un dipinto di Giotto, di accarezzare la superficie vellutata degli affreschi michelangioleschi, di ripercorrere con le dita le pennellate quasi in rilievo e ricche di colore di un Pietro da Cortona o di un Luca Giordano..." (Guido Botticelli)

INTRODUZIONE

L'esperienza acquisita negli anni dai restauratori e dagli studiosi, che hanno dedicato le loro ricerche allo studio dei beni culturali ed hanno avuto la possibilità di comparare in maniera critica i risultati ottenuti con gli interventi conservativi pregressi, hanno tracciato l'atteggiamento da seguire nel momento di entrare in contatto con l'opera da restaurare ed il progetto di restauro da sviluppare.

La pittura murale, per la complessità tecnica con la quale viene realizzata, per i materiali da cui è costituita, unito alle condizioni termo-igrometriche a cui viene sottoposta, ha offerto ed offre tutt'oggi uno spunto valido per la messa a punto di metodologie conservative sempre più efficaci e rispettose dell'opera. I concetti di reversibilità del restauro e compatibilità dei materiali che vengono adoperati con la materia che si deve restaurare, vengono ad essere integrati con il moderno concetto della conservazione tesa al minimo intervento. Questo concetto nasce dall'intenzione di non alterare il "ductus" e la conformazione originale, ma di controllare al massimo l'ambiente nel quale è inserita l'opera da conservare, al fine di prevenire nuovi dissesti e mantenere gli equilibri tra materia e atmosfera. Tali interventi contribuiranno a sviluppare al massimo le operazioni mirate alla conservazione preventiva.

Quando si parla di pitture murali, il controllo ambientale si può portare a buon termine in ambienti chiusi, dove si può eseguire veicolando i flussi di aria e controllando la temperatura e umidità relativa all'opera che è stata risanata; ciononostante si tratta

normalmente di ambienti particolarmente difficili da monitorare sotto questi aspetti. Per quanto riguarda le pitture conservate in ambienti esterni la manipolazione a fini conservativi delle condizioni igrometriche diventa assai più complessa e delle volte praticamente impossibile. In alcuni casi si dovrebbe intervenire in modo indiretto, ad esempio sulla vegetazione circostante ai fini di un maggior controllo dei livelli di umidità e per prevenire il deterioramento; oppure intervenendo sul drenaggio del terreno per evitare le infiltrazioni nei paramenti murali, o nel progettare strutture, che rispettino il complesso architettonico, ai fini di proteggere le pitture dall'azione diretta delle piogge.

Inoltre questi interventi devono salvaguardare la superficie pittorica dai continui attacchi ai quali è sottoposta proprio per formar parte di un sistema "aperto"¹. Le pitture murali sono manufatti molto sensibili dovuto anche al fatto, fra gli altri, che la sua "pelle" (superficie pittorica) si trova inserita fra due mezzi ben diversi fra loro: da una parte il muro e l'intonaco (ambedue sistemi porosi), e dall'altra, l'ambiente esterno.

Quindi, non potendo intervenire in maniera risolutiva sull'ambiente, sono necessari degli interventi sulla superficie pittorica che garantiscano il più possibile il naturale e graduale interscambio tra l'ambiente e la microporosità del substrato pittorico; caratteristica morfologica principale della superficie pittorica e del supporto pittorico murale dove risiedono. Si deve procedere, pertanto, risolvendo e risanando le problematiche che presenta il substrato poroso e che si manifestano sulla superficie pittorica; sede principale dell'opera d'arte murale. È per questo motivo che si dovranno impiegare metodologie sempre più efficaci e durevoli che siano inoltre compatibili e rispettino la materia soggetta all'intervento di restauro.

La scuola fiorentina, si caratterizza per la scelta di materiali sostanzialmente simili e totalmente compatibili con quelli originali per ripristinare i danni subiti sia al livello micro che macro strutturali delle pitture murali. Ed è per quello che i restauratori vincolati alla

¹ **MATTEINI M., MOLES A.** "Considerazione sui processi alterativi più frequenti dei dipinti murali" in *Pitture Murali. Tecniche, problemi e conservazione*. Centro Di. Firenze. 1990.

scuola fiorentina si decantano prevalentemente per la scelta di sostanze minerali per gli interventi consolidanti da eseguire sulla superficie murale, esposta sia in ambienti esterni che interni. I trattamenti di natura inorganica hanno registrato negli ultimi anni un sempre maggior interesse dovuto al fatto che i suddetti trattamenti hanno dimostrato da una parte di mantenersi inalterati nel tempo e dall'altra di non costituire un'entità estranea nell'insieme della materia che configura l'opera ma di integrarsi ad essa.

Le pitture murali sono dei manufatti con problemi conservativi particolari dovuti alla loro intrinseca complessità. Ma è proprio la porosità la proprietà che marcherà maggiormente le difficili scelte nelle operazioni conservative. È esattamente questa elevata porosità della materia dell'intonaco pittorico (sede della superficie pittorica) quella che faciliterà l'accesso agli agenti esterni potenzialmente contaminanti, responsabili principali di vari tipi di degrado. La porosità è la proprietà morfologica che condiziona la difficile scelta degli interventi di restauro e conservazione; è attraverso questa porosità che si dovranno per l'appunto eliminare o trasformare gli agenti esterni in materia innocua per mezzo di trattamenti efficaci.

Non possiamo poi dimenticare che questi manufatti vanno considerati come inseriti in un ambiente più ampio rispetto al resto dei manufatti artistici, con un concetto più ampio della parola "ambiente". L'opera murale forma parte di un ambiente complesso; nel resto degli oggetti d'arte l'ambiente coincide con lo spazio esterno; nel caso delle pitture murali l'ambiente include anche le parti interne del muro e le eventuali strutture confinanti. Dalle pareti, dal terreno, dalle strutture contigue² possono affluire soprattutto sotto forma di soluzioni³ agenti di contaminazione e degrado.

² Per una chiara sintesi delle origini e vie di accesso dell'umidità come veicolo degli agenti inquinanti vedi pagine 198-207 di:

MORA P., MORA L., PHILIPPOT P. *La Conservazione delle Pitture Murali*. Editrice Compositori. Bologna 2001.

³ Senza la presenza d'acqua, nella maggior parte dei casi sotto forma di umidità, non si veicolerebbero gli agenti contaminanti. D'altra parte, alcuni processi d'alterazione di carattere chimico non si produrrebbero così come le aggressioni di carattere biologico: microorganismi, alghe, licheni, ecc. che hanno bisogno dell'acqua per la loro proliferazione.

Da non dimenticare poi che il microclima a contatto con la superficie pittorica del dipinto murale non può essere controllato in maniera autonoma, come potrebbe succedere con altri manufatti, questa caratteristica si rivela una grossa difficoltà giacché pone dei problemi non indifferenti al momento di programmare un intervento di restauro e la sua posteriore conservazione preventiva.

Dobbiamo quindi focalizzare la nostra attenzione alla superficie ma non solo sotto l'aspetto ovviamente estetico e storico ma indiscutibilmente sotto quello fisico e chimico della materia di cui è composta; sarà in più la parte soggetta ad accumuli di sostanze incoerenti e dove a noi si faranno evidenti i segni di degrado.

La superficie ci serve da interpretazione diagnostica ed è attraverso di essa che dovremo intervenire; dall'altra parte anche il risultato finale degli interventi di restauro saranno valutati attraverso di essa: *“la superficie diviene sede dinamica di eventi provenienti dall'esterno e dall'interno”*⁴.

Uno dei problemi più critici è il trattamento di queste superfici esterne soprattutto quando queste mostrano perdita di coesione; nel caso delle matrici carbonatiche (pitture murali e materiale lapideo), questa tipologia di degrado viene generalmente affrontata per mezzo di processi consolidanti⁵ con due diversi approcci; quello “organico”⁶, che adotta soprattutto polimeri sintetici come adesivi-fissativi (ad esempio poliacrilati e polivinilacetati per gli

⁴ **MATTEINI M.** “Consolidanti e protettivi di natura minerale in uso sui manufatti di interesse artistico ed archeologico costituiti da materiali porosi” Incontri di Restauro 3. Trento, 25-27 Febbraio 1999, pag. 50.

⁵ Gli interventi di consolidamento hanno come oggetto principale ristabilire o migliorare il più possibile la coesione fra due componenti del materiale soggetto al degrado. Intervenendo sulla coesione del substrato si migliora la stabilità del materiale e la resistenza allo stress meccanico a cui è sottoposto costantemente.

⁶ Organico di sintesi. In passato venivano impiegati invece prodotti organici naturali, c'erano meno prodotti ma il restauratore conosceva bene le sue caratteristiche; oggi vi è un'ampia scelta di prodotti, ma le loro caratteristiche sono meno note al restauratore. Fra le sostanze naturali più usate nel passato troviamo gli adesivi naturali come la gelatina, le gomme, la caseina, ecc.. e il ricordato miscuglio di tuorlo di uovo e di aceto usato per “rinfrescare” le pitture murali o i famosi “beveroni” di formulazione varia di miscele di colle e vernici.

affreschi⁷ e composti organosiliconici su pietre silicatiche e calcaree⁸) e quello "inorganico", di proprietà coesive. Gli interventi realizzati sotto un approccio inorganico prevedono l'impiego di materiali con composizione chimica affine a quella del manufatto e quindi compatibili con la natura minerale di esso.

Questo è il punto più importante nel momento di scegliere i materiali per l'intervento. Proprio la compatibilità chimico-fisica dei materiali consolidanti con il materiale da consolidare. Gli interventi di restauro su pitture murali eseguite con tecniche tradizionali, dove la matrice carbonatica è la matrice principale del substrato oggetto di restauro, dovrebbero indirizzarsi in prima istanza alla scelta di materiali inorganici⁹. Gli interventi con questi consolidanti sono stati assai criticati per non rispettare il concetto di *reversibilità*¹⁰, giustamente considerata invece un requisito fondamentale da seguire. Effettivamente non

⁷ **DE WITTE E.** In Symposium "Resins in Conservation"; Scottish Society for Conservation and Restoration: Edimburgh 1982,3.1

CIABACH J. *Investigation of the cross-linking of thermoplastic resins affected by ultraviolet radiation.* In: Proceedings of the Symposium "Resins in Conservation" Edimburgh (1982), 5.1

MORA P., TORRACA G. *Fissativi per dipinti murali.* Bollettino dell'Istituto Centrale del Restauro, Roma (1965), 109.

⁸ **ESBERT R.M , GROSSI C., ORDAZ J., ALONSO F.J.** *The conservation of the stone of the stone of Casa Milà (La Pedrera by Gaudi, Barcelona) preliminary test.* Boletín Geológico y Minero, 102, No.3 (1991),446.

HAMMECKER C., ESBERT ALEMANY R.M., JEANNETTE D. *Geometry modifications of porous network in carbonate rocks by ethyl silicate treatment.* In: Proceedings of the 7th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone. Lisbon, Portugal, 15-18 June (1992). Rodriques Delgado,J. Henriques,F. Jeremias Telmo, F. F.Eds (1992), 1053.

TARASOV V. I. *New colloid silicate solutions for restauration and conservation of stone facades.* Russian Journal of Applied Chemistry, Vol.74, No.12 (2001), 1985.

⁹ Questa è l'impostazione che caratterizza l'Opificio delle Pietre Dure, istituzione ministeriale alla quale sono vincolata per motivi di formazione, esperienza lavorativa ed indubbiamente per ragioni affettive. Questa istituzione, che rappresenta ufficialmente la scuola fiorentina del restauro, affronta il programma di restauro di pitture murali, dopo aver analizzato la materia, con la scelta in prima istanza di questo tipo di materiali. Tale impostazione ha origine alla fine degli anni '60 del secolo scorso. Pertanto vanta una lunga tradizione ed esperienza in questi tipo d'interventi di indiscutibile riconoscimento internazionale.

¹⁰ Fra le varie conferenze e congressi citiamo:

VVAA in *"Reversibilità? Concezione e interpretazioni nel restauro"*, Atti del Congresso 12-13 aprile 2002, Politecnico do Torino, UTET Periodici Ed. Torino

VVAA in *"Reversibilità nel Restauro. Riflessioni, esperienze, percorsi di ricerca"*. Atti del congresso 1-4 luglio 2003, Bressanone. Volume XIX Scienza e Beni Culturali. Edizioni Arcadia Ricerche 2003

possono rispettarlo. Sappiamo bene che le pitture murali, proprio per trattarsi di materiali porosi tendono ad assorbire qualsiasi materiale consolidante o protettivo ed infine qualsiasi materiale d'intervento. Quando si applica un materiale consolidante o di protezione l'intenzione è per l'appunto quella che penetri nel substrato al livello che richieda l'intervento. Inoltre, se gli interventi consolidanti si realizzano, come poi si tende normalmente a fare, mediante materiali inorganici, che si basano poi su reazioni chimiche fra sostanza consolidante e manufatto, è chiaro che stiamo parlando d'interventi irreversibili.

Ci troviamo dinanzi ad operazioni che hanno certamente una certa incidenza, e dove prenderà più forza il concetto di *durabilità* e di *compatibilità*¹¹. A questo proposito gli interventi eseguiti mediante consolidanti inorganici rispettano la materia del substrato poroso al massimo garantendo la sua stabilità e durabilità il maggior tempo possibile. Gli interventi con i materiali inorganici rispettano, la traspirabilità, la porosità e la permeabilità del vapore acqueo caratteristiche essenziali da mantenere inalterate in qualsiasi intervento su di un materiale poroso, come le pitture murali. Il risultato finale con qui ci troveremo, dopo l'intervento di ri-coesione, è un materiale consolidato privo di sostanze dannose, delle stesse caratteristiche fisico-meccaniche e chimiche di quello originale, che non sarà quello iniziale, certo, pero che conserverà le stesse proprietà garantendo l'efficacia del trattamento e la durabilità dell'intervento. Un'altra caratteristica degli interventi realizzati con materiali inorganici che non deve passare inosservata, è che in più rispettano i principi di minimo intervento¹², come ho già segnalato all'inizio di questa parte introduttiva. Senza dimenticare

¹¹ **VVAA** in "Dalla Reversibilità alla Compatibilità" Atti del Congresso 13-14 giugno 2003, ex-convento de San Francesco, Conegliano. Collez. Architettura e Restauro AR. ARKOS. Nardini Editori 2003.

¹² **VVAA** *Minimo intervento Conservativo nel Restauro dei dipinti* Atti del IIº congresso internazionale "Colore e Conservazione".Thiene (VI).29-30 ottobre 2004.

VVAA "Minimo Intervento nel Restauro". Atti del Congresso di Siena del 18-19 giugno 2004, Santa Maria della Scala, Siena. Collez. Architettura e Restauro AR. ARKOS. Nardini Editori 2003.

Ritengo opportuno riportare il documento conclusivo del Congresso di Siena del 18-19 giugno su "Il Minimo Intervento nel Restauro" che si trova nell'ultima pagina degli Atti pubblicati da Arkos Nardini Editore

che gli interventi con le sostanze inorganiche si inquadrano perfettamente in un programma di restauro dove deve essere per forza considerata anche la conservazione preventiva. Proprio gli interventi con sostanze consolidanti inorganiche contribuiscono a frenare l'invecchiamento naturale del materiale dimostrando maggior resistenza nel tempo, e quindi contribuendo a prevenire il degrado dell'opera.

Il consolidamento superficiale¹³ delle pitture murali con materiali inorganici è proprio l'argomento principale di questo lavoro di ricerca, sotto la visione della scuola fiorentina. Questa ricerca è anche frutto della mia esperienza di formazione e professionale sviluppata per oltre 15 anni a Firenze, grazie anche alla concessione delle borse di studio concesse da parte dal Ministero de *Cultura, Educación y Deportes* che mi ha permesso di lavorare insieme ai restauratori del settore di pitture murali dell'*Opificio delle Pietre Dure* a cui devo molto di quello che ho imparato, impregnandomi della loro professionalità ed indiscutibile rigore operativo.

"L'Argomento di quest'anno, qui trattato per la prima volta programmaticamente grazie a un'ampia pluridisciplinarietà, è stato riconosciuto meno facilmente definibile dei due precedenti (reversibilità compatibilità) [si riferisce ai Congressi annuali di Arkos, di Torino nel 2002 e Conegliano nel 2003], dei quali costituisce un imprescindibile complemento. Tale principio è stato ritenuto inoltre particolarmente aperto alla relatività, nel senso che all'interno delle varie discipline, tipologie e applicazioni, nella metodologia della formulazione dell'intervento, si potranno determinare distinzioni di problematiche strettamente legate alla specificità degli obiettivi e del sistema di riferimento.

Il minimo intervento, che si rivolge sia a operazioni di sottrazione (eliminazioni, rimozioni, demolizioni) che di addizione (consolidamenti, inserimenti, integrazioni) risulta pertanto da considerare, in quanto metodo e non dato conclusivo in sé, all'interno dei concetti di progetto e processo, rapportandosi a un sistema contingente e variabile. Va visto anche alla luce di altri temi da considerare contestualmente, quali conservazione programmata, gradualità, controllabilità, selettività. Deve essere considerato inoltre in rapporto con i concetti de necessità ed efficacia, vale a dire con il conseguimento del risultato prefisso all'interno del progetto, strumento imprescindibile per la conservazione. All'interno del progetto stesso si conferma l'importanza dell'attenzione alle manualità in funzione delle tecniche tradizionali e innovative.

Il minimo intervento è quindi da intendersi soprattutto quale atteggiamento etico basato sulla responsabilità e sul rispetto, e non necessariamente quale operazione "di minima".

¹³ Bisogna differenziare negli interventi di restauro delle pitture murali fra il consolidamento superficiale, basato sulle operazioni coesive incaricate di sanare la superficie e l'intonaco disgregato ed il consolidamento strutturale, fondato sulle operazioni adesive dirette a ristabilire l'unione fra parti strutturali, come potrebbe essere il distacco o borse fra gli strati dell'arriccio e il muro, o fra l'arriccio e l'intonaco, o per eliminare crepe e fessure.

I restauratori fiorentini si caratterizzano per essere i pionieri nell'uso dei consolidanti inorganici, ed è per quello che ebbi chiaro che era da loro che volevo imparare quando è pertinente la loro applicazione e la metodologia da seguire in ogni circostanza.

Con questo lavoro ho voluto non solo analizzare il perché della scelta di certi materiali, le caratteristiche delle sostanze consolidanti, la chimica dei materiali, e le sue tecniche applicative; ma anche capire dal punto di vista storico, come nasce l'interesse e la convinzione dell'uso di questi materiali e quali sono i motivi principali che portarono a questo cambio dal restauratore-artigiano, al restauratore come professionista che basa i suoi interventi nella conoscenza della materia anche sotto un punto di vista scientifico.

È dunque solo attraverso lo studio del percorso storico della scuola fiorentina del restauro (che ebbe inizio ufficiale nel primo triennio del secolo scorso con la formazione del "Gabinetto Restauri"), e dell'analisi socio-culturale, con un'impronta chiara verso l'interesse per la tutela marcata dall'ampio patrimonio storico-artistico che possiede Firenze ed il suo territorio, che si può capire come è possibile che si sia sviluppata in modo vertiginoso e forse anche un po' prematuro, un'attività che fece diventare la scuola fiorentina un punto di riferimento internazionale ed indiscutibile pioniera nel campo del restauro.

L'esistenza di un centro ufficiale già organizzato (Gabinetto di restauro della Soprintendenza di Firenze), insieme agli eventi catastrofici che subì la città; prima la II Guerra Mondiale e poi l'alluvione di Firenze, quest'ultima fece indubbiamente da catalizzatore di un processo naturale che sicuramente si sarebbe avverato ma in modo graduale, provocarono un cambio radicale nella cultura del restauro. È quindi solo attraverso la conoscenza della sua storia che si può capire meglio questa drastica transizione che unì per sempre la Scienza e il Restauro.

Questa tesi è anche il frutto del lavoro di studio di tanti anni, di esperienze, analisi e riflessione sui concetti e le tecniche di restauro; unito alla ricerca specifica per lo sviluppo di questa Tesi di Dottorato. Questo insieme di cose è stato dovuto in gran parte al privilegio che ho avuto di imparare dall'esperienza dei professionisti del restauro che formano l'attuale scuola fiorentina. Ma non solo dai restauratori, anche dagli scienziati, in particolare

dai chimici, grazie ai quali, seppure con maggior difficoltà, sono riuscita a capire i fondamenti dei processi chimici su cui si basano gli interventi con le sostanze di base inorganica.

Questo dottorato mi ha concesso l'opportunità di approfondire lo studio della consolidazione superficiale con consolidanti inorganici e plasmare sotto forma di Tesi un argomento del quale proprio la scuola fiorentina e in particolare l'Opificio delle Pietre Dure, rappresentano un indiscutibile centro operativo di ineguagliabile esperienza .

Grazie al fatto di essere inserita in un programma di dottorato ho potuto anche fare richiesta di una borsa di studio finalizzata alla ricerca esaustiva delle tecniche con i materiali inorganici; e più concretamente del método Ammonio-Bario per il quale ho avuto sempre una speciale attrazione, giacché si tratta del marchio inconfondibile della scuola fiorentina del restauro delle pitture murali.

Grazie alla suddetta borsa di studio potetti partecipare alla campagna del bario che venne eseguita sulle pitture di fine Trecento "*Le Storie della Vera Croce*" di Agnolo Gaddi nella Cappella Maggiore di Santa Croce, basilica francescana che si trova nel pieno centro di Firenze. Tali pitture, che coprivano 800m² circa di superficie, furono restaurate; sotto l'impeccabile direzione técnica della Dott.ssa Maria Rosa Lanfranchi, dai restauratori del settore di pittura murale dell'Opificio delle Pietre Dure¹⁴, i quali mi hanno sempre dedicato del loro tempo e dimostrato molta pazienza per insegnarmi attraverso la pratica, le tecniche di questa metodologia. Quest'esperienza diretta in cantiere ha rappresentato un'opportunità unica e particolarmente interessante, dovuto al fatto che si trattava della campagna 'del bario' più estesa mai fatta dall'Opificio delle Pietre Dure. È così che potetti vivere in prima persona come si affrontano le difficoltà tecniche quando si deve intervenire su delle superfici di tali dimensioni.

La mia esperienza di cantiere sul ciclo pittorico di Agnolo Gaddi rappresenta l'unione dei miei anni di studio e di esperienza, alla riflessione e maturità di una técnica assai complessa della

¹⁴ Fra i quali ci tengo a risaltare la figura della Dott.ssa Paola I. Mariotti che insieme alla Dott.ssa Maria Rosa Lanfranchi; mi hanno aiutato a capire ed imparare con la sua dedizione e disponibilità le tecniche proprie della scuola fiorentina.

quale si devono avere molto chiari i concetti essenziali su cui si basa e le difficoltà con cui uno si può incontrare e che potrebbero limitare il suo utilizzo.

Durante questi anni vissuti a Firenze, ho potuto contare sempre con l'aiuto del Dott. Carlo Lalli¹⁵, attuale Direttore-Coordiatore del Laboratorio Scientifico dell'Opificio delle Pietre Dure di Firenze, e vincolato all'Università Politecnica di Valencia, nei programmi di postlaurea (master e dottorato) organizzati dal dipartimento di Conservazione e Restauro della suddetta Università. Il Dott. Carlo Lalli con ancora maggiore pazienza mi ha aiutato a capire dalla visione del restauratore, la chimica applicata alla nostra professione. Nel periodo di ricerca bibliografica per lo sviluppo e redazione della presente Tesi, ho potuto frequentare la biblioteca scientifica che si trova nel Laboratorio Scientifico da lui diretto e coordinato. Ed è lì che ho avuto la possibilità di consultare dei testi tecnico-scientifici che sono stati di grande aiuto per lo sviluppo di questo lavoro presentato; potendo contare con i suoi magistrali chiarimenti. Contemporaneamente, nello stesso periodo ho avuto l'opportunità di consultare altri testi specifici, e in più le tesi degli alunni della Scuola di Alta Formazione (SAF) dell'Opificio delle Pietre Dure che si trovano nella biblioteca della sede centrale.

Il lavoro che presento si articola del seguente modo:

Inizierò con una premessa nella quale analizzerò sinteticamente le cause di degrado che frequentemente alterano le caratteristiche di stabilità del substrato poroso scatenando varie conseguenze. Poi mi soffermerò in modo specifico sulla causa più dannosa per le pitture

¹⁵ Il mio rapporto con il Dott. Carlo Lalli risale al 1994, come sua allieva nell' *Istituto per L'Arte e il Restauro. Palazzo Spinelli*. Da allora ho sempre potuto contare con il suo appoggio ed i suoi chiarimenti a tutti i dubbi di chimica che mi assaltano e si scatenano nella mia mente di restauratrice, quando analizzo e rifletto sui materiali di restauro e la materia oggetto di restauro.

Dai primi anni di studentessa, appena laureata, a *Palazzo Spinelli*; passando dall'*Opificio delle Pietre Dure*, nelle varie esperienze di collaborazione in quanto stagista; come allieva del master in Conservazione e Restauro del Patrimonio Storico-Artistico dell'Università Politécnica de Valencia; e finalmente in quanto dottoranda sotto la sua co-direzione, insieme alla Dott.ssa Pilar Roig, della mia tesi di dottorato, ho potuto contare sempre sulla sua disponibilità e le sue "lezioni magistrali" e spiegazioni scientifiche.

murali: la presenza dei sali solubili e la formazione di fluorescenze e sub-fluorescenze saline. La specie più temibile è proprio il solfato di calcio bi-idrato. Dovuto alla sua parziale solubilità, è il responsabile dello scatenarsi de "il fenomeno di solfatazione" molto noto ai restauratori a causa dei suoi effetti distruttivi. Proprio nella ricerca della solubilizzazione dei solfati e trasformazione degli ioni dello zolfo in sostanze inerti, trova la sua origine l'impiego delle metodologie inorganiche che caratterizzano la scuola fiorentina, attraverso le quali si garantisce la desolfatazione ed il consolidamento dell'intonaco pittorico.

Nel 1° Capitolo, farò un percorso storico della scuola fiorentina (a cui ho già fatto riferimento), in particolare del settore di restauro di pitture murali, passando inevitabilmente dagli estrattisti; rappresentanti di una attività molto diffusa soprattutto fino alla fine degli anni '60 inizio '70 del secolo scorso, che fu via via abbandonata a partire dalla scoperta del metodo 'del bario'. Proprio questo metodo nasce in alternativa alle tecniche di stacco e strappo, unica metodologia impiegata fino a quel momento per frenare i segni di degrado sulle superfici pittoriche e del supporto murale. Dovuto al forte degrado provocato da un forte fenomeno di solfatazione presente in maniera massiva sulle superfici pittoriche nei mesi dopo l'alluvione, non fu possibile eseguire le operazioni estrattiste. Lo stacco ma soprattutto lo strappo¹⁶ fu considerata soprattutto fino agli anni '60 l'unica metodologia adatta per "salvare" le opere che decoravano i muri. In tale occasione, a causa della forte solfatazione, tali tecniche mettevano a rischio l'integrità della superficie pittorica, e ancora peggio, non si risolveva il problema, il solfato di calcio, rimaneva intrappolato fra gli strati dello strappo continuando il suo processo degradante.

È così come nasce la proposta di applicare le soluzioni di reagenti che attraverso le loro reazioni chimiche con la sostanza contaminante e la propria matrice del substrato, risolvevano *in situ* e dall'origine, la causa del degrado.

Nasce il metodo desolfatante-consolidante Ammonio-Bario articolato in due fasi operative. Conosciuto anche come Dini-Ferroni che prende il nome dai suoi creatori; il restauratore Dino Dini, e il chimico Enzo Ferroni.

¹⁶ Con la quale si riusciva in più a recuperare la sinopia sottostante.

A partire da quel momento le sostanze inorganiche si proporranno come alternativa idonea alle sostanze organiche impiegate fino quel momento sulle matrici carbonatiche a fini consolidanti.

Dedicherò il 2º capitolo allo studio specifico del metodo Ammonio-Bario, studiando le caratteristiche dei reagenti principali e le reazioni che si susseguono una volta applicate le soluzioni contenenti i suddetti reagenti. Ovviamente parlerò della metodologia di applicazione a seguire, imprescindibile per un ottimo risultato. In questo capitolo, aggiungo due casi pratici di grande rilievo. Il primo in quanto emblematico giacché rappresenta per la storia del restauro il primo esempio di applicazione del Ammonio-Bario; e in questa sede parlerò di alcuni aspetti dell'ultimo restauro eseguito sull' *“Crocifissione e Santi”* della Sala Capitolare di San Marco opera di Fra'Angelico. Il secondo, il ciclo pittorico di Agnolo Gaddi in Santa Croce, di grande importanza senz'altro per la storia dell'arte e per le tecniche giacché riassume il programma pittorico ed esecutivo che fu preso come esempio dal suo allievo Cennino Cennini per scrivere il celebre *“Libro dell'arte”*¹⁷. In quanto all'ambito del restauro rappresenta un esempio di grande valore per quel che rappresenta l'affrontare un trattamento de Ammonio-Bario su una superficie dei tali dimensioni e le caratteristiche di tale intervento dovuto alle particolari variazioni effettuate sul suddetto metodo. Inoltre per me rappresenta la mia esperienza personale in cantiere sull'applicazione del metodo ed è per quello che ha un peso principale dentro a questo capitolo dedicandogli maggiore attenzione.

Per quanto riguarda la *“Crocifissione e Santi”* di Fra'Angelico, prima pittura trattata da Dino Dini più di quarant'anni fa; è stata recentemente restaurata dal suo nipote Giacomo Dini, con il quale ho avuto il privilegio di poter scambiare informazioni e la fortuna che mi spiegasse in prima persona il processo dell'intervento realizzato nell'ultimo restauro terminato a giugno del 2014. Lo stesso Giacomo Dini mi ha mostrato l'opera restaurata spiegandomi la metodologia eseguita e le difficoltà con cui si è trovato e mi ha facilitato in

¹⁷ **BANDINI F.** “Confronto tra la tecnica pittorica di Agnolo Gaddi nella Cappella Maggiore di Santa Croce e i precetti del Libro dell'arte di Cennino Cennini” en *Agnolo Gaddi e la Cappella Maggiore di Santa Croce a Firenze* Silvana Editoriale. Firenze 2015

più della documentazione specifica ed anche grafica per la redazione di questa tesi. È stata anche un'occasione unica per poter parlare anche del primo intervento di restauro eseguito dal suo nonno, con la metodologia del 'bario'. Giacomo Dini ha avuto il privilegio di poter lavorare con suo nonno nei primi anni di formazione professionale ed ha avuto la soddisfazione di poter lavorare nell'opera dove proprio suo nonno, insieme a Enzo Ferroni, crearono il metodo che li fatti diventare internazionalmente famosi. Mi pareva fondamentale studiare gli ultimi interventi eseguiti su questa pittura per poter verificare l'efficacia e durabilità della metodologia, e soprattutto dei suoi composti, a distanza di vari decenni.

Questo capitolo si conclude con la mia esperienza personale nella campagna del bario nel ciclo pittorico delle *"Le Storie della Vera Croce"* di Agnolo Gaddi della quale ho già parlato precedentemente. In questo capitolo, inserisco dati precisi della metodologia di applicazione vissuta in prima persona, e l'interessante intervista che ho avuto l'opportunità di realizzare recentemente alla Dott.ssa Maria Rosa Lanfranchi nella quale spiega la sua esperienza come direttrice tecnica del cantiere, con particolari tecnici ed i motivi principali che la portarono a variare lo sviluppo e applicazione della campagna del 'bario'. La metodologia particolare di quest'applicazione è stata caratterizzata dalle grandi dimensioni degli impacchi con cui venivano trattate le scene¹⁸ e che è stata programmata per poter realizzare un unico impacco per ogni scena. Spiegherò anche perché, dovuto a cause esterne al programma specifico, di restauro si dovette invertire il processo convenzionale di applicazione con il quale si procede normalmente dal basso verso l'alto, variando in questo caso il processo "classico" di applicazione del trattamento del metodo Ammonio-Bario.

In uno sforzo ancora più grande da parte della scienza a favore del restauro per perfezionare la compatibilità ed efficacia di alcuni processi consolidanti (preconsolidanti) con materiali inorganici, si sono sfruttate le nanotecnologie per sintetizzare un materiale completamente compatibile con il substrato di matrice carbonatica.

¹⁸ Quasi 50m²

Nel 3° Capitolo affronto l'argomento delle nano-particelle di idrossido di calcio che nascono come perfezionamento di un trattamento tradizionale impiegato soprattutto come preconsolidante (trattamento all'acqua di calce) di chiara compatibilità col substrato carbonatico, ma che spesso comportava degli inconvenienti dovuto al fatto soprattutto della poca solubilità del grassello in acqua e la sua poca penetrazione. Dopo un'introduzione logica dove parlo della calce come materiale, le sue caratteristiche e il suo impiego nel mondo edile, nell'arte e nel restauro; spiego l'inizio della sintesi delle nano-particelle di idrossido di calcio che ebbero come primo obiettivo il cambio di mezzo disperdente e in un secondo momento la riduzione delle dimensioni a materiale nanometrico, migliorando indubbiamente le loro prestazioni. Sintetizzate e brevettate dal CGS/ del dipartimento di chimica dell'Università di Firenze, dopo le prime sperimentazioni di applicazione sulle varie opere di restauro, le nano-particelle di idrossido di calcio si sono rivelate come un materiale idoneo per il preconsolidamento nella fase propedeutica alla pulitura della superficie pittorica. A partire dal successo nel mondo del restauro delle particelle di idrossido di calcio di uso molto diffuso, si stanno facendo delle sperimentazioni su delle altre nano-particelle di idrossidi di altri elementi alcalino terrei; che risultano utili da sole oppure in combinazione con quelle di calcio. Quindi dopo il percorso storico della sintesi e delle prime sperimentazioni su pitture murali in Italia, concludo con gli ultimi aggiornamenti su altre nano-particelle impiegate a fini desolfatanti e consolidanti.

"Qualsiasi intervento di conservazione, sia su beni mobili che immobili, deve prefigurare non solo il restauro dell'opera, ma anche la puntualizzazione di condizioni ottimali per prevenire il degrado futuro, ossia deve prevenire, per quanto possibile, ulteriori interventi di restauro" (Enzo Ferroni)

PREMISA INICIAL DE ESTUDIO: Del deterioro a la consolidación. La sulfatación.

La consolidación superficial¹ tanto preventiva como final, resulta ser una de las fases más investigadas por la ciencia aplicada a la restauración. Especialmente en el caso de las pinturas murales que por su propia constitución, tratándose de sustratos porosos, se deben hacer reflexiones y consideraciones específicas acerca de los materiales a utilizar en este tipo de operaciones. La consolidación que es una fase fundamental y compleja, requiere de una fuerte sensibilidad y de un gran conocimiento en la materia para ser llevada a cabo correctamente, los restauradores-conservadores y científicos de varias disciplinas (químicos, físicos...) que han trabajado y trabajan en Florencia desde hace años han demostrado cumplir con rigor científico en la investigación y ejecución de las técnicas aplicadas a la restauración. En cuanto a la consolidación de las pinturas murales, fase en la que centro mi investigación, destacan sus estudios y metodologías específicas basadas en el uso de consolidantes inorgánicos como ya he constatado en la introducción.

Para hablar de consolidación con materiales inorgánicos tenemos que hablar primero de cuáles son las causas de la degradación de las pinturas murales que nos llevan a realizar tales intervenciones, en especial de la causa que comporta mayores daños, la degradación producida por contaminación de sales solubles y sobre todo, como veremos a continuación la degradación por las sales parcialmente solubles; que dada su media solubilidad tienen una cinética propia y comportamiento característico que las convierte en las sales

1 Término empleado para diferenciarlo de las operaciones de consolidación estructural; que son aquellas que se realizan entre los varios estratos que conforman la pintura mural en toda su globalidad. La consolidación superficial está sin embargo destinada a restablecer la cohesión del sustrato poroso cerca de la superficie (los primeros milímetros), por lo tanto correspondiente al *intonaco* pictórico y superficie pictórica (que en el caso de los frescos elaborados a "*buon fresco*" se trata de una sola cosa). En el presente trabajo me ocuparé de metodologías y operaciones de consolidación estrictamente superficial.

potencialmente más dañinas para los sustratos porosos de las pinturas murales en matriz carbonatada.

La degradación de la superficie pictórica se manifiesta como consecuencia del deterioro de los materiales que la componen, las causas de dicha degradación podrán ser de origen físico, químico y biológico; pero dichos procesos, independientemente de su origen, tendrán siempre un factor en común: la presencia de agua. Su acción destructiva puede manifestarse a través de fenómenos físicos; como el hielo-deshielo de la propia agua, pero sobre todo en combinación a las sustancias disueltas en ella (agentes contaminantes), provocando en ese caso, procesos de tipo químico muy destructivos para el sustrato poroso: la disgregación del sustrato con formación salina a expensas de la propia matriz carbonatada. Dichas sales seguirán a su vez procesos físicos igualmente dañinos, como la cristalización y recristalización por hidratación y deshidratación de los cristales de dichas sales que provocarán tensiones que provocarán levantamientos, roturas y pérdida de sustrato pictórico. No podemos olvidar la degradación producida también por fenómenos de tipo biológico; como la proliferación de organismos y microorganismos que se desencadena gracias a la presencia de agua y a determinadas condiciones idóneas que permiten su crecimiento y desarrollo.

Junto al factor del agua, la temperatura es un factor que interfiere en estos procesos de degradación, contribuyendo a desencadenarlos o cumplir ejercer de catalizador de dichos procesos. Por ello cuando se habla de sales se tiene que hablar de parámetros higrométricos; por lo tanto de agua (humedad) y temperatura, ya que en el proceso de solución, transporte y cristalización (con hidratación y deshidratación) jugaran un papel primordial ambos factores. Ambos parámetros se muestran muy peligrosos cuando varían continuamente. Las fluctuaciones de humedad y temperatura continua, comportan cambios continuos del contenido de humedad (agua) en el material provocando daños de índole físico como químico, y por supuesto biológico.

Los procesos de alteración de la estabilidad de los materiales de los bienes artísticos afectan principalmente la superficie, ya que es ésta "la piel" de la obra en contacto con el ambiente. En el caso concreto de las pinturas murales, se añaden, además de los típicos fenómenos de superficie, aquellos unidos al carácter heterogéneo de los estratos constitutivos de dichas pinturas y la interacción entre las capas que la componen. Se debe además, considerar como

"ambiente", no sólo el exterior, sino también los estratos internos que están en contacto directo con la superficie pictórica (de fuera adentro), y por lo tanto, todo aquello que suceda en el interior, afectará más tarde o más temprano también en superficie.

Los procesos de deterioro de las pinturas murales dependerán sobretodo de la inestabilidad del este sistema abierto al que pertenece la obra mural, al cual ya hacía referencia en páginas anteriores en la introducción: aire-agua-sustrato poroso-estructura mural, en donde se provocaran continuas fluctuaciones que favorecerán la formación de sales, su cristalización y re-cristalización. Pero vamos a ver cuáles son las condiciones para que la cristalización se produzca.

Una sal en solución puede cristalizar sólo cuando la concentración de dicha solución supera el punto de saturación. En una pared, las condiciones de sobresaturación; por lo tanto las posibilidades de que una sal cristalice; se producen cuando la humedad relativa del ambiente es más baja que la humedad relativa en equilibrio de la solución saturada de dicha sal. Cuando la humedad relativa baja las sales cristalizan, cuanto más baje más cristalizan. Contrariamente, si la humedad relativa aumenta, las sales cristalizadas se disuelven.

Las soluciones salinas que circulan y se difunden en el interior de los poros del *intonaco* están normalmente diluidas y para alcanzar el punto de saturación necesitan una fuerte evaporación. El lugar perfecto para que esto suceda es en proximidad a la superficie, o mejor todavía sobre ella. Está claro por lo tanto, que si en cualquier superficie porosa el mecanismo de acción de las sales ejerce un poder disgregante y destructivo, en el caso específico de las pinturas murales en dónde la superficie es "pictórica" supone un grave peligro para la integridad y conservación de las capas pictóricas.

De todo lo dicho hasta ahora se deduce, por lo tanto, que el estado de conservación de una superficie pictórica y su degradación derivada por presencia de sales, estará directamente relacionada al grado de solubilidad de las mismas. En el caso de sales insolubles (o prácticamente insolubles) como CaCO_3 , BaSO_4 , BaCO_3 , producen una pequeñísima cantidad de producto debido a la poca concentración a la saturación; pueden cristalizar ya sea en superficie que por debajo de la superficie pictórica pero tratándose de cantidades de producto casi irrelevante no son suficientes para provocar daños. En el caso de sales sin embargo muy solubles (e.g. nitratos como el NH_4NO_3 , NaCl), la cristalización se produce por evaporación muy elevada y comporta la formación de eflorescencias muy evidentes que se

forman por encima del estrato pictórico; estas especies salinas no suponen una grave amenaza para las superficies pictóricas, pudiendo provocar daños limitados. Sin embargo la especie en potencia más peligrosa para los sistemas porosos como las pinturas murales y su superficie pictórica son las sales parcialmente solubles.

Este tipo de sales contribuye, no solo a cerrar los poros y a la formación de pátinas superficiales; sino que además su solubilidad media favorece que tengan cierta tendencia a cristalizar por debajo del film pictórico, provocando con su difusión, la expansión y contracción del sistema poroso, debido a los procesos de cristalización y re-cristalización, provocando graves consecuencias de pérdida de cohesión, numerosos y difundidos levantamientos y pérdidas de pequeños fragmentos, dotando a la superficie pictórica un aspecto general pulverulento. Entre los varios tipos de sales parcialmente solubles que se pueden formar, los sulfatos de calcio son sin lugar a dudas los más peligrosos y son los responsables del así llamado fenómeno de "sulfatación".

El sulfato de calcio bihidrato, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, producirá daños de tipo físico y químico. Cristaliza con diferentes cantidades de agua, y a cada estado de hidratación corresponde un volumen diferente debido a que el yeso aumenta de volumen cuando se hidrata. El aumento de volumen se producirá en las zonas cálidas de la pared; en las partes frías, debido a la condensación; el yeso en este caso se solubilizará en lugar de hidratarse. En este proceso de hidratación y consiguiente aumento de volumen, la sal ejerce una cierta presión que se llama "presión de hidratación". Una vez esta presión supere la capacidad de resistencia por parte de los materiales del sistema poroso estos se romperán contribuyendo a la disgregación, de tipo físico, del *intonaco* con un aumento de la porosidad, que deja además vía libre a albergar posibles futuras sales. En el caso que el sistema poroso resista a esta presión ejercida por parte de las sales, los cristales serán expulsados hacia la superficie y se formarán las eflorescencias (por encima de la superficie) comportando daños de índole sobre todo estética.

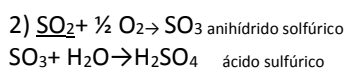
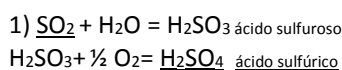
De todos modos la sede de la cristalización y la degradación que ésta comporta, no dependerán solamente de la especie salina, sino de otros factores que tendrán que ser tenidos en cuenta en el contexto en donde se produce la cristalización de las sales, como el micro clima en el momento de la cristalización, que marcará la velocidad del proceso. La velocidad podrá ser rápida o lenta en base a este microclima contribuyendo a la formación

de diferentes formas cristalinas (formación de núcleos cristalinos o crecimiento de cristales separados). Otro factor a tener en cuenta serán las características del *intonaco* pictórico que puede ser más o menos poroso, y por lo tanto más o menos compacto lo que comportará también formaciones salinas diferentes.²

El tipo de disgregación de origen químico, encuentra su origen en la producción de sulfato de calcio bihidrato ("yeso": CaSO₄·2H₂O) a expensas de la propia matriz carbonatada de las pinturas murales. El ácido sulfúrico (H₂SO₄)³; formado a partir de los gases atmosféricos (anhídrido sulfúrico, SO₃)⁴ disueltos en agua, normalmente de condensación; ataca el

² En el caso de *intonaco* poco poroso y muy compacto, los cristales se difundirán de manera poco homogénea como subflorescencias y eflorescencias, con formación de micro levantamientos puntiformes (pústulas) debido a la acumulación del yeso por debajo de la capa pictórica y pérdidas de capa pictórica, debido a la presión de hidratación de forma característica ("cráteres"). Sin embargo en el caso de *intonaco* poroso y aplicado de manera homogénea, los cristales del yeso se formaran también de manera homogénea con tendencia a formar pátinas blanquecinas sobre la superficie.

³ La formación del ácido sulfúrico responsable de la disgregación del sustrato cálcico deriva de la oxidación de el anhídrido sulfuroso (SO₂), y puede seguir dos vías, por oxidación del ácido sulfuroso o por oxidación directa del anhídrido sulfuroso; en cualquier caso para ambos procesos será imprescindible la presencia de agua:



El SO₂, es una sustancia contaminante que deriva de la combustión de los compuestos del azufre muy abundante en las áreas urbanas. En presencia de humedad y otros componetes catalizadores (como los oxidos metálicos, radiaciones solares) se produce una reacción según un proceso de fase heterogénea líquido-gas. El ácido derivado es más fuerte que el que deriva del anhídrido carbónico. Resultados de numerosas investigaciones confirman que el proceso de producción de ácido sulfúrico sea más frecuente en invierno cuando mayor es la concentración de SO₂, a causa de mayores emisiones de contaminantes atmosféricos producidos por las calefacciones domésticas y de la mayor cantidad de humedad presente en el aire. En el caso de las pinturas murales esta humedad se manifestará, con frecuencia, como agua de condensación que se formará sobre las superficies más frías, y debido a su contenido ácido, atacará el carbonato cálcico del sustrato pictórico.

Ver:

BAEDCKER P.A, REDDY M.M. *The Erosion of Carbonate Stone by Acid Rain.* Journal of Chemical Education, vol.70,Nº.2, febrero. 1993.

OETER M. *Pulitura di pitture murali e materiali lapidei con resine a scambio ionico.* Tesis de licenciatura en Conservación y Restauración de material pétreo y pintura mural de la *Fachbereich Restaurierung und Konservierung von Kunst und Kulturgut.* Universidad de Köln. Alemania. 1991.

⁴**LALLI CG.** "L'inquinamento ambientale e il degrado delle opere d'arte esposte (problematiche di degrado, restauro e conservazione)" en *I Convegno Internazionale sul restauro. Il restauro in Europa e il contributo degli Schiavoni Molisani* dirigido por Carlo G.Lalli. 8-9 de diciembre 2007. Montemitro (Campobasso).Linea Grafica editrice 2007, pp. 49-74

carbonato de calcio y lo transforma, por acción corrosiva de éste ácido fuerte (H_2SO_4), en sulfato de calcio⁵. El sulfato de calcio bihidrato ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), puede encontrarse también sobre las superficies pictóricas como yeso de depósito atmosférico. Se trata en este caso, de partículas de yeso que se pre-forman en la atmósfera por contacto del ácido sulfúrico ambiental con las partículas de carbonato de calcio que encuentra en suspensión en la atmósfera ($\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$). Este sulfato de calcio, conocido como "yeso de depósito" está presente sobre todas las superficies, principalmente las de ambientes urbanos⁶. En un proceso lento de solubilización, pueden lograr disolverse y entrar también en la red capilar del sustrato pictórico formando eflorescencias que acabarán llevando a cabo su acción destructiva sobre la matriz carbonatada, con descohesión, disgregación y pérdida de material pictórico.

El fenómeno de sulfatación provocado por la presencia de sulfato de calcio bajo forma de subflorescencias; se manifiesta en la superficie pictórica como micro levantamientos puntiformes ("pústulas"); o por pérdida de material pictórico de forma esférica característica ("cráteres"). Sin embargo cuando las sales cristalizan en el exterior de los materiales y la sulfatación se manifiesta bajo forma de eflorescencias, el daño suele ser solamente de índole estético, sin producirse daños mayores. En el caso de las pinturas murales; las eflorescencias salinas inducen en algunos casos; a transformaciones físico-químicas de las capas pictóricas y sus sustratos, lo que suele implicar virajes cromáticos debido a la modificación de la naturaleza de los pigmentos. Por ejemplo, en ambientes muy húmedos, el blanco de plomo⁷ ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$) puede transformarse en óxido de Pb (PbO_2), de color

⁵ La presencia de sulfato de calcio dentro del *intonaco* pictórico será fruto de la formación del sulfato como producto de corrosión del carbonato de calcio de la propia matriz carbonatada. En este caso el anhídrido sulfúrico (SO_3 , formado por oxidación del SO_2) puede estar presente en el agua de condensación que se encuentra sobre las paredes más frías de las pinturas murales. En la propia agua de condensación se formará ácido sulfúrico (de la reacción: $\text{SO}_3 + \text{agua} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$) que como ácido fuerte "atacará" el carbonato de calcio transformándolo en sulfato de calcio (CaSO_4) y produciendo de este modo la disgregación de origen químico del sustrato poroso en matriz carbonática.

⁶ Como producto de la combustión de leña, carbón, hidrocarburos pesados (por ejemplo el queroseno), aceites de combustión...se produce anhídrido sulfuroso (SO_2). El anhídrido sulfuroso (SO_2) en la atmósfera; debido a la presencia de óxidos metálicos como catalizadores; forma anhídrido sulfúrico (SO_3), éste a su vez, al encontrar agua en la atmosfera, forma ácido sulfúrico (H_2SO_4). El ácido sulfúrico en contacto con partículas de carbonato de calcio (CaCO_3), que se encuentran en la atmósfera en suspensión, formará yeso en el aire que acabará depositándose en todas las superficies, y por supuesto sobre las superficies porosas (yeso de depósito) dónde por procesos lentos de disolución acabará penetrando en el sustrato pictórico. La presencia de yeso en la superficie pictórica, en este caso, será por deposición atmosférica

⁷ En italiano conocido como *biacca*

marrón; y la azurita ($2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$) de color azul puede transformarse en malaquita ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$), de color verde. Estos fenómenos se desencadenan en presencia de humedad elevada y se ven acelerados por fenómenos de condensación⁸.

En resumen podemos decir que la sulfatación es un proceso de formación de sulfatos oxigenados del azufre con iones metálicos que forman yeso. La sulfatación está provocada frecuentemente por la acción de los óxidos del azufre (anhídrido sulfuroso SO_2 y anhídrido sulfúrico SO_3) presentes en el aire (concentraciones mayores en ambientes contaminados). Estos óxidos, en contacto con el agua se transforman en sus correspondientes ácidos que pueden reaccionar con sustratos sensibles a la acción ácida de los mismos, produciendo su corrosión (disgregación del CaCO_3). Hay que tener en cuenta, de todos modos, que la fuente de sulfato de calcio bihidrato ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) proviene frecuentemente de "yeso de depósito", presente como partículas atmosféricas que se depositan en la superficies. Este tipo de proveniencia no siempre se tiene en cuenta; y sin embargo es muy probable que la presencia del yeso en las superficies pictóricas se deba la mayor parte de las veces, a dicho origen. Al respecto Matteini destacaba :

" Del origine del gesso da deposito di particellato di solito non si parla molto nella letteratura internazionale perchè è di solito più accreditata l'altra versione, dell'interazione diretta tra monumetno e piogge acide, nebbie acide..., sebbene esistano prove inofutabili a sostegno del primo meccanismo. Come potrebbero infatti formarsi croste nere a matrice gessosa sui bronzi all'aperto che sono manufatti metallici privi di calcio?. Eppure le croste sui metalli hanno la stessa identica morfologia e composizione si quelle sui marmi e sulle pietre. Dunque, non escludendo l'interazione diretta, dobbiamo ammettere che una grande quantità del gesso che si ritrova sulla superficie dei mponumenti all'aperto proviene dal particellato pre-formatosi in atmosfera che si deposita poi sugli oggetti, inizialmente come polvere, venendo sucessivamente a concrezionarsi." ⁹

⁸ En algunos casos estos fenómenos pueden verificarse incluso en ambientes relativamente secos en presencia de sales muy solubles, que al tener fuertes capacidades higroscópicas poseen una gran capacidad de retención de agua en la zona puntual que corresponde al la eflorescencia, creando en ese punto concreto un micro clima húmedo que provocará la alteración cromática

⁹ **MATTEINI M.** "Consolidanti e protettivi di natura minerale in uso sui manufatti di interesse artistico ed archeologico costituiti da materiali porosi" Incontri di Restauro 3 – Trento, 25-27 Febbraio 1999.pág 55

De todo lo dicho anteriormente se deduce que, en las intervenciones de restauración, para restablecer la cohesión perdida que se manifiesta en las zonas donde se ha desencadenado la cinética de degradación provocada por los sulfatos de calcio, nos tendremos que focalizar en la eliminación de sus cristales. Dicha eliminación será una operación que irá directamente unido al de la consolidación.

La sulfatación comporta la disgregación y la descohesión de la superficie; por lo tanto, para realizar las operaciones de limpieza y desulfatación sin riesgos de pérdidas de material pictórico, se deberá realizar una intervención de consolidación preventiva (pre-consolidación). Hay que tener en cuenta además, que una vez desulfatada la superficie; estamos por supuesto contribuyendo a frenar la degradación progresiva del yeso por una parte; pero por otra, estamos debilitando la superficie. Los cristales del sulfato de calcio eliminado, actuaban de puntos de anclaje de las partes deformadas por él mismo. Por lo tanto, una vez finalizadas las operaciones de desulfatación, deberemos indudablemente intervenir con operaciones de consolidación. En algunos casos, como ya veremos, algunos reactivos empleados para las operaciones desulfatantes (e.g. carbonato de amonio, bicarbonato de amonio), no sólo solubilizan el sulfato de calcio ("yeso") sino que forman compuestos de neoformación (CaCO_3) que contribuyen en parte a la acción cohesiva que se pretende restablecer. La aplicación sucesiva de sustancias consolidantes (y desulfatantes), completará el resultado de recohesión del sustrato.

**CAPÍTULO 1: SCUOLA FIORENTINA DEL RESTAURO...un poco de historia,
del *strappo* a la consolidación. Creación del método "del Bario"**

I. INTRODUCCIÓN

**II. CREACIÓN DEL LABORATORIO FIORENTINO, *GABINETTO DEI RESTAURI DELLA
SOPRINTENDENZA DI FIRENZE*. NACIMIENTO DE UNA ESCUELA DE *ESTRATTISTI***

III DEL *STRAPPO* AL DESCUBRIMIENTO DEL MÉTODO *AMMONIO-BARIO*.

“I pionieri di allora furono pochi, non avevano laser, spettrometri in trasformata di Fourier, acceleratori di particelle ultra-sofisticati, cromatografi, tecniche di PCR, microscopi elettronici a scansione ambientale, diffrattometri a raggi x di ultima generazione e quant’altro è invece oggi disponibile (...) non lavoravano in équipe ma soli, in mezzo all’indifferenza del loro tempo ...e affrontavano la materia senza aiuti, col cervello e con le mani, con la ragione e la fantasia.” (Luigi Dei)

I. INTRODUCCIÓN

La gran tradición artística italiana ha llevado a la formación precoz de una actividad en restauración y a un debate teórico sin precedentes en Europa. El caso de Florencia y toda la región Toscana es ejemplo de ello, su propia escuela artística unida a un fuerte interés por el coleccionismo que se impulsará ya en época medicea, será la base de la identidad de esta ciudad, referencia internacional del Arte, de la Conservación y la Restauración.

Creo oportuno pues, dedicarle un merecido capítulo a la *scuola fiorentina* de la restauración, a su creación y a su pertinente relación con el tema principal de mi tesis de estudio; la consolidación con materiales inorgánicos, y en particular al descubrimiento y uso del método *Amonio-Bario* que revolucionaría el planteamiento de dicha operación.

La causa principal del deterioro de las pinturas murales proviene del propio soporte mural. En la historia de la restauración, antes de llegar al estudio y aplicación de los consolidantes inorgánicos, careciendo de otras alternativas metodológicas, consideraban la extracción de la pintura del soporte como única técnica posible para la prevención y salvaguardia de las pinturas murales. Sobre todo para “liberarlas” de su peor enfermedad: la sulfatación. En Florencia (y alrededores) ya sea el *stacco*¹ como el *strappo*² se practicaron siguiendo una

¹ Existe una técnica de *stacco a massello* y una técnica de *stacco* simple. En cuanto al *stacco a massello* se trata de una técnica que prevé el corte de la pared a lo largo de todo el perímetro de la obra y por detrás la sección de todas las capas de mortero incluida la propia pared. Técnica de operación muy compleja muy antigua que ya era mencionada por Vitruvio y Plinio, estas operaciones las realizaban normalmente arquitectos o escultores. El *stacco* técnica de arranque a través de la cual se separaba la pintura de la pared junto al mortero pictórico. Esta técnica aligeraba el peso del soporte y limitaba las complicaciones derivadas del corte de la pared respecto al *stacco a massello*. En ambos casos la pintura tenía que ser protegida con varias capas de telas (de dos o tres) que se aplicaban de modo preventivo sobre la superficie pictórica. En la técnica del *stacco* una vez arrancada y realizadas las operaciones necesarias en el reverso (rebajar el espesor del mortero, nivelado del mismo y estucado final) era necesario la construcción de un nuevo soporte para colocar de nuevo la pintura. La técnica del *stacco* fue muy difundida en el siglo XIX, fue llevada a cabo con gran maestría por el restaurador Gaetano Bianchi, un ejemplo de ello fue el *stacco* que realizó en la “*Trinità*” de Masaccio de *Santa Maria Novella*.

Para mayores informaciones sobre las técnicas de arranques consultar:

LANFRANCHI MR., MARIOTTI PI. *Il distacco delle pitture: metodi e material* en **CIANCABILLA L., SPADONI C.** *L’incanto dell’affresco* Vol.2. Silvana Editoriale. Ravenna. 2014 pp.97-105

orientación cultural de la restauración muy marcada sobre todo entre los años 50 y finales de los 60 del siglo XX. Las técnicas de arranque fueron consideradas durante este periodo, como el único método eficaz para evitar su ruina y de este modo, asegurar la conservación y transmisión de las pinturas murales a las generaciones venideras, ya que se desconocía, en ese momento, cómo subsanar con éxito el deterioro que afectaba los muros³.

Es por ello que también dedicaré parte de este capítulo a las técnicas de arranque (*stacco* y *strappo*) y a la historia de estas técnicas por su vinculación directa en el pasado con la *scuola fiorentina*. Los restauradores de dicha escuela llegarán a ser los más hábiles en dichas técnicas, hoy completamente en desuso, pero que considero importantísimo su estudio⁴ y tomo además, como punto de partida al nacimiento de la nueva actitud del restaurador de pintura mural frente a una restauración unida a la ciencia; que nace precisamente hacia finales del primer trienio del siglo XX (inicios de la formación de la *scuola fiorentina*) y que

² Técnica a través de la cual se arrancaba sólo la película pictórica de la pintura mural. De este modo se obtenía un estrato más ligero y flexible, libre de mortero original. Para ello la superficie tenía que ser protegida con telas encoladas (normalmente dos, una de algodón y otra de cáñamo o lino) que fuesen además lo suficientemente fuertes para permitir arrancar sólo "la piel" de la pintura mural. Una vez separada del *intonaco* pictórico, la pintura se adhería a una tela que estaba tensada en un bastidor provisional con un proceso análogo al reentelado realizado en las pinturas sobre tela. Posteriormente se colocaba en un soporte definitivo. Ver:

Op cit LANFRANCHI MR., MARIOTTI PI. 2014, pp.97-105

³ Significativas son las palabras de Procacci: " *ho cercato di vedere se fosse stato possibile porre rimedio alla rovina solo con il far consolidare, sul posto, colore e intonaco. Ma mi sono poi dovuto convincere, purtroppo, davanti all'amara evidenza dei fatti, che queste operazioni di fermatura, condotta sopra la superficie ormai fatiscente, potevano praticamente servire solo a ritardare di pochi anni la caduta del colore: la quale poi riprendeva con lo stesso ritmo di prima, se non addirittura in maniera ancora più rapida*" en PROCACCI U. *Mostra di affreschi staccati*, Firenze.1957 pp.10-11

⁴ Conocer estas técnicas y sus modalidades de ejecución lo considero fundamental, no sólo porque forman una parte muy importante de la historia de la restauración sino porque actualmente se está interviniendo sobre muchas de estas obras que en su día fueron separadas del soporte mural y transportadas a un nuevo soporte. Estas obras presentan hoy en día, problemáticas de conservación a las que hay que hacer frente, en algunos casos teniendo que sustituir dichos soportes por otros nuevos, limitando lo más posible los riesgos de dichas intervenciones. De gran actualidad es la intervención realizada en las pinturas murales del *Chiostro Verde di Santa Maria Novella* en Florencia, verdadera antología de varias modalidades de arranque realizados desde principios del siglo pasado a la postguerra de la IIª Guerra Mundial. Intervenciones de arranques realizadas por restauradores como Domenico Fiscali a principios de siglo XX (1909); por Leonetto Tintori en los años cincuenta del mismo siglo, pasando por una posterior intervención puntual del ICR.

Para la actual restauración se ha creado un grupo de trabajo formado por restauradores y científicos, que estudian como minimizar los riesgos en dichas actuaciones: **DISCOVER** "*Dipinti murali Staccati: criticità della CONserVazione E studio di interventi per la riduzione dei Rischi*", formado por restauradores del OPD, científicos del CNR- ICVBC (Centro Nazionale di Ricerca-Istituto Valorizzazione Beni Culturali. <http://discover.fi.cnr.it/Gruppo.html>

Para mayor información sobre las pinturas arrancadas del *Chiostro Verde di Santa Maria Novella* y su última restauración consultar:

BANDINI F., FELICI A "Il restauro delle pitture mural distaccate del lato est del Chiostro Verde di Santa Maria Novella a Firenze" en CIANCABILLA L., SPADONI C. *L'incanto dell affresco* Vol.2. Silvana Editoriale. 2014 Ravenna.

culminará con el descubrimiento del método "*Ammonio-Bario*", también conocido como método *Ferroni-Dini* (o *Dini-Ferroni*), nombre de sus dos protagonistas: un químico y un restaurador (claro ejemplo de esta unión entre la restauración y la ciencia).

El método *Ammonio-Bario*, nace precisamente como método alternativo a las técnicas de arranque. Dichas técnicas satisfacían, hasta ese momento, las exigencias de las situaciones de deterioro con las que tenían que enfrentarse los restauradores. Sin embargo, después de las inundaciones que arrasaron Florencia en 1966, la humedad elevadísima presente y las eflorescencias salinas que se manifestaron de forma masiva en las pinturas murales de la ciudad, no permitieron llevar a cabo con éxito los arranques que se estaban realizando para salvar las pinturas murales (único método considerado eficaz hasta el momento). Como explicaré con más detalle, el mismo Dino Dini, figura clave de este momento histórico, pasará de ser un gran activista de las técnicas de arranque, a uno de los principales protagonistas del "revolucionario" método *Ammonio-Bario* (i.e. *Ferroni-Dini*), por el que es conocido internacionalmente en el mundo de la restauración y de la ciencia aplicada a esta disciplina.

Gracias a la estrecha relación que empezó a crearse entre el *Laboratorio di Restauri* de Florencia (i.e. "*Gabinetto Restauri*"), la *Università degli Studi di Firenze* y el CNR (Centro Nacional de Investigación); nacida a partir de la necesidad de encontrar soluciones a la catastrófica situación en la que se encontraba el patrimonio artístico de la ciudad; se concentrarían todas las investigaciones, a dar prioridad a la consolidación del soporte mural y de su superficie pictórica, ante la imposibilidad, en ciertas ocasiones, de realizar las operaciones de arranques. Actuando de este modo, no sería ya necesario separar las pinturas de la pared.

Debido a las consecuencias provocadas por un desastre natural, había cambiado la cultura, el planteamiento y la praxis de la restauración.

La preocupación principal en ese momento era la de frenar el deterioro y resolver las causas desencadenantes desde el origen del mismo. El arranque se tuvo que descartar, la opción de separar la pintura del soporte, no fue posible llevarla a cabo debido al estado en el que se encontraban las obras, y a las condiciones ambientales a las que estaban sujetas. Contrariamente, de haberse realizado, hubiese conllevado la pérdida de obra pictórica debido a las pésimas condiciones en las que éstas se hallaban.

Es a partir de entonces que la fase de consolidación toma su papel protagonista en el proceso del proyecto de restauración. Era momento de reflexión; los esfuerzos de restauradores y científicos se concentraron en el estudio y la práctica de intervenciones específicas para la estabilización de la materia *in situ* y al control de todas las reacciones químico-físicas que ponían en peligro la conservación del patrimonio artístico. Se da paso a partir de ese momento, a las metodologías de consolidación propuestas y elaboradas por científicos y restauradores en alternativa al arranque; al uso de consolidantes inorgánicos

en alternativa a los de origen orgánico. Nació el verdadero concepto de "consolidación" tal cual lo concebimos actualmente.

II. CREACIÓN DEL LABORATORIO DI RESTAURI FIORENTINO: "GABINETTO RESTAURI" DELLA SOPRINTENDENZA DI FIRENZE. NACIMIENTO DE UNA ESCUELA DE ESTRATTISTI

Es difícil marcar un antes y un después o indicar una fecha concreta de la formación de la *scuola fiorentina* de restauración, ya que ésta es fruto de una larga tradición en este campo, derivada de una natural preocupación por el mantenimiento, tutela⁵ y recuperación del vasto patrimonio artístico que contiene esta ciudad, su provincia y todo el territorio toscano. La magnitud en número e importancia, se podría afirmar casi con total seguridad, como única en el mundo.

Muchos textos marcan como inicio de la *scuola fiorentina* de restauración, las trágicas inundaciones de Florencia del año 66 del siglo pasado, y sí serán desde luego, una rampa de impulso para la que podríamos llamar una restauración "moderna"; pero habría que remontarse sin embargo al año 1932 para encontrar los orígenes de una verdadera "escuela", en este año se crea el *Laboratorio di Restauri di Firenze "Gabinetto dei Restauri della Soprintendenza⁶ di Firenze"*, centro nacido a partir de la necesidad de cambiar el sistema de organización de la restauración de las obras de arte tal y como venía haciéndose hasta entonces. Dicho cambio permitiría desde luego, actuar con mayor rigor y seriedad sobre el patrimonio artístico; para ello, se creó una estructura dotada de herramientas de trabajo tecnológicamente y científicamente a la avanguardia dirigida por un coordinador responsable; fue nombrado para ocupar dicho cargo, Ugo Procacci⁷, elegido por su

⁵ La preocupación por regular la tutela de los bienes culturales bajo el amparo de la ley se remonta ya a siglos pasados, Ver del mismo autor

EMILIANI A. *Leggi, Bandi e provvedimenti per la tutela dei Beni Artistici e culturali negli antichi stati italiani (1571-1860)*, Bologna, 1978 Alfa Editori

EMILIANI A *Il dibattito sulla tutela e la salvaguardia del patrimonio artistico culturale italiano dal 1860 al 1923*, Bologna 1973 Alfa Editori

⁶ Entes estatales italianos que tutelan los bienes artísticos, arquitectónicos, arqueológicos, paisajísticos...Las "soprintendenze" están presentes en todas las provincias del territorio italiano.

⁷ **Ugo Procacci**, Firenze 31 de marzo del 1905-Firenze 19 de febrero 1991 . Historiador de Arte. Ver biografía en:

formación e idóneas capacidades para desempeñarlo: ayudante de cátedra de historia del arte en la Universidad de Florencia desde el 1927 hasta 1929, empezó a trabajar como secretario de redacción de la revista florentina "*Rivista d'arte*" entrando en estrecho contacto con el *Soprintendente* Giovanni Poggi (en aquel entonces responsable de los museos de Florencia, llamados *le Gallerie*). Además, sus capacidades extraordinarias de gestión le hicieron pasar en poco tiempo de Inspector extraordinario a director del *Laboratorio di Restauri* y poco después, además, *Soprintendente* de los Monumentos y las Bellas Artes de Florencia, Arezzo y Pistoia, doble cargo que desempeñará entre los años 1958 y 1964. En 1962 asumió también el cargo de soprintendente "*alle Gallerie fiorentine*" hasta su jubilación en 1970. A partir del 1972 empezaría con pasión su actividad de *professore* universitario⁸.

Con la creación del *Laboratorio di Restauri "Gabinetto Restauri"*, Procacci puso en marcha un útil instrumento que aseguraba el disfrute y valorización de las obras de arte así como un foro importantísimo para los restauradores en activo de aquel entonces. Creó un taller donde los restauradores podían ir a trabajar en un espacio común en el cual, contaban además con todo tipo de instrumentación de última vanguardia. El *Laboratorio* estaba situado en el primer piso de la *Galleria degli Uffizi*, en los locales que se conocían como "*la Vecchia Posta*" (vieja oficina de Correos). El gabinete de restauración contaba con un reducido número de personal: unos pocos restauradores de telas y tablas, dos carpinteros y un dorador. Entre ellos destacaría la figura de Augusto Vermehren⁹; apasionado de las aplicaciones tecnológicas a los procesos de restauración, a él se debe que el taller dispusiera de instrumentación a la última. Construyó un aparato de rayos X especialmente diseñado para el estudio y diagnosis de obras de arte gracias a estar en contacto con empresas alemanas que trabajaban en este campo¹⁰. Fue llamado por Cesare Brandi para colaborar con el *Istituto Centrale di Restauro*, construyendo también para ellos un aparato igual que el

VV.AA *Dizionario biografico dei soprintendenti storici dell'arte (1904-1974)*. Direzione generale del patrimonio storico artistico ed etnoantropologico. Centro studi per la storia del lavoro e delle comunità territoriali. Bononia University Press. 2007

⁸ **FROSININI, C.** "Ugo Procacci: il Maestro" *OPD Restauro* .nº3, 1991, pp 7-9

⁹ **VERMEHREN A.** *Sulle possibilità stereo-stratoradiografiche di un nuovo tipo di apparecchio a raggi X in dotazione presso L'Istituto Centrale del Restauro di Roma*, 11-12. 1952, p.121 y siguientes.

¹⁰ En 1931 "Siemens-Reiniger-Feifa" construye el primer equipo de rayos X destinado al estudio de pinturas

que había ideado en Florencia¹¹. Entre otros miembros del *Laboratorio*, figuraba también el ingeniero Piero Sanpaolesi, que acabaría siendo el director técnico del Laboratorio y que se convertiría en referente de la restauración arquitectónica¹². Otro miembro del equipo era el restaurador Gaetano Lo Vullo¹³, cuñado de Procacci conocido por sus limpiezas llevadas a cabo con gran precisión y delicadeza. Sin olvidar por supuesto, a Teodosio Sokoloff, especialista en retoque pictórico, y también a Gino Masini, cuyo hijo sería posteriormente director técnico de la Fortezza da Basso; sede de pintura (caballete y mural), escultura lígnea y papel del *Opificio delle Pietre Dure*¹⁴.

El trabajo de tutela de esos años culminó con dos importantísimas exposiciones, en las cuales se expusieron obras restauradas por el *Laboratorio di Restauri* de Ugo Procacci. Estas exposiciones fueron "*La Mostra del Tesoro di Firenze Sacra*" de 1933 y la extraordinaria "*Mostra Giottesca*" de 1937. Se trataba sobre todo de intervenciones que tuvieron como finalidad el descubrimiento del arte medieval, obras del *Duecento* e *Trecento* a las que se les retiraron los extensos repintes que habían modificado, en muchos casos, casi completamente la imagen, devolviéndoles su aspecto original¹⁵. La mayor parte de estas

¹¹ Dicho aparato sigue usándose en la sede de la Fortezza da Basso del Opificio delle Pietre Dure de Florencia.

¹² Años más tarde Sanpaolesi se convertiría en *Soprintendente ai Monumenti e alle Gallerie* de Pisa, cargo que asumirá desde 1943 a 1960. Recordar también su contribución en las investigaciones a través de pruebas radiográficas efectuadas en el gabinete; algunas de ellas quedan reflejadas en el artículo:

SANPAOLESI P., "*Due esami radiografici di dipinti*", en *Bollettino d'Arte*, XXXI. 1937-38, pp. 495-505.

¹³ Lo Vullo nos deja escrito sus reflexiones como restaurador en este artículo, extracto de una ponencia de un congreso del año 1948 :

LO VULLO G., "*Osservazioni di un restauratore a propósito del restauro di dipinti*", Actas del congreso internacional para las artes figurativas, Florencia 1948, pp.174-178

¹⁴ Instituto de Restauración; reconocido oficialmente en 1975 por el Ministerio de *Pubblica Istruzione* (Ministerio de Educación); evolución del primer *Gabinetto di Restauro*, hoy Instituto y escuela de Alta Formación y Estudio (SAFS) fruto de la genial intuición de Umberto Baldini al introducir la formación entre las funciones del nuevo Instituto, diseñado por el mismo, de fama y reconocimiento internacional por su rigor operativo y se labor de investigación. Conserva el mismo nombre de los talleres médeicos del arte de las tallas de piedras duras, y ocupa los mismos locales donde tiene su sede principal (*via degli Alfani*)

¹⁵ Actualmente al hilo de la tendencia, en la conservación-restauración de las obras de arte, de la Mínima Intervención entre otras (concepto que introdujo proféticamente Vishwa Raj Mehra), algunas de estas actuaciones hubiesen sido centro de foros y discusiones e incluso no hubiesen sido llevadas a cabo. Pero en el concepto de la restauración de los años 30 encabezado por la figura de Procacci, la restauración se concebía

limpiezas las realizaron Gaetano Lo Vullo y Vermehren, limpiezas de tipo mecánico llevadas a cabo a través de la ayuda del bisturí y un constante control bajo lupa, dicha metodología "a punta di bisturi" se atribuirá como técnica característica de las limpiezas de la *scuola fiorentina*. Como bien recuerda Martina Urzi¹⁶, esta técnica la introdujo en pintura mural precisamente Dino Dini a principios de los años 30 del siglo XX. Ideada para trabajar con mayor precisión, hacía uso de la punta del bisturí con control a través del uso de la lupa.

Otras de las novedades operativas introducidas en el *Laboratorio* fue la de fotografiar las fases de las intervenciones de cada obra de manera detallada; desarrollar pruebas de carácter científico: previas, durante y después de la intervención; y el uso cada vez más frecuente del análisis radiográfico de las obras (actualmente dichas operaciones forman parte lógica de la rutina y de la praxis de una restauración y de su campaña diagnóstica pero hasta entonces no se realizaba con rigor).

En el "*Bollettino del Arte*" de los años 1935-36 se publicó un artículo¹⁷ en el que se enumeraba con detalle todas las intervenciones de restauración realizadas en el año financiero 1934-35; dicho documento se convertiría en la presentación y prueba de la oficialidad del *Laboratorio di Restauro* (i.e. "*Gabinetto dei Restauri della Soprintendenza¹⁸ di Firenze*"), como ya he explicado, su origen data del año 1932 pero no adquirió carácter oficial hasta el 1934. A pesar de ello, numerosos textos y citas, consideran el 1932 como el año de inicio de la actividad del *Laboratorio*, y así fue realmente, ya que, aunque no fuese todavía oficial, si era ya un centro activo en donde se trabajaba con rigor y disciplina. Así quedaría patente años más tarde, en los catálogos de dos de las grandes exposiciones de arte internacional organizadas en Florencia después de las inundaciones del 1966; "*Firenze*

como una intervención al servicio del análisis filológico de la obra, de allí que no nos tenemos que escandalizar si se eliminaban sistemáticamente todos los añadidos y repintes de épocas posteriores.

¹⁶ **URZI, MARTINA.** *L'esperienza di Dino Dini sul restauro delle pitture murali: Dallo strappo al consolidamento con il bario.* Tesi di Laurea in Diagnostica e Materiali per la Conservazione ed il Restauro. Università degli studi di Firenze. Junio 2014. página 2

¹⁷ **PROCACCI U.** "*Restauri ai dipinti della Toscana*" su *Bollettino d'Arte*, XXIX, 1935/36, pp. 364-383

¹⁸ Ente estatal italiano que tutela los bienes artísticos, arquitectónicos, arqueológicos, paisajísticos... Se dividen por provincias.

Restaura" (1972)¹⁹ y diez años más tarde "*Metodo e Scienza*" (1982-83)²⁰; en dónde se citaba claramente el año 1932 como origen de dicho *Laboratorio*. La primera exposición, además, rendía homenaje a su fundador y director, Ugo Procacci, que se había jubilado recientemente, y a los "cuarenta años" de actividad del *Laboratorio* (1932-1972), tal y como se leería claramente en su título: "*Firenze Restaura. Il Laboratorio nel suo quarantennio*"²¹, confirmando el año 1932, como fecha de origen de la actividad del *Laboratorio di Restauri* (a pesar de que no fuese todavía oficial), y el inicio por lo tanto, de una verdadera "escuela florentina de la restauración".



Fig1. Catálogo de la exposición de "*Firenze Restaura. Il Laboratorio nel suo quarantennio*".

¹⁹ **BALDINI U., DAL POGGETTO P.** *Firenze Restaura e il Laboratorio nel suo quarantennio*. Sansoni Editori 1972 y una nueva edición del 2013 publicada por Edifir, revisada y actualizada por Marco Ciatti, además me gustaría recordar que en la página web del *Opificio delle Pietre Dure* desde el 5 de Diciembre del 2012, como conmemoración de la celebración de los ochenta años del nacimiento de los Laboratorios de *Restaura* se puede hacer una "visita virtual" a dicha exposición del año 1972, pudiendo no sólo "visitar" las salas, sino que además el link esta enriquecido con documentación histórica e filmaciones de la época además de otras informaciones coherentes a la exposición. <http://www.opificiodellepietredure.it/index.php?it/21/news/276/firenze-restaura-1972-mostra-virtuale>

²⁰ **BALDINI U.** *Metodo E Scienza: Operatività E Ricerca Nel Restauro*. Firenze, Sansoni, 1982. Catálogo de la exposición organizada en Florencia en el 1982-83. El volumen documenta los resultados de los trabajos de investigación desarrollados en el sector de Conservación de Bienes artísticos del *Opificio delle Pietre Dure* de Florencia, sobre todo a través de 39 obras de arte toscano restauradas por dicho instituto. Entre las obras expuestas e ilustradas en dicho volumen destacar: *la Primavera* de Botticelli, una de las piezas de Ghiberti de la puerta Este del *Battistero* de Florencia, y el Tríptico de *San Giovanale* de Masaccio. El catálogo contiene además una antología de ensayos y artículos dedicados a las aplicaciones de metodologías científicas para el estudio de las obras de arte.

²¹ En esta exposición se presentaron algo más de doscientas cincuenta obras restauradas en los seis años posteriores a las devastadoras inundaciones de Florencia del año 1966.

Op.cit. **BALDINI U., DAL POGGETTO P.** 1972. Catálogo de la exposición (Firenze, 18 marzo-14 giugno 1972)

Pero volvamos a los años treinta... el nacimiento del *Gabinetto dei Restauri fiorentino* (*Laboratorio di Restauri* de Procacci) y los resultados positivos obtenidos, empezaron a hacer mella; fue a partir de entonces que empezó a organizarse una política de restauración, de tutela y conservación del patrimonio artístico italiano a escala nacional. En 1938 el Ministro de la *Pubblica Istruzione*²², *Giuseppe Bottai* siguiendo las directrices de la *Iª Carta del Restauro dei Monumenti* de Atenas de 1932, decidió convocar a todos los *Soprintendenti* y directores generales, para abordar la responsabilidad de la tutela y conservación del patrimonio artístico italiano. De las intervenciones aportadas en dicha reunión; aun siendo todas ellas de notable interés; casi ninguna tuvo una gran repercusión salvo las intervenciones de Roberto Longhi²³, respecto al problema de la catalogación del patrimonio artístico, y la de Giulio Carlo Argán²⁴, que en el ámbito de la restauración propuso la creación de un "Instituto Central de Restauración" que fuese considerado como centro nacional de referencia y colaboración con otras estructuras de actividades ligadas a la conservación y restauración del patrimonio artístico. Dicho centro debería desempeñar actividades de investigación y de formación para los propios restauradores, así como escuela de formación para futuros restauradores. Es así como, después de ser promulgadas las leyes italianas 1.089 (1 de junio de 1939 para los bienes histórico artísticos) y la 1.497 (29

²² Como ya he aclarado anteriormente el *Ministero di Pubblica Istruzione* sería equiparable a nuestro Ministerio de Educación , que en España se ha llamado también de Cultura, y Educación....actualmente de Educación, Cultura y Deporte

²³ **Roberto Longhi** (Alba, Cuneo 1890 - Florencia 1970). Historiador de arte italiano, catedrático de Historia de Arte Moderno y Medieval de las Universidades de Bologna, primero y Florencia posteriormente. Dotado de una gran perspicacia visual, cualidad que le permitió descubrimientos notables, era uno de los mayores especialistas en el mundo en la pintura de Caravaggio y su escuela. El estudioso exigía en la reunión de Bottai a fines de una correcta investigación científica, fichas mejoradas con descripciones más detalladas, acompañadas siempre por su correspondiente fotografía y por indicaciones específicas sobre el estado de conservación con la finalidad de mejorar la catalogación para los tramites tutelares. Defendía, además, el considerar la obra según un criterio de calidad, no monetario o de un valor económico. En cuanto a las obras de menor calidad pedía que no fuesen excluidas de una catalogación, ya que estas, tenía un valor documental dentro de un contexto histórico ambiental

²⁴ **Giulio Carlo Argan** (Turín, 1909 - Roma, 1992), historiador y crítico de arte italiano, fue uno de los mayores eruditos y pensadores del siglo XX. Inspector de los museos del Estado y profesor de historia del arte en las universidades de Palermo y de Roma. Además de alcalde de la capital italiana en los años 1976-1979, su actividad en la promoción y difusión del arte contemporáneo durante la posguerra fue muy intensa. Autor de numerosos volúmenes, conocido por los análisis de la historia de la arquitectura (*Architettura barocca in Italia*, 1957), las monografías de artistas (*Botticelli*, 1957) y varios ensayos (*El arte del s. XX*, 1977) en donde refleja su interpretación conceptual de la obra de arte. Además de, autor de volúmenes de historia del arte italiana de gran difusión didáctica, su obra magna *Storia del Arte italiana* (editorial Akal) dividida en tres volúmenes ha sido documento de referencia en las aulas italianas y de gran utilidad para todos los estudiosos de arte.

de junio, bienes arquitectónicos y ambientales)²⁵, fue posible en 1939 la creación del *Istituto Centrale di Restauro* de Roma. La dirección del *ICR*, fue confiada (al entonces ya prometedor) Cesare Brandi²⁶, joven toscano que con menos de treinta años ya había desempeñado anteriormente el cargo de inspector de la *Regia Soprintendenza all'Arte Medievale e Moderna per l'Emilia Romagna* (1933 - 1936), el nuevo cargo de director del *ICR* lo desempeñaría de manera ejemplar durante veinte años.

Italia contaría desde ese momento con dos importantes centros de restauración, cada uno de ellos de marcada identidad, y diferenciados por su origen de creación; el florentino, creado a partir de la necesidad de desarrollar un centro operativo al servicio de una *Soprintendenza*, bajo la dirección de Ugo Procacci; y el romano *ICR*, bajo la dirección de Cesare Brandi, que nacía como escuela de formación en Restauración.

²⁵ Para un estudio y análisis más detallado sobre la tutela de los bienes culturales italianos en el siglo XX consultar:

CONDEMI S. *La Salvaguardia dei Beni Culturali. Lineamenti di Storia della Tutela.* Pubblicazioni "Istituto per L'Arte e il Restauro. Palazzo Spinelli. Firenze 1993

²⁶ **Cesare Brandi.** Siena, 1906, Vignano (Siena) 1988. Fue historiador y crítico de arte, ensayista y especialista en la teoría de restauración de obras de arte. En el campo de la restauración cabría destacar su obra *Teoría de la Restauración*, cuya primera edición publicó *Edizioni di Storia e Letteratura* en Roma en 1963, siguiendo otras posteriores como la de Einaudi Editori del 1977, además de haber sido traducida a varios idiomas. La teoría de Brandi es hoy en día todavía válida bajo varios aspectos, e indiscutible fuente de análisis, crítica y reflexión. Precisamente con motivo de la conmemoración del centenario de su nacimiento, la Universidad Politécnica de Valencia organizó en el año 2007 una jornada-homenaje de la que vale la pena leer en las actas de dicha jornada, la intervención de Gianluigi Colalucci a propósito de la modernidad todavía vigente en el texto de Brandi.

COLALUCCI GL. "Validità della Teoria di Cesare Brandi" en Actas de la jornada Internacional *A 100 Anni della Nascita di Cesare Brandi.* Interim Meeting on Conservation Training. Universidad Politécnica de Valencia. Editorial UPV. 2007, pp 11-19

A pesar de que otras teorías contemporáneas consideran los conceptos de la *Teoría del Restauro* como "teoría clásica" o teoría de un período ya pasado, que no se ajusta a la actualidad de la restauración, en cualquier caso Cesare Brandi y su *Teoría del Restauro*, ya sea por compartir, por revisar o discrepar sus ideas, es una figura todavía "viva" en el campo de la Conservación-Restauración:

Ver:

BONSANTI G. "Riparare l'Arte" *OPD Restauro.* nº9. 1997, pp.109-112

BONSANTI G. "Teoría e non teoría" *OPD Restauro.* nº10.1998, pp.7-9

MUÑOZ VIÑAS S. *Teoría Contemporánea de la Restauración.* Editorial Síntesis 2003, en donde ya en sus primeras líneas de su capítulo introductorio el autor deja claro su opinión ante la teoría brandiana la cual considera obsoleta.

A pesar de las diferencias de origen de dichos centros, sus directores mantuvieron siempre una buena relación profesional y de amistad, relación que tiene origen en sus años de estudiantes universitarios; coetáneos, ambos habían estudiado en la Universidad de Florencia durante el mismo período. Sus trayectorias profesionales permitieron mantener dicha relación revelándose muy positiva en varias ocasiones, ya que pudieron unir sus fuerzas en varios momentos históricos críticos para el patrimonio artístico italiano.

Precisamente, uno de esos momentos críticos fue la IIª Guerra Mundial. En previsión de los bombardeos, Procacci y los integrantes del *Laboratorio di Restauri* empezaron a trasladar obras de arte para resguardarlas en lugares seguros y protegerlas de los daños de los ataques bélicos²⁷. De este modo, se procedió a vaciar museos, e iglesias y trasladar muchas obras de arte fuera de la ciudad a villas en el campo o a túneles ferroviarios abandonados. Por otra parte se protegieron *in situ* todas aquellas obras que no pudieron ser trasladadas; entre ellas las pinturas murales, que se protegieron (de manera más o menos eficaz) con sacos de arena contra las paredes²⁸ o con paneles de entablillados de madera, apuntalados contra los muros de las paredes que albergaban las pinturas.

²⁷ Ver:

FASOLA C. *Le Gallerie di Firenze e la guerra: storia e cronaca, con l'elenco delle opere d'arte asportate*. Ed. Monsalvato. Firenze 1945

PROCACCI U *Mostra di opere d'arte trasportate a Firenze durante la Guerra*, catalogo de la exposición, Firenze 1947.

También consultar el catálogo de la exposición del 2007:

TAMASSIA.M *Firenze 1944-1945: danni di guerra*. Florencia 2007

Para profundizar en el tema de la protección del patrimonio artístico durante la guerra mundial en Italia y los daños sufridos en el período bélico ver:

Carlotta Coccoli propone una detallada y extensa bibliografía para consultar, en particular en referencia a la protección del patrimonio ver las pgg 48-52

http://www.academia.edu/4610103/Danni_bellici_e_restauero_dei_monumenti_italiani_orientamenti_di_lettu
ra

²⁸ Dicho método desgraciadamente no fue siempre suficiente, a pesar de la protección, la pintura del Tabernáculo de Filippino Lippi en Prato, por ejemplo, se rompió en mil pedazos después de un bombardeo aéreo. Fue restaurada por Leonetto Tintori (formado en el taller de Benini) que trabajaba en ese momento en el Duomo de Prato. Ayudado por Giuseppe Rosi, consiguieron recuperar fragmentos de entre los escombros y aplicarlos posteriormente a una nueva estructura tridimensional de idéntica forma a la original.



Fig.2. Ejemplo de Andamiaje y protección contra los ataques bélicos del Cenacolo de Leonardo da Vinci. Única pared que quedó en pie del refectorio de Santa Maria delle Grazie. Milano

Procacci y Brandi, demostraron su amistad, entendimiento y solidaridad en estos duros momentos de la guerra y ello se refleja en las cartas que se intercambiaron durante este período, en el que dejan patente su gran preocupación por el patrimonio artístico italiano y de cómo protegerlo de los ataques bélicos. Una de las mayores preocupaciones para Procacci (que se deduce de la lectura de estas cartas), era precisamente encontrar material necesario para que los restauradores del *Laboratorio fiorentino* pudiesen proteger las obras de manera adecuada. En dichas cartas, pedía ayuda a su amigo Brandi.

El buen entendimiento y coordinación entre ambos directores se pudo demostrar también en otras ocasiones. Ejemplo claro de ello fue la colaboración establecida entre los colegas del *Gabinetto dei Restauri fiorentino* y los colegas del *Istituto Centrale di Restauro* entre 1940 y 1942, cuando Brandi solicitó ayuda a Procacci, para colaborar en los arranques que se estaban llevando a cabo en el *Chiostro Verde di Santa María Novella* y en *Santa María del Carmine* de Florencia.

Otra muestra de fuerte cooperación entre ambos centros, fue la importante intervención post bélica realizada en el *Camposanto* de Pisa, en la que sus dos directores volvieron a unir sus fuerzas demostrando su buena relación y coordinación²⁹ en una campaña que duró trece años. Restauradores florentinos especializados en arranques de pintura mural³⁰ formaron un verdadero equipo nacional junto a los *estrattisti*³¹ del *ICR*, de Lucca y Bérnago³²; que trabajaron intensamente en la difícil tarea de recuperar gran parte de la historia del arte italiana, obras de Buffalmacco, Taddeo Gaddi, Piero di Puccio, Benozzo Gozzoli y Antonio Veneziano, que en 1944 fueron masacrados por los bombardeos de la artillería americana durante la IIª Guerra Mundial, quedando a la intemperie y dañadas además por el incendio que fundió y destruyó las placas de plomo de las cubiertas del conjunto monumental .

²⁹ Sin embargo se manifestaron divergencias entre el *Soprintendente* de Pisa, Sanpaolesi (exdirector técnico del "*Gabinetto Restauri*") y el director del *ICR*, acerca de la elección de los nuevos soportes de las pinturas arrancadas y sobre los materiales de consolidación y limpieza a emplear en las mismas.

³⁰ La figura más relevante de esta campaña fue a los ojos del público Leonetto Tintori, pero en realidad las intervenciones fueron realizadas por varios restauradores: un primer lote de arranques fue realizado por Paolo Mora dell *ICR*, Tarcisio Spini, Leone Lorenzetti, Luigi Pigazzini (mano derecha de Pellicoli, que era el restaurador jefe del *ICR*) y Cesare Benini (hijo de Amedeo y alumno del *ICR*) .Pero sucesivamente se formó un equipo compuesto por Leonetto Tintori, Leone Lorenzetti, Walter Benelli e Tripodi Graziadei. Supervisaba las intervenciones una comisión de altísimo nivel formada por: Cesare Brandi, Ugo Procacci, Roberto Longhi y Mauro Pellicoli entre otros.

³¹ *Estrattista*: con este nombre se conocía a los restauradores especializados en el arranque de pinturas murales de sus paredes; también se referían a arranques de soporte de madera en pintura sobre tabla, pero fueron mucho menos comunes, así que cuando se habla de *estrattisti* se entiende sobre todo el arranque en el ámbito de pintura mural.

³² Bérnago ya contaba con una larga tradición de *estrattisti*. Aunque fuera un pintor de Ferrara a descubrir el método de trasferir una pintura mural a una tela (Antonio Contri SXVIII), fue el bergamasco Secco Suardo quien a partir de los años cincuenta del siglo XIX, ejercería como nadie el "*arte di rilevare le pitture dai muri*", incluso fue llamado a Florencia para hacer en 1863 un curso en la *Galleria degli Uffizi*, a los restauradores de la ciudad para que aprendiesen estos revolucionarios métodos; los restauradores florentinos caracterizados siempre por una extrema prudencia, mostraron en aquel entonces un claro rechazo a estas técnicas (convirtiéndose sin embargo en los años 50-70 del siglo XX los más activistas en arranques).

Otras de las figuras de la escuela de *estrattisti* bergamasca a destacar; por sus numerosos arranques y por su directa vinculación con España; es Franco Steffanoni que junto a Arturo Cividini y Arturo Dalmati a partir de 1919 y hasta 1923, realizaron los arranques de las pinturas románicas de varias iglesias de los Pirineos catalanes, que hoy en día pueden visitarse en el *Museu Nacional D' Art de Catalunya (MNAC)* en Barcelona. Representando ésta, la campaña de más envergadura realizada fuera de territorio italiano.

Roberto Longhi calificó, a esta estrecha colaboración entre el *ICR* de Cesare Brandi y el *Gabinetto dei Restauri fiorentino* de Ugo Procacci, una verdadera "unificación de métodos" (Longhi 1957)³³.



Fig.3 Imagen de estado en el que quedo el Camposanto di Pisa después de los bombardeos del 1944

³³ LONGHI R. *Per una mostra storica degli "estrattisti"*, en "Paragone", VIII,91,Luglio 1957,pp3-8.

Dicha colaboración ha perdurado a lo largo de los años. El *OPD*, Instituto ministerial de restauración de Florencia (evolución del antiguo *Gabinetto di restauro* de Procacci) y el *ICR*, de Roma han unido de nuevo sus fuerzas en un pasado mucho más próximo demostrando una vez más profesionalidad, eficacia y solidaridad en momentos críticos para el patrimonio histórico-artístico como consecuencia de catástrofes naturales. No podemos olvidar por ejemplo, las intervenciones realizadas después de los terremotos de Assisi del año 2006, las de L'Aquila en el 2009 y recientemente en Sassuolo, en la región de Regio Emilia en el 2012.



Fig.4 Estado actual de una de las galerías del Camposanto di Pisa

Finalizada la guerra, durante los últimos años del fascismo italiano, se dio mucha importancia al "descubrimiento" de la pintura mural, para ello se impulsaron campañas de *discialbo* (acción de retirar encalados) y de *strappo*, con fines de conservación y para "un mejor deleite y estudio" del arte pictórico italiano. Este tipo de intervenciones se fueron generalizando cada vez más durante este período de la historia de la restauración, dando al nacimiento de una verdadera escuela de *estrattisti*³⁴ .

En este período de postguerra, la preocupación por el estado de conservación de las pinturas murales empezó a tomar mayor protagonismo respecto a los bienes muebles (como nunca antes se había tenido). Hasta el momento eran éstos últimos, los auténticos protagonistas de las intervenciones de conservación y restauración. Los bombardeos de la IIª Guerra Mundial y el aumento *in crescendo* de la contaminación atmosférica provocaron grandes daños en las pinturas murales. La gran preocupación surgida de esta situación llevó a la activación de numerosas campañas preventivas de arranques de pinturas murales.

³⁴ Aunque hay que recordar que ya años atrás, entre 1933-1936, el mismo Brandi bajo su cargo de inspector de la *Regia Soprintendenza all'Arte Medievale e Moderna* de la región Emilia Romagna había sido promotor de numerosas campañas de arranques promoviendo los *stacchi* de pinturas murales endicho territorio.

El equipo de *estrattisti* florentinos al servicio de Ugo Procacci y del *Gabinetto dei Restauri della Soprintendenza di Firenze* fueron los que se encargaron, en gran parte de estas campañas; lo formaban en aquel entonces, Dino Dini, Leonetto Tintori, Alfio Del Serra, Giuseppe Rosi y Amedeo Benini (proveniente de un taller de restauración de larga tradición familiar, del que cabe resaltar también la figura de su padre Cesare).

Entre las pinturas arrancadas en este período cabría destacar las siguientes: el *stacco* de "San Giovanni Battista e San Francesco" de Domenico Veneziano, en ocasión de la exposición que se hizo en 1954 en Palazzo Strozzi "Mostra di quattro maestri del primo Rinascimento" y que actualmente se encuentra en el Museo dell'Opera di Santa Croce³⁵. También las intervenciones realizadas sobre los frescos de Andrea del Castagno del Cenáculo de Santa Apollonia, arrancados a *stacco* y restaurados por Leonetto Tintori entre 1951 y 1953. Sin olvidar las operaciones de arranque y posterior restauración, realizadas en el mismo convento, de la "Deposizione" (o "Cristo in Pietà") del mismo autor y su sinopia preparatoria, descubierta en 1951 por el propio Dino Dini encargado además de su restauración. De Dino Dini, es también el *strappo* de "Gioacchino fra i pastori" de Giotto, realizado por el restaurador³⁶ en 1959, ubicado entonces en la Badia Fiorentina³⁷; actualmente se encuentra expuesto en la Galleria dell'Accademia de Florencia.

El estado de estas obras, entre otras, pusieron en evidencia los niveles dramáticos de deterioro que sufría el patrimonio artístico italiano. La *scuola fiorentina* demostró en esos años su gran actividad y destreza en la actividad *estrattista*.

A partir de la segunda postguerra y hasta los años 60 se organizaron una serie de exposiciones que nacían de la voluntad de mostrar a los ciudadanos los trabajos e intervenciones de restauración realizadas por el *Laboratorio di Restauro* como institución pública, pero también de transmitir al ciudadano un ambiente de normalidad y de

³⁵ Esta obra ya había sido objeto en el siglo XVI de un transporte "a massello".

³⁶ En esta ocasión Dini empleó un soporte formado por láminas metálicas de duraluminio (aleación de aluminio apropiada por sus características plásticas constituido por aluminio-cobre-magnesio o aluminio-cobre-níquel). Este tipo de soportes metálicos fueron empleados en aquellas ocasiones en donde se debían elaborar soportes forjados de formas irregulares de pinturas murales provenientes de bóvedas o costillas de las bóvedas de crucería.

³⁷ Ver:

CIANCABILLA L., SPADONI C. *L'incanto dell'affresco. Capolavori strappati*. Silvana Editoriale. Milano 2014 pp252-253 volumen 1

"renacimiento" de la ciudad intentando infundir entusiasmo después de los años de las destrucciones de la guerra que había dejado mella en la ciudad, pero sobre todo en el ánimo de la sociedad. Fue así como, bajo el marco de una Florencia afectada y tocada por el drama bélico, abriría sus puertas la primera exposición organizada en este período, "*Mostra di opere d'arte restaurate*" con dos citas, la primera en 1946, la segunda un año más tarde.

Entre los años 40 y los 50, las exposiciones que documentaron y demostraron la operatividad del *Gabinetto dei Restauri della Soprintendenza di Firenze* (i.e *Laboratorio di Restauri*), tuvieron como protagonista principal obras sobre tela y tabla. A partir de los años 50, se organizaron con mayor asiduidad este tipo de exposiciones que mostraban al público las obras restauradas por el *Laboratorio*. Entre ellas destacaría la exposición monográfica dedicada Beato Angélico en 1955 y la exposición "*Quattro Maestri*" en 1954. Sin embargo, no será hasta finales de los años 50' cuando la restauración de las pinturas murales cobre importancia y una atención especial. Muestra de ello fueron exposiciones como "*Affreschi Staccati*" con cuatro ediciones, en la que se dejaba constancia que la restauración de las pinturas murales bien merecía una atención exclusiva respecto a las pinturas de caballete, por su diversidad en técnica pictórica y metodología de ejecución; en tipología de deterioro y por lo tanto, en su metodología de intervención conservativa y de su proceso de restauración.

Es importante recordar que, en el pasado los restauradores que trabajaron sobre pintura mural, se dedicaron simplemente a trasladar las técnicas empleadas tradicionalmente en la restauración de pintura sobre tela y tabla, a la pintura mural. La manera intuitiva de afrontar la problemática de la degradación de la superficie pictórica mural, era por ejemplo, la saturación de la superficie porosa con sustancias variadas como, las ceras púnicas³⁸,

³⁸ "*Fermati che sono i colori acquistano una tal bellezza da sembrare applicati allora, ritornando talmente aderenti che non v'è da temere il più lieve guasto dalla confricazione e neppure di una spugna immersa nell'acqua bollente. [...]dato principio alle operazioni mi posi a fissar sul muro quei vacillanti colori che si perdono alla più piccola confricazione, usando per questi la cera punica, ossia vernice encaustica: soluzione di cera bianchissima in acqua ragia rettificata. Questa si volatilizza poi con un tenue calore, mediante un fornello appositamente fatto che si avvicina a tutta la superficie bagnata.[...] prima di tutto dirò che nelle memorie relative all'utilità degli encausti, all'applicarli tanto alle dipinture sul muro a buon fresco che a quelle a tempera, ho fatto assidue ricerche dalla stabilità che esse acquistano, ancor ch'è esposte ai più gravi insulti atmosferici, si hanno prove dalla storia e dalle molte esperienze sopra di ciò praticate da uomini illustri nelle scienze e nelle arti. E Plinio e Vitruvio ci descrivono unitamente quasi colle parole medesime il metodo tenuto dagli antichi pittori, nell'usare la cera punica sopra ad i loro dipinti "*

parafinas³⁹ y *beveroni*⁴⁰, así como mezclas de aceites y resinas naturales o fijaciones con gomas o extractos vegetales; todas ellas por su puesto de material de origen orgánico. Se trataba fundamentalmente pues, de operaciones de "barnizado", lo único que cambiaba era la mezcla empleada para ello y su única intención era la de proteger e impermeabilizar la superficie y preservarla de las sales. De este modo, no sólo no se resolvía el problema, sino que se añadía otro; se creaba una pantalla que aislaba la superficie pictórica del exterior, teóricamente para protegerlo de la humedad, pero sin tener en cuenta las dinámicas de la degradación producidas en interior del muro y el origen de éstas y sin tener en cuenta sobre todo, la necesidad de mantener la porosidad de la obra mural en cualquiera de las intervenciones para no agravar el proceso de degradación. Tales tratamientos fueron realizados sin entender dichas dinámicas, que son la base precisamente de la propagación del fenómeno de degradación; y sin tener en cuenta que las pinturas murales forman parte de un conjunto que interactúa: estructura-ambiente. Era una época en la que la obra no era concebida como única y original, faltaba el sentido de la salvaguarda, desde luego no intencionadamente sino por falta de conocimientos. Faltaba el actual concepto de la Conservación y la Restauración.

Precisamente es en esta primera mitad del siglo XX cuando la práctica artesanal del "pintor-restaurador" empezará a ser sustituida por una actitud metódica de investigación multidisciplinar, hasta llegar a la sistemática de trabajo, que caracteriza no sólo la *escuela*

BOTTI G.- *Sul metodo di restauro praticato sugli antichi afreschi del Camposanto Monumentale di Pisa. Lettera di Guglielmo Botti diretta all'illustre Commissione dell'I. e R. Accademia di Belle Arti della città.* Tipografia Bentini Firenze 1858.

³⁹ *"applicare al secco e al polverulento due o tre mani di paraffina disciolta nella benzina, cui sarà bene aggiungere una piccola quantità di ambra chiara per maggiormente indurirla, essendo persuasi che tale rimedio sia di utilità perenne e duratura, perchè tutte e tre quelle sostanze sono fossili, e perchè la paraffina bollita dentro una dissoluzione molto concentrata di soda o di potassa, anziché convertirsi in sapone come farebbe la cera, si indurisce del doppio, per cui non è a temersi, che gli alcali del muro la possano decomporre [...] l'allievo nostro di mano in mano farà in modo che la paraffina penetri nell'interno appressandovi un braciere ardente, e parecchi giorni dopo strofinerà la parte con un pannolino."*

SECCO SUARDO G. *Il restauratore dei dipinti*, Milano (1866), publicado por primera vez por editorial Hoepli en 1894 con el título. *Manuale ragionato per la parte meccanica dell'arte del restauratore dei dipinti.*

⁴⁰ Mezcla de composición incierta de la que se conocen solo los ingredientes de base ya que las recetas variaban de "*bottega a bottega*".

Estos eran principalmente: huevo (ya sea entero, sólo la yema o sólo la clara), vinagre a gusto del pintor-restaurador; aceites secativos y barnices. Mientras el huevo, los aceites secativos y los barnices "refrescaban" el color, saturando la porosidad del mortero modificando el índice de refracción de la superficie pictórica; el vinagre tenía como finalidad solubilizar las patinas blanquecinas del carbonato de calcio de neo-formación.

fiorentina, sino todas las instituciones que actualmente trabajan por y para la conservación de los Bienes Culturales.

Es en este contexto en el que la restauración de pintura mural se abrirá camino, empezando a recibir una atención específica. Es precisamente en este período de tiempo cuando se organizará una serie de exposiciones, como ya he nombrado en líneas anteriores, cuyo tema principal será el de los arranques de pintura mural:

“*Mostra di Affreschi stacchati*” abrirá sus puertas en el verano de 1957 y será la primera de cuatro exposiciones del mismo nombre. La “*IIª Mostra di Affreschi stacchati*” se organizará puntualmente al año siguiente, seguida de una “*IIIª Mostra di Affreschi stacchati*” en 1959 en la que se mostrarán algunas de las obras ya expuestas el año anterior y a las que se sumarán unas setenta obras más, algunas de ellas provenientes de otras regiones pero cuyos arranques habían sido realizados por el grupo de *estrattisti* de Ugo Procacci bajo el encargo de otras *Soprintendeze*⁴¹. Una cuarta y última edición abriría sus puertas entre el verano y el otoño de 1966 (viéndose interrumpida por las inundaciones de Florencia).

El lugar expositivo de las cuatro citas fue *Forte Belvedere*, lugar histórico, y paisajísticamente hablando, uno de los más sugestivos de Florencia; la fortificación se asoma como un balcón natural sobre las preciosas vistas de la ciudad, rodeado de verdes jardines y junto a las cercanas colinas que caracterizan este paisaje único y característico. Lugar intencionadamente elegido por Procacci como marco merecido para dichas obras y para cuidar la estética global de la exposición, contribuyendo de este modo al impulso de entusiasmo que se quería dar a la sociedad todavía traumatizada por el reciente proceso bélico.

Se presentaron las obras maestras y sus arranques realizados en este periodo; los mejores *stacchi* e *strappi* realizados por los restauradores-*estrattisti* del momento: Amedeo Benini, Dino Dini, Leonetto Tintori e Giuseppe Rosi, los hombres de confianza de Procacci.

⁴¹ Así fue por ejemplo, en el caso del arranque realizado al ciclo pictórico de Lorenzo e Jacopo Salimbeni (1ª década del Siglo XV), del duomo de San Severino, provincia de Macerata, en la región de le Marche.

El trabajo del *Gabinetto dei Restauri* creció vertiginosamente en este periodo en el que se marcan los inicios de lo que ha sido llamado la *Stagione degli stacchi*⁴²; dicha actividad creció dada la gravedad de la situación de las pinturas murales (que había sido ignorada hasta ahora por las instituciones gubernamentales), las exposiciones florentinas de postguerra de *Forte Belvedere* quisieron ser, no sólo una demostración del trabajo realizado, sino sobre todo una llamada de auxilio de la situación en la que se encontraban las pinturas murales: no se presentaban hipótesis, sino hechos evidentes del grave peligro que corrían los frescos. Fotografías de antes y después del arranque dejaban claro que ésta era la única vía para frenar la degradación; se demostraba, "sin posibilidad de opinar lo contrario", que estas obras de arte tenían que ser arrancadas y transportadas a un nuevo soporte "*per evitarne l'irreparabile degrado*" como afirmaba en 1959 Chiarelli⁴³.

Los profesionales de la restauración y todos aquellos especialistas que tutelaban el patrimonio artístico en aquel momento, sobre todo en el ámbito cultural toscano, lo tenían claro; las pinturas murales tenían que ser arrancadas y transportadas a nuevos soportes. El camino que se estaba recorriendo después de la postguerra era el correcto y estaban convencidos de ello. Los frescos que se encontraban en el territorio gobernado por la *Soprintendenza* de Florencia, sobre todo aquellos que se encontraban a la intemperie; en tabernáculos o en claustros; estaban sujetos, desde hace años, a los daños producidos por los agentes atmosféricos y al aumento de la contaminación en últimos años. El deterioro afectaba a todas las obras murales, sin distinción de épocas de ejecución, obras de diferentes períodos se encontrarían en el mismo momento crítico de estado de "agonía" de su existencia.

Aunque la "*crisis de los frescos*"⁴⁴; como así denominó Procacci al momento de degradación crítico que atravesaban las pinturas murales en este período; no afectaría sólo a las ubicadas en el exterior, sino también a las que estaban protegidas en el interior de iglesias, en bóvedas o paredes de capillas. Para Bellosi se había llegado demasiado tarde para aquellas

⁴² Campañas de arranques impulsadas en la región Toscana que crearon escuela y sirvieron de ejemplo en las otras regiones italianas

⁴³ CHIARELLI R. *La seconda mostra di affreschi staccati a Firenze*, en "Emporium", CXXIX, 1959, pp.209-213

⁴⁴ PROCACCI U. *Fresco Crisis* en "The Connoisseur" CXXXVII, Noviembre, 1958, pp.154-158

ubicadas en exteriores, y era el momento de arrancar preventivamente las ubicadas en interiores, antes de que la "la enfermedad llegase a su estado crítico". Así lo escribiría en 1966 en la revista *Paragone*.

*"siamo in grave ritardo per gli affreschi esistenti in locali esterni, a contatto diretto con le variazioni atmosferiche [...].È tempo ora di pensare al distacco anche di cicli di affreschi in interni, su pareti umide o comunque in situazioni pericolose e precarie, prima che l'intervento diventi urgente, ma tardivo, come per una malattia all'ultimo stadio"*⁴⁵

También lo tuvo claro su maestro Roberto Longhi, y así lo escribiría en sus obras completas de *Critica d'arte e Buongoverno*:

*"Il distacco dal supporto murario, irresistibilmente patogeno e non più risanabile, è l'unico mezzo di prolungare di un altro bel tratto,[...] , la vita degli affreschi, oltre ai vantaggi di poterli più facilmente proteggere e ricoverare nell'evenienza di guerre e di sconquassi atomici e non"*⁴⁶

Hoy en día todo esto nos puede parecer excesivo y estas palabras exageradas, pero si se leen los escritos de esos años, la opinión resulta dominante en todos los ambientes culturales y no solo en el florentino. Se había sembrado el miedo y las pérdidas habían sido numerosas. Convencidos de actuar en una justa política de salvaguardia, de tutela y de investigación histórica-artística, los estudiosos se empezaron a interesar también por aquellas pinturas citadas en las fuentes; se encontraban ocultas bajo capas de encalados o bajo estructuras arquitectónicas y de decoración sacra; como podían ser retablos, altares o coros de altares, por citar algún ejemplo.

El estudio de las pinturas murales, por historiadores del arte favorecía su atribución; su atribución, la posterior publicación sobre la obra y su consecuente restauración. Restauración en la que se programaba su "inevitable" arranque y transporte a un nuevo

⁴⁵ BELLOSI L. *Affreschi staccati al Belvedere*, in "Paragone", XVII, 201,1966,pp.74-79

⁴⁶ LONGHI R. "Affreschi e sinopie del Camposanto di Pisa", en R. Longhi, *Critica d'arte e Buongoverno*, 1938-1969 ("Opere complete, vol.XIII") Sansoni Editori, Firenze 1985. pp.165-168.

soporte, porque "no había otra solución", y por supuesto al arranque de su *sinopia*⁴⁷, que se encontraría sin duda en las pinturas murales de los siglos XIV y XV (en algunos casos también en pinturas del XVI).

Según los *estrattisti* y sobre todo los historiadores, así como también los críticos de arte; los arranques se llevarían a cabo, por supuesto en pro de la conservación y del progreso de la ciencia de la restauración, pero también, como estudio de la técnica pictórica y de la metodología de ejecución. Cualquier proyecto expositivo de cierta envergadura, fue motivo para programar en el territorio toscano, intervenciones de arranques y su posterior restauración.

Ugo Procacci apasionado por el estudio de la técnica de la pintura mural, dedicó gran parte de sus investigaciones a profundizar sobre la *sinopia*, fase pictórica preparatoria poco estudiada hasta entonces y que gracias a los arranques, ahora podía descubrirse. La *sinopia*, no sólo entendida como el dibujo preparatorio de la pintura mural, sino como manifestación fresca e impulsiva de la mano libre y espontánea del autor; dibujos sintéticos, llenos de arrepentimientos, en donde la verdadera personalidad del pintor fluía libremente precisamente porque sabía que estaba destinado a cubrirse y a no ser "enjuiciado" por el espectador y porque la finalidad no era su disfrute, sino que era concebida como parte de la organización de la ejecución de la obra final. Estos bocetos son precisamente la demostración de la gran maestría y dominio del dibujo de sus autores. La *sinopia* consentía a los pintores, tener una visión general del dibujo preparatorio completo y de relacionar la composición al espacio arquitectónico en el que se ubicaban sus pinturas.

A través de los arranques, se podía llegar hasta la *sinopia* sacando a la luz esta fase pictórica hasta ahora oculta entre capas de mortero. La tentación era demasiado grande; poder estudiar capas pictóricas hasta ahora ocultas, cubiertas por otras y nunca vistas hasta el momento, hicieron que se acrecentase el número de campañas de arranques, difundiéndose tal práctica, por todo el territorio italiano. Empezó, lo que en literatura de restauración se ha

⁴⁷ Sinopia: dibujo preparatorio que se realizaba directamente sobre el *arriccio* con tierra roja; llamada *Terra di Sinope* de donde toma el nombre este procedimiento; y servía como guía para la ejecución del *affresco* que se dividía en jornadas para organizar su ejecución.

llamado, la *caccia alle sinopie* ("caza a las sinopias"). Fue llamado posteriormente así, por haberse excedido en este tipo de intervenciones, a veces sin motivo conservativo, desnaturalizando la obra y presentando un desdoblamiento de la imagen para muchos incomprensible. Aunque quizá, no es precisamente a los restauradores del momento a los que tendríamos que pedir cuentas, sino a algunos de los historiadores y críticos del arte, pero sobre todo, a todos aquellos cargos, que de este tipo de actuaciones sacaron un provecho económico. Éste sería un debate muy interesante en el que no entraré para no desviarse del tema principal de este capítulo. Volviendo al hilo de la historia, lógicamente todo ello creó una revolución conceptual, crítica y cultural. La *sinopia* brillaba con luz propia, podía ser protagonista de estudio sin ir necesariamente acompañada de los frescos que la cubrían y podía ser objeto de exposiciones temporales y permanentes

En 1960 se inauguró la *Mostra degli affreschi e delle sinopie del Camposanto di Pisa*, dando clara importancia a esta fase pictórica por primera vez en una exposición. Se expusieron los arranques y restauraciones, realizados durante más de 13 años por el equipo nacional que se formó después del trágico incendio provocado por los bombardeos del 1944, como explicaba con mayor detalle en páginas anteriores.

La guerra había hecho posible algo que era del todo inesperado, a propósito del descubrimiento de las sinopias, después de la inauguración de la exposición del *Camposanto* de Pisa un Roberto Longhi pragmático y algo sarcástico, comentaba "*non tutte le cannonate vengono per nuocere*" (no todos los cañonazos llegan para hacer daño, lo que equivaldría a decir, "no hay mal que por bien no venga") y añadiría:

*"Senza le bombe sul Camposanto non sarebbe mai emersa l'urgenza di "staccare" gli affreschi; e senza lo stacco dell'intonaco dipinto nessuno avrebbe mai potuto constatare che l'arriccio sottostante conservava la più vasta collezione di disegni (le cosiddette sinopie) del nostro Trecento: un secolo che, per forza maggiore, non poteva lasciare che pochi disegni su carta (che quasi non c'era)"*⁴⁸

Existían intereses y curiosidades de tipo histórico-artístico para realizar los arranques, ya que las técnicas de *stacco* y *strappo* permitían estudiar de cerca las pinturas murales y sobre

⁴⁸ LONGHI R. "Affreschi e sinopie del Camposanto di Pisa", en Longhi R, *Crítica d'arte del Buongoverno*, 1938-1969 (Opere complete, vol.XIII), Sansoni, Firenze 1985, pp 165-168

todo aquellas menos accesibles o lejanas para el ojo humano⁴⁹, como las ubicadas en bóvedas, cúpulas o techos de grandes alturas, por citar algún ejemplo.

Los estudios realizados por Ugo Procacci acerca de las sinopias dieron paso a la publicación en 1960 de una primera edición de *Sinopie e affreschi*, editado en esta ocasión por la Cassa di Risparmio di Firenze, entidad financiera de gran envergadura en el territorio toscano, a la que seguirán otras ediciones (fig.6).

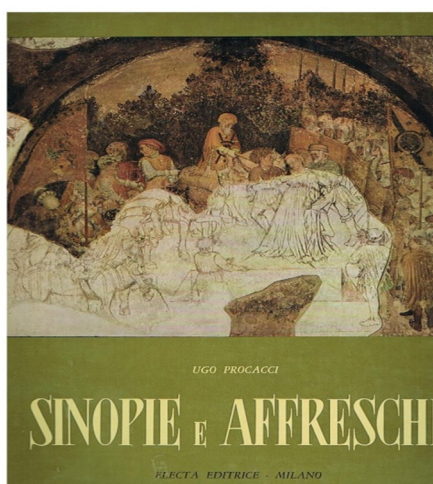


Fig. 6 **Ugo Procacci**, *Sinopie e Affreschi*. Electa Editrice. Milano 1961. 2ª edición

⁴⁹ Así es el caso que se mostró en la exposición *IIª Mostra di Affreschi Staccati* de la pintura y su sinopia "Crocifissione" de Parri Spinello arrancados por Giuseppe Rosi de una pared de Palazzo Comunale de Arezzo que se encontraba en mal estado de conservación, según Procacci "mal visibili data l'ubicazione troppo in alto nello scalone" (poco visibles debido a la ubicación demasiado alta en el escalón, página 63 del catálogo dicha exposición).

Ver:

BALDINI U, BERTI L *IIª Mostra di Affreschi Staccati* (Forte Belvedere aprile-maggio 1958). Tipografia Giuntina. Firenze 1958, pp 61-63

La misma obra fue expuesta años más tarde en la exposición itinerante organizada por la *Soprintendenza di Firenze*, entre los años 1968 y 1971,

Ver también:

BERTI L. en "The Great Age of Fresco" 1968 pp 140-143 y en *Firenze Restaura* 1972 página 10

Ver también pág 246 del catálogo de la reciente exposición de frescos arrancados de Ravenna :

CIANCABILLA L., SPADONI C. *L'incanto dell'affresco. Capolavori strappati*. Silvana Editoriale. Milano 2014 volumen 1, pp246-247



Fig.7. Andrea del Castagno .Convento Santa Apollonia "Cristo en el sepulcro con dos ángeles" 1447. Museo del Cenacolo de Santa Apollonia, ubicado en origen en el claustro de dicho convento. Arrancadas y restauradas por Dino Dini en 1951



Fig.8. Sinopia de la obra de la fig.7. Arrancada y restaurada por Dino Dini en 1951

En muchos casos las intervenciones de *stacco* y *strappo* fueron justificables para la época, pero en otras ocasiones se arrancaron pinturas murales que se encontraban en buenas condiciones, conservadas en el interior de edificios, fuera del posible peligro de actos vandálicos o de una fuerte degeneración por contaminación ambiental. Como afirma Ciancabilla en una actual reflexión se había arrancado "demasiado" y haciendo referencia a las masivas actuaciones de este período así lo pone de manifiesto:

“Si era staccato e strappato troppo, punto e basta. Spesso giustamente, ma in troppi casi con eccessiva fretta, talvolta conoscitiva più che conservativa. Nessuna voglia o necessità revisionistica si badi, ma, come già detto, solo una maggiore consapevolezza riguardo quello che si era fatto e che si sarebbe dovuto fare nel futuro immediato”⁵⁰.

Además estos arranques, estaban destinados a ser piezas de museos y a no volver nunca a sus ubicaciones de origen; sin embargo los historiadores y críticos de arte de la época, defendían la idea, de que gracias a haber sido arrancadas, se creaba ese “*vis-à-vis prezioso quanto insolito*”⁵¹ con las obras murales, que de otra manera no hubiese sido posible disfrutar. Desgraciadamente fue lo que sucedió con muchas de las pinturas arrancadas expuestas en las ediciones de “*Mostra di Affreschi Staccati*” promovidas por Procacci. La mayoría de estas obras además, no volvieron a colocarse en sus lugares de origen, y acabaron formando parte de colecciones de museos expuestas a modo de cuadros, o peor aún... olvidadas en algún depósito. Años más tarde, algunas de ellas, fueron llevadas a sus lugares de origen; gracias a un programa de reubicación de arranques, que se activó cuando se empezó a tomar consciencia de que, en muchos casos, se habían actuado masivamente y sin justificación. Se empezaba a cuestionar que quizá se había llegado demasiado lejos, reflexiones que llevaron años más tarde a cesar la actividad *estrattista*.

Pero en cualquier caso, las exposiciones de “*Affreschi Staccati*” de Florencia de los años 1957, 58, 59 y 1966, quisieron mostrar que las obras maestras de los *affreschisti fiorentini* estaban expuestas a graves peligros de degradación y que por ello debían ser arrancadas para evitar su inevitable pérdida. Los restauradores habían dado con una metodología que permitía la salvaguardia y la recuperación del precioso patrimonio *fiorentino*; no podían perdonarse los errores cometidos en los años anteriores al segundo conflicto bélico, y no iban a permitir que volviese a pasar.

A principios de los años 60, fue cuando la corriente *estrattista* alcanzó su máximo reconocimiento. Es en estos años de apogeo *estrattista* cuando tiene lugar la *IVª Mostra de Affreschi Staccati* en el Forte Belvedere. La catástrofe natural del otoño del 1966,

⁵⁰*Op.cit.* CIANCABILLA L., SPADONI C. volumen 1 pág 65

⁵¹ BUSIGNANI A, *IIª Mostra de affreschi staccati en Arte Figurativa antica e moderna*,VI,1958.pp20-23

provocará el cierre forzoso de sus puertas y cambiará la historia de Florencia, de su patrimonio artístico, la de sus pinturas murales, de sus palacios y sus Iglesias. Cambiará la historia de la Restauración.

El 4 de Noviembre del año 1966, después de tres días de ininterrumpida lluvia el río Arno se desbordó de su cauce inundando el centro histórico de la ciudad.

Las aguas empaparon las paredes de los edificios, incluidas lógicamente las que albergaban pinturas murales, creando de este modo una verdadera "bomba química"⁵² que empezó a manifestar sus efectos devastadores en cuanto se empezaron a secar los muros. Los restauradores tuvieron que actuar rápidamente, ciclos enteros de pintura de los grandes maestros podían perderse. En cuanto fue posible, a finales de febrero del año 1967 empezó la campaña de arranques más grande que se haya jamás conocido no sólo en Florencia, sino en todo el territorio italiano e internacional. Las cifras hablan por sí solas: a finales de ese mismo año se arrancaron 1.800 metros cuadrados de pinturas murales, que llegarían a alcanzar los 3.000 metros cuadrados en 1968.

En medio de esta situación de alarma y actuación de urgencia, surgieron problemáticas operativas que impidieron en muchos casos llevar a cabo dichos arranques, principalmente debido a la presencia de una masiva afloración de sales nitrato y fuerte sulfatación en el sustrato pictórico; con la consecuente descohesión del sustrato pictórico que hubiese conllevado la pérdida de superficie pictórica si se hubiesen realizado los arranques. Como alternativa a éstos, se ideó el "método del bario" (i.e. *Ammonio-Bario*) que fue presentado a la comunidad científica en 1969 en la conferencia anual del *ICOM* en Amsterdam (explicaré con más detalle este método en el próximo capítulo). Nacerá un nuevo método consolidante y lo que es más importante, una nueva actitud para hacer frente a la degradación resolviendo el problema *in situ* desde el origen desencadenante sin variar la naturaleza mineral del sustrato. El arranque ya no será la única solución para frenar el estado de degradación en el que se encontraban las pinturas murales, y es por eso, que a partir de los años 70, sobre todo en el ámbito *fiorentino*, se empezaría a cambiar de rumbo y a limitar al máximo las operaciones de arranque con una actitud de prudencia y de reflexión (Baldini et.

⁵² Op. cit **PAOLUCCI A.** *Il laboratorio del restauro a Firenze*, Istituto bancario San Paolo di Torino, 1986. pág 138

al.1972)⁵³. El método *Ammonio-Bario* venía usándose con éxito desde hacía unos años, y las motivaciones por las cuales se realizaban los arranques hasta ese momento ya no estaban tan claramente justificadas; las operaciones de *stacco* y *strappo* deberían realizarse sólo en casos extremos y ante la imposibilidad de otras alternativas.

De todos modos nos encontramos en un período de incongruencias y confrontaciones; si por un lado la intención era la de pasar página,(sobre todo en territorio *fiorentino* como apuntaba anteriormente) por otro, documentos como la *Carta del Restauro del 1972*; emitido el 6 de abril por el *Ministero della Pubblica Istruzione*; legitimaban las operaciones de arranques, y aconsejaba el *strappo* como método a elegir puesto que permitía recuperar la sinopia y "liberar" la capa pictórica de un muro "enfermo":

"si debba necessariamente orientarsi sulla rimozione del dipinto dal supporto, fra i metodi da scegliere, con equivalenti probabilità di riuscita, dovrà scegliersi lo strappo, per la possibilità che offre di recuperare la sinopia preparatoria, in caso di affreschi, ed anche perche libera la pellicola dai residui di un intonaco fatiscante o ammalato."

La *scuola fiorentina* abandonó en este período las técnicas de *strappo* y *stacco*⁵⁴. Sin embargo, en el resto del territorio italiano se continuarían realizando arranques durante al menos diez años más, siendo tema de discusión y polémica con profesionales a favor y en contra⁵⁵. De este período, hay que destacar la figura de Ottorino Nonfarmale, *estrattista* que desarrollará su actividad por toda la llanura padana con absoluto protagonismo junto a sus alumnos de confianza, Oreste Roffia y Giovanni Giannelli. Uno de los arranques de mayor envergadura realizado en este período por Nonfarmale, fue el *strappo* de las pinturas de los

⁵³ Umberto Baldini y Paolo Dal Poggetto, fieles alumnos de Procacci comentaban en el catálogo de la exposición "*Firenze Restaura*" de 1972 que lo *stacco* y el *strappo* no tenía que ser un instrumento preventivo sino realizable solo "*in casi estremi, e solo difronte alla presenza di malattie altrimenti incurabili*"

⁵⁴ Realizadas sólo en casos extremos como podría ser ante la demolición de un edificio; en este caso si no se realizase, conllevaría lógicamente a la pérdida total de la obra, quedando claramente justificada la operación de arranque.

⁵⁵ Dichas polémicas continuaban incluso hasta finales de siglo XX:

MAZZINI F: In difesa dello strappo, en *Il Giornale dell'Arte*.nº88.pag70. 1991

ZANARDI B. Abbiamo strappato per quarant'anni, adesso basta en nº86,.pag 55. 1991

Carracci (Annibale, Ludovico y Agostino) del *Palazzo Fava* en Bologna en los años 1983-1984⁵⁶.

La "*Stagione dello stacco*"⁵⁷ había terminado en territorio toscano, pero hay que reconocer que los arranques florentinos hicieron escuela; el modo de entender la operación *estrattista* como instrumento de prevención, de deleite así como de investigación y estudio.

Las operaciones se difundieron por el resto de territorio nacional y los *estrattistas* del equipo de Procacci fueron indiscutibles responsables de ello. Así lo reconocería Antonio Paolucci años más tarde en una publicación del 1986 coincidiendo con su cargo de director del *Opificio delle Pietre Dure*, en donde ensalzaba el prestigio alcanzado y reconocido por los *estrattisti* florentinos, en los años de mayor actividad, calificando Florencia como capital indiscutible del *strappo* y el *stacco*:

*"Per almeno un quindicennio e fino all'inizio degli anni '70 Firenze fu la capitale indiscussa dello "stacco" e dello "strappo". Gli specialisti fiorentini del settore (Leonetto Tintori, Dino Dini, Giuseppe Rosi, Alfio Del Serra) godettero in quegli anni di prestigio e di udienza quasi in ogni Soprintendenza italiana"*⁵⁸

III DEL STRAPPO AL DESCUBRIMIENTO DEL MÉTODO AMMONIO-BARIO

4 de Noviembre del año 1966, la tragedia provocada por una catástrofe cambiará el rumbo de la historia y del patrimonio de la ciudad de Florencia "cuna del arte". El río Arno que atraviesa el municipio, se desbordó de su cauce inundando completamente la ciudad, edificios civiles, pero también museos, bibliotecas e iglesias, con todo su patrimonio histórico-artístico.

⁵⁶ **NONFARMALE O.** "Scombinati ricordi di un itinerario di vita e di lavoro con Andrea" en *L'intelligenza della passione. Scritti per Andrea Emiliani* volumen dirigido por Scolaro M. y Di Teodoro F.P.Ed. Minerva. San Giorgio del Piano.2001.pp 353-355

⁵⁷ Es así como se denomina a ese periodo que va desde los años 40-70 en el que se realizarán de manera masiva los arranques de pintura mural. Ampliamente descrito en:

Op cit. **PAOLUCCI A.** Il Laboratorio di Restauro a Firenze, Istituto Bancario San Paolo di Torino .1986, pág 135

⁵⁸*Op cit.* **PAOLUCCI A.** 1986, pág 135

*"Erano appena le 11 del 4 Novembre e già radio Londra lanciava un allarme disperato:-Il mondo sta per perdere una delle sue gemme: Firenze-. E poi, per molti giorni, fu un dilungare di immagini penose e terrificanti, affidate ai giornali quotidiani, a pubblicazioni occasionali, alle reti televisive italiane e straniere: i libri e i manoscritti della Biblioteca Nazionale e del Viesseux ridotti a poltigli immonda, le formelle della Porta del Paradiso divelte e trascinate nel fango"*⁵⁹

Luisa Becherucci directora entonces del museo de los *Uffizi* nos dejaba su testimonio vivo en primera persona durante la tragedia:

*"Erano appena passate le sette, quella mattina, quando mi avvertirono per telefono che el Arno aveva rotto ed era già allagata via della Ninna.Telefonai subito a Procacci, e mi precipitai qui. Arrivammo poco dopo le otto....Arrivò anche il direttore del restauro, Baldini, ed era pure inzuppato fino al collo, tanto che dovette spogliarsi ed avvolgersi in un paio di coperte[...]Alle dieci furono interrotte le comunicazioni telefoniche, eravamo isolati[...]potevamo comunicare, attraverso il passaggio del terzo piano, solo con Palazzo Vecchio, dove erano rimaste bloccate, con il sindaco Bargellini, una quarantina di persone. Ci organizzammo subito per le operazione recupero, cominciando dal basso. Portammo via tutto dai laboratori di restauro della Vecchia Posta[...] Per tutta la mattina e il pomeriggio, finché ci fu luce, continuammo a lavorare in questo modo procedendo secondo un ordine preciso, cioè in base all'importanza delle opere"*⁶⁰

Las inundaciones provocaron daños directos y desencadenaron otros procesos de deterioro tan devastadores para las pinturas murales, que la decisión de arrancar más de 3.000 metros cuadrados durante los dos años siguientes a las inundaciones, fue más que justificable en ausencia de otros remedios alternativos hasta el momento.

Fue así, como empezó la campaña de *strappi* más grande realizada hasta entonces en Florencia y en toda Italia. Los restauradores florentinos se organizaron en dos talleres: el de

⁵⁹ *Op cit.* PAOLUCCI A. 1986.pág135.

⁶⁰ texto de NENCINI F. *Firenze i giorni del diluvio*.Sansoni Editori.Firenze 1966 pag.14

Dino Dini⁶¹; con sus colaboradores Massimo Seroni, Guido Boticelli, Sabino Giovannoni; y el taller de Leonetto Tintori con sus colaboradores Giuseppe Rosi, Alfio del Serra e Giuseppe Gavazzi alcanzando una habilidad envidiable. Entre los ejemplos a recordar, destacaría los arranques de una sola pieza de "L'Inferno" di Nardo di Cione de la *Capella Strozzi* en Santa Maria Novella, y el "Albero della Vita" de Taddeo Gaddi de la iglesia de *Santa Croce*, que una vez arrancado fue adherido a un innovador soporte de resina flexible que facilitó su transporte.

Precisamente la *scuola fiorentina* destacaba por la elaboración de soportes para las pinturas procedentes de arranques, con una larga tradición, demostrando siempre una continua preocupación y deseo de perfeccionamiento en este campo; dedicando amplios estudios que dan gran importancia a la búsqueda y elección de los materiales idóneos para la confección estos soportes, así como de su estructura⁶². Como muestra de ello, nos podríamos remontar a los soportes ideados ya en el siglo XIX, realizados con telares de madera y con cañas entrecruzadas embebidas en yeso, típico soporte empleado por el restaurador Gaetano Bianchi; los de redes metálicas y yeso que en los años 20-30 del siglo XX utilizaba Domenico Fiscali; sin olvidar los realizados con *masonite*⁶³ hasta llegar a los

⁶¹ **Dino Dini.** Nacido en Florencia el 1912, a él se debe la transformación de la restauración empírica de la pintura mural de principios del '900 a restauración científica introduciendo, justo después de las inundaciones de Florencia del '66, metodologías innovadoras como el método "Ammonio-Bario". Dino Dini ha restaurado numerosas obras maestras, pero sobretodo realizó una verdadera acción de "rescate" en los frescos afectados duramente por dichas inundaciones, obras como " *l'Albero della Vita e l'Ultima Cena*" di Taddeo Gaddi en el Refectorio de Santa Croce, en el " *Crocifisso con San Domenico*" e " *La Crocifissione Capitolare*" del Beato Angélico en el claustro de San Marco aplicando revolucionarias metodologías con la colaboración del ilustre Químico, prof.Enzo Ferroni. Para más detalles sobre el perfil biográfico de Dino Dini ver:

URZI M. *L'esperienza di Dino Dini sul restauro delle pitture murali: Dallo strappo al consolidamento con il bario.* Tesi di Laurea in Diagnostica e Materiali per la Conservazione ed il Restauro.Università degli studi di Firenze. Junio 2014, pp 25-31

⁶² Para profundizar en este tema aconsejo la lectura del interesante estudio de soportes de pinturas arrancadas que se recoge en la tesis de diploma de la Escuela de Alta formación. Opificio delle Pietre Dure Consultable en la biblioteca del *OPD*:

MARIOTTI PAOLA ILARIA. *Supporti impiegati per il distacco e strappo delle Pitture Murali, in sostituzione dell'originale, dalle origini ad oggi. Ricerca tecnica su i materialie i suoi metodi di impiego. Letture di Comportamento.*Florencia.1983.

⁶³ *Masonite* es una plancha constituida por fibras de madera entrelazadas de forma desordenada, trabajadas a una presión de 100 atm y prensadas hasta formar planchas duras. Los tableros de fibras obtenidos por vía húmeda tienen su origen en la empresa *Masonite*, creada por William H. Mason en 1926. Mason, un colaborador de Edison, estaba trabajando en el diseño de un equipo que fuera capaz de convertir las astillas en

realizados en *vetro-resina* con sus diferentes variantes⁶⁴; de las cuales destacaría la propuesta por Dino Dini en su versión enrollable, obteniendo un soporte más flexible y de fácil transporte que fue empleado por primera vez en el año 1967 para adherir el *strappo* del "Albero della Vita" de Taddeo Gaddi del ex-refectorio de la iglesia *Santa Croce* nombrado en líneas anteriores⁶⁵. En los últimos treinta años, los soportes en *vetro-resina* han sido

fibras, sin que estas perdieran su lignina. Gracias a la aplicación de vapor a alta presión y durante cortos periodos de tiempo fue capaz de obtener fibras a partir de astillas.

En España la primera línea de tableros de fibras se instaló en Valladolid por la empresa *Tafisa* a principios de los años 1950. El producto recibió el nombre de *Tablex*

La plancha de *masonite* simple tiene una baja resistencia a la flexión por lo tanto tiene que ser reforzada. Los soportes reforzados de *masonite* ideados en pasado por la *Scuola fiorentina* fueron fundamentalmente de tres tipos :

- soporte de *masonite temperata di tipo semitamburato* (tipo semi-tambor): las planchas de *masonite* se aplicaban a un telar de pino reforzado en su interior con estructura a cuadrícula de madera. El soporte media un espesor de 4-5 cm. Tenía como defecto principal que sobresalía demasiado de la pared una vez colocada sobre esta, además de absorber demasiada humedad comportando la deformación de la estructura del conjunto.

-*masonite multistrato*: el soporte en este caso está constituido normalmente por tres estratos de *masonite*, cada uno de 5mm de espesor, encolados unos con otros con cola fría (caseína y formaldehído). El conjunto de tres estratos puede ser además sostenido a modo adicional por piezas metálicas colocadas en el borde. Este soporte es de unos 15mm de espesor.

-*masonite temperata di tipo tamburato* (tipo tambor): muy usado en los años 50 del siglo pasado, constituido por tres paneles, dos externos de *masonite* y uno interior formado por un telar a retícula, como variante a ésta, la estructura interior puede ser también formada por una estructura de listones de madera (empleado por Leonetto Tintori).

⁶⁴ Los soportes en *vetro-resina* estan elaborados con una mezcla de resinas poliéster reforzadas con fibras de vidrio, la unión de los dos materiales mejora las características mecánicas de la resina y permite modelar soportes de cualquier tipo de forma. La resina empleada en los laboratorios florentinos del *OPD* es *Synolite* PTS2061 VG; las fibras de vidrio son fieltros continuos de fibras dispuestas en todas las direcciones de 50mm, que están unidas entre sí a través de una cola a base de resinas artificiales. El diámetro de las fibras es de 15-20 micrones.

La tipología de soportes en *vetro-resinas* empleados desde el 1963 hasta la actualidad son principalmente de cuatro tipos:

- soporte rígido(5-10mm)
- soporte semirígido(3-5mm)
- soporte a sandwich
- soporte enrollable(1,5-1mm)

⁶⁵ Esta pintura fue *strappata*, después de las inundaciones del 1966, de en una sola pieza (como ya he apuntado) y adherida al nuevo soporte ideado para la ocasión. Gracias a éste, la pintura pudo ser enrollada y trasportada en un rulo de 12 m a pesar de sus dimensiones (12x8,5 m). Este es uno de los pasajes más emocionantes y bonitos de la historia de la restauración de la *scuola fiorentina* por sus características y dificultades técnico-operativas que se tuvieron que superar, sin olvidar en el contexto histórico en el que tuvo lugar; representando además una ejemplo de proyecto de soporte tecnológicamente avanzado. El soporte enrollable en *vetro-resina* ideado para la ocasión, necesitaba además de refuerzos internos; para ello fueron introducidas unas varillas metálicas entre las capas de resina y fibra de vidrio . Con la introducción de estas piezas metálicas se obtuvo un refuerzo de tiras verticales que permitieron; por una parte que la pintura volviese a su forma plana al ser reubicada, distribuyéndose además el peso de forma uniforme; y por otra, las extremidades de dichas varillas fueron el punto más adecuado para anclar la pintura a la pared (previamente

sustituidos por soportes de resina y fibra de carbono⁶⁶, que confieren mayor ligereza y resistencia, ya sea mecánica que físico-química. Este tipo de soporte fue empleado por primera vez en 1984 para colocar las sinopias de Masaccio y Masolino recuperadas debajo de las pinturas de Vincenzo Meucci (siglo XVIII), durante la restauración de las pinturas de la *Cappella Brancacci* de iglesia *del Carmine*. Actualmente los soportes de resina y fibra de carbono se emplean sobre todo, en la sustitución de viejos soportes de arranques o en intervenciones de "forrados" de éstos últimos. Recientemente se ha finalizado una intervención en los antiguos y variados soportes de las pinturas arrancadas en diferentes momentos de la historia⁶⁷ en el *Chiostro Verde di Santa Maria Novella*, intervención dirigida por OPD (Bandini *et al.*)⁶⁸.

Volviendo a los momentos sucesivos a las inundaciones, hay que recordar que la situación puso a prueba a los profesionales responsables de la conservación y restauración del patrimonio artístico florentino. El *strappo* (y el *stacco*) como ya había comentado en páginas anteriores, resultaba ser hasta ese momento, la única solución para las pinturas murales degradadas. Debido a la combinación de las fuertes condiciones de humedad y la presencia de sales higroscópicas en las paredes, las colas aplicadas no llegaban a gelificar y anulaban su acción adhesiva, imposibilitando el proceso de las técnicas de arranque. Esto es

preparada con paneles de poliuretano expandido a modo de cámara de aire aislante, recubiertos a su vez con resina y fibra de vidrio).

⁶⁶ Resina *epoxy* y fibra de carbono (material empleado en la industria aeroespacial, compuesto de una matriz polimérica sintética y fibras de refuerzo de carbono).

⁶⁷ Verdadera antología de tipos de soportes de pinturas arrancadas en diferentes momentos históricos. La primera campaña de arranques data del año 1907 de la mano de Domenico Fiscalì y la última la realizó Leonetto Tintori después de las inundaciones de noviembre del 1966.

⁶⁸ Consultar artículo sobre la restauración de las pinturas murales del *Chiostro Verde* de *Santa Maria Novella* en Florencia iniciada en el año 2011:

BANDINI F, FELICI A. "Il restauro delle pitture murali distaccate del lato est del Chiostro Verde di Santa Maria Novella a Firenze. En *L'Incanto dell'affresco. Capolavori staccati*. Volume 2. Silvana Editoriale.2014.Ravenna.pp 107-115

precisamente lo que sucedió en las anteriormente nombradas pinturas de la “*Ultima Cena*” de Taddeo Gaddi, también conocido como “*Cenacolo*”⁶⁹ de Santa Croce.

Merece la pena recordar este episodio de *Santa Croce* también para entender cómo nace y en qué contexto, la amistad y colaboración entre Dino Dini y Enzo Ferroni (que culminará con la creación del método “*Ammonio-Bario*” conocido también como “*Ferroni-Dini*”). Dicha colaboración, será cada vez más frecuente y se convertirá en la base de la transformación de la restauración empírica a la restauración científica de las pinturas murales. Es a partir de aquí, cuando cambia principalmente la actitud ante la problemática de la degradación. De resolverla sólo a través de las técnicas de arranque, se pasará a resolver con la consolidación *in situ*, gracias al uso de materiales inorgánicos como solución alternativa.

Días después de las inundaciones y cuando las aguas volvieron a su cauce, la acción de ésta última y los restos de suciedad y fango residuales dejaron a todo el que pudo ser testigo completamente desolado. El refectorio de *Santa Croce* se presentaba así según testigos presenciales:

*“il pavimento e le pareti erano imbrattati di fango misto a nafta [...] via via che l’acqua defluiva, aveva lasciato sui muri delle nere strisciate orizzontali”*⁷⁰.

Las aguas llegaron a alcanzar la “*Ultima Cena*”. Sobre esta pintura estaba la escena del “*Albero della Vita*” del mismo autor. Una vez llevado a salvo el famoso Cristo di Cimabue⁷¹, y en cuanto fue posible restablecer la corriente eléctrica, se montó un andamio y Dino Dini,

⁶⁹ Escenas de la Última Cena decoraban normalmente los refectorios de los conventos más importantes de la ciudad, tanto es así que *cenáculo* es también sinónimo de *refectorio*; la producción artística de estas obras fue sobre todo un fenómeno artístico florentino.

⁷⁰ Guido Botticelli alumno de Dino Dini así lo narra en su obra :

BOTTICELLI G., BOTTICELLI S. *Lezioni di restauro Le pitture murali* . Ediciones Centro Di. Florencia 2008. pp.67-68

⁷¹ Quizá, esta fue la obra más famosa afectada por las inundaciones, y la que quedó en un estado más crítico del patrimonio artístico florentino; con la pérdida del 70% de obra, ha sido protagonista de amplia literatura acerca de su ruinoso estado y su posterior restauración a la que no haré ningún tipo de mención específica por no ser esta la sede oportuna tratándose de otra técnica pictórica, pero sí merece recordar que fue auténtico ejemplo del desastre provocado por las aguas. Símbolo de las inundaciones y “víctima ilustre”, como así lo denominó el Papa Paolo VI al visitar Florencia. Por lo que a su restauración se refiere, guiada por Umberto Baldini, gracias a su innovadora intervención, nació una nueva metodología de reintegración pictórica: la “astrazione cromática”, que ha creado escuela representando un ejemplo a seguir para obras en donde las pérdidas de color hayan sido de proporciones considerables.

junto a sus alumnos, entre los cuales: Guido Botticelli y Sabino Giovannoni empezaron con las primeras intervenciones de urgencia, retirando las primeras huellas del desastre sobre del "Cenacolo". Antes que nada, fue eliminado todo el barro tamponando la pintura con agua y esponjas naturales. Después de esta primera operación, se pasó a una segunda limpieza para retirar todo el residuo bituminoso con alcohol propílico y disolvente nitro, eliminando también todo el moho que se había formado.

Según avanzaban los días, los muros se fueron secando favoreciendo la formación de eflorescencias salinas sobre toda la superficie pictórica, a cada cristal formado correspondía una micro rotura de la superficie con su consiguiente pérdida. Esta formación salina estaba presente en toda la superficie pictórica pero no de forma homogénea, en unas partes se manifestaba más que en otras; posteriormente (una vez realizado el *stacco*) se verificó que tal fenómeno estaba favorecido por la presencia de morteros de inyección utilizados en anteriores restauraciones a base de yeso, cemento y caseína. Dada la pluralidad matérica presente por debajo de las capas pictóricas, la hidrofilia y porosidad del sustrato se manifestó claramente diferenciada, provocando toda la problemática con la que tuvieron que lidiar los profesionales encargados de llevar a cabo la restauración.

En un intento (que resultó insuficiente) de secar las paredes, se ideó un sistema de ventilación por aire caliente creando además, una zona fuertemente hidrófila para poder absorber el agua que poco a poco se extraía de las paredes⁷². Pero la humedad era elevadísima y tampoco era bueno para la superficie pictórica que la pared se secase de manera acelerada. Fue entonces cuando los restauradores, de acuerdo con la *Soprintendenza* decidieron arrancar la pintura de la pared, operación que tampoco resultó poderse llevar a cabo fácilmente en vista de la numerosísima presencia de sales, sobre todo nitratos, que impedían que la cola usada para el entelado del arranque se secase. Es en este momento del proceso, cuando Enzo Ferroni y Dino Dini junto a Umberto Baldini, se encontraron de frente al gran *affresco* de Taddeo Gaddi para dilucidar cómo proceder.

⁷² Dino Dini se ayudó por primera vez para tales operaciones del *impacco* de pasta de madera para la extracción de las sales-nitro, dicha pasta se importaba, en aquellos años, de la entonces, Alemania federal. El *impacco* de pasta de madera se convertiría posteriormente en su aliado, indispensable para la aplicación ya sea del carbonato de amonio como del hidróxido de Bario, en el método "Ammonio-Bario"

En vista de que las técnicas de *stacco* y *strappo* no eran eficaces, Ferroni contactó con Baldini y se presentó en Santa Croce, proponiendo el uso del éster tributílico del ácido ortosfórico: el *Tributilfosfato*⁷³, sustancia plastificante que permitiría la migración temporal de las sales hacia el interior de la pared y permitiría llevar a cabo con éxito el proceso del arranque.

Después de pedir algunas aclaraciones sobre las propiedades y cautelas de uso, Dino Dini probó el producto sobre un fragmento. El hábil restaurador demostró que después de la aplicación al fragmento de TBP, el *strappo* era posible. Después de realizar una prueba más grande, sobre otra pintura a *affresco* del refectorio, pudo estudiar a través de varias observaciones, la absorción y difusión del tributil fosfato, y la cinética de deshidratación de las capas pictóricas. Dos días más tarde de la aplicación del producto, el restaurador consiguió realizar el *strappo* con éxito. Estas dos pruebas realizadas, permitieron la deliberación acerca de la idoneidad de su aplicación sobre la pintura de la "*Última Cena*" para proceder con el arranque de la obra de grandes dimensiones.

Fue así, como fue acogida la propuesta del catedrático Enzo Ferroni de la Facultad de Química de la *Università degli Studi di Firenze*; se empezó a usar el *Tributilfosfato* (TBP) que una vez aplicado, ayudaría a alejar hacia el interior de las paredes la humedad y las concentraciones salinas durante el tiempo suficiente para llevar a cabo las operaciones de arranque.

TBP es una sustancia químicamente inerte por lo que respeta a los aglutinantes y a los pigmentos, poco soluble en agua y con una altísima penetración por capilaridad;

⁷³Líquido auxiliar para la pre-inyección en morteros de inyección en consolidación estructural de morteros por su capacidad de difusión en sistemas porosos, así como para crear un obstáculo ya sea físico que químico, dada su naturaleza hidrófoba sin llegar a impermeabilizar el mortero. Para mas informaciones sobre el uso del Tributilfosfato y sus propiedades y uso en restauración ver:

FERRONI E, DINI D "Esperienze sul sequestro di nitrati con Tributilfosfato per il distacco e la conservazione degli affreschi in Atti della XLIX riunione. Siena, 23-27 settembre 1967. Società Italiana per il Progresso delle Scienze. Roma 1968

SARA PENONI . *Studio di alcune malte da iniezione per la riadesione degli intonaci nelle pitture murali*. Tesi di diploma della Scuola di Alta Formazione Opificio delle pietre Dure. Firenze. Noviembre 2000. pp 27-50 Texto consultable en la Biblioteca del Opificio delle Pietre Dure con sede en Via degli Alfani. Firenze

características que fueron sabiamente aprovechadas para "frenar" y hacer migrar temporalmente hacia el interior las eflorescencias salinas. La presencia de sales, sobre todo nitratos, impedían el secado de las colas de los entelados necesarios para el arranque. Aún así, la elevada humedad ambiental tampoco permitió que la cola contrajese lo suficiente como para realizar la técnica del *strappo* con éxito, decidiéndose al final realizar un *stacco*⁷⁴. A pesar de todas las precauciones tomadas, en el proceso de intervención se crearon momentos de tensión y preocupación dadas las condiciones ambientales y las dimensiones de la obra. Así nos lo narra Guido Botticelli, alumno y ayudante de Dino Dini:

*"L'affresco fu staccato in quattro sezioni, sostenendo da un telaio di stecche di legno, fu provvisoriamente adagiato su cavalletti in attesa del suo trasferimento in laboratorio il giorno successivo. Durante la notte un innalzamento repentino dell'umidità ambientale dovuto a un temporale improvviso fece allentare la presa della colla, provocando un cedimento dell'intonaco in corrispondenza dei vuoti creati dal telaio ligneo su cui l'affresco era stato adagiato: d'urgenza furono trovati dei pannelli di legno (paniforte) su cui le sezioni d'affresco furono fatte scivolare con minuziosa attenzione, nel frattempo erano stati riaccesi gli aeratori di aria calda per far asciugare la colla. Tornato tutto alla normalità, le pitture furono trasportate al laboratorio, assottigliate a tergo fino ad arrivare a pochi millimetri dal colore, incollate a teli di canapa applicati con caseinato di calcio e riadagate su nuovo supporto in vetro resina rigido, ricostruendo l'unità d'insieme che l'affresco aveva prima dello stacco"*⁷⁵

⁷⁴ Realizado en cuatro secciones elegidas en base a criterios estéticos.

⁷⁵ Véase *Op.cit.* BOTTICELLI G, BOTTICELLI S, pp.68g

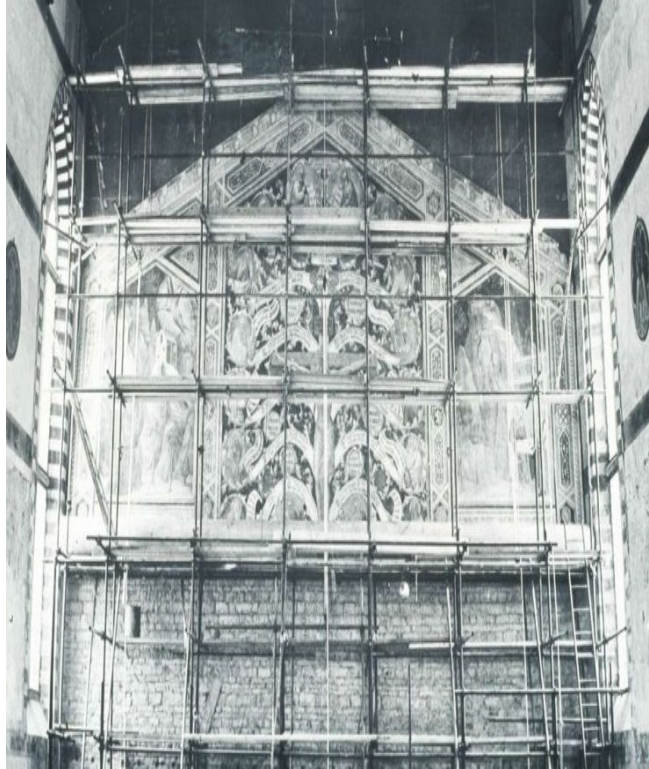


Fig 9 Imagen de la "Ultima Cena" arrancada y "l'Albero della Vita" del Refectorio de Santa Croce durante su restauración post- inundaciones



Fig 10. Momento en el que se coloca "L'Albero della Vita" de nuevo en su ubicación original en la pared del refectorio. La pintura enrollada gracias a su nuevo soporte de vetro-resina flexible.

Este perfecto tándem entre el químico Enzo Ferroni y el restaurador Dino Dini basado en la amistad, la estima y el respeto recíproco que se consolidará a partir del 1967 cuando ambos se volverán a encontrar en las intervenciones realizadas en San Marco.

En el otoño del 1967 Procacci llamó a Dini alarmado por la grave “enfermedad” que se estaba manifestando en algunos de los frescos de Beato Angélico en San Marco, en concreto en la “*Crocifissione e Santi*” de la sala Capitular (también conocida como la “*Crocifissione Capitolare*”) y en el “*Crocifisso con San Domenico*” en el claustro de Sant’Antonino. También fue convocado Ferroni, reactivándose de este modo la colaboración iniciada entre el químico y el restaurador en los episodios de *Santa Croce* narrados anteriormente.

Dini y el Ferroni trabajaron juntos en la creación de una metodología idónea a la problemática que afectaba las pinturas de San Marco, poniendo a disposición uno al otro sus propios conocimientos empíricos y científicos. La cercanía del *Istituto di Chimica* (via Gino Capponi) al convento de San Marco había favorecido esta relación profesional, y contribuyó además a enriquecer cultural y humanamente a los alumnos que asistían a las varias experimentaciones, transmitiéndoles pasión, interés y curiosidad.

De los dos frescos “enfermos” de San Marco, Dino Dini escribiría en los apuntes de su diario:

“ I due affreschi presentano su tutta la loro superficie punteggiature di colore sollevato dallo strato dell’intonaco, nessuna parte è risparmiata da questo stato di cose. Queste punteggiature[sono] in numero grandissimo e fitte fra di loro. All’aspetto visivo si notano come tanti piccolissimi crateri in fase esplosiva. In alcune zone tale manifestazione ha già portato alla caduta delle particelle di colore. All’osservazione diretta con luce fluorescente ultravioletta appare evidente una sovrapposizione di una materia (tipo vernice) per il momento non identificabile, oltre a larghe ritoccatore e ridipinture del fondo⁷⁶”.

Cuando Dini empezó a estudiar estas pinturas bajo un atento análisis visual; además de los repintes y de la suciedad acumulada a lo largo del tiempo, observó que las pinturas

⁷⁶ **DINI, D.** “Un nuovo metodo di intervento nel restauro degli affreschi dal diario di Dino Dini” en **DINI D.** *Gli affreschi del Beato Angelico nel convento di San Marco a Firenze. Rilettura di un capolavoro attraverso un memorabile restauro.* Allemandi Editoriale. Torino 1996.pag 69

presentaban una ligera pátina blanca, además de pequeños y numerosísimos levantamientos de la película pictórica, distribuidos por toda la superficie pictórica, así como la presencia de manchas oscuras de moho.

De los análisis microbiológicos elaborados por el docente de microbiología en la Universidad de Florencia, Guglielmo Gargani, resultó que las pequeñas y numerosas manchas oscuras que se distribuían por toda la superficie pictórica eran colonias de micetos que habían atacado el “fértil terreno” de un *beverone* aplicado sobre la pintura en el siglo XIX⁷⁷ y de otras sustancias orgánicas aplicadas a lo largo del tiempo.

En cuanto a los análisis realizados por el Enzo Ferroni, a través de difracción de rayos X, se deducía la presencia de calcita, cuarzo, dolomita y albita al 50%, y selenita al 40% (el análisis cuantitativo fue realizado en base a la intensidad de los picos de la difracción.). Resultado de una evidente presencia en el *intonaco*, y sobre este, de sulfato de calcio bi hidratado (selenita); fruto de la transformación del aglutinante principal del *intonaco*. Este proceso, conocido como fenómeno de sulfatación, produce una acción disgregante de la pintura debido a que el aglutinante principal del mortero, el carbonato de calcio se transforma en sulfato de calcio, más soluble e higroscópico, sin olvidar además que el volumen de las celdas elementales⁷⁸ del sulfato es mayor respecto a las del carbonato⁷⁹. Por lo tanto a igualdad de átomos de calcio, aumentando de volumen, producen una presión (presión de hidratación) con consecuentes levantamientos y desprendimientos de película pictórica.

⁷⁷ Las pinturas de San Marco habían sufrido a lo largo de los años varias intervenciones bajo la concepción de la restauración que se tenía antes del SXX, que dista mucho de la actual; cuando “restaurar” significaba “embellecer” la pintura según el gusto y la estética del momento, sin tener ningún respeto por la materia y la imagen original de la obra. Las primeras noticias de intervenciones se remontan al 1523, obra de Fra Paolino, notorio pintor de la época, para las fiestas de San Antonino. Seguidas de las intervenciones de Giuliano Gori, Fabio Chermoncini en el siglo XVII, Giovanni Bonechi en el siglo XVIII, Gaetano Bianchi en el siglo XIX. Todos ellos pintores-“restauradores”. Posteriormente, Amedeo Benini y Lokov, ya en el siglo XX realizaron operaciones de restauración, antes de la intervención de Dino Dini. Una última restauración ha sido recientemente realizada por su nieto Giacomo Dini en el 2014.

⁷⁸ Celda elemental es la unidad mínima de un retículo cristalino formando por compuestos iónicos a partir de enlaces iónicos de estructura sólida y ordenada.

⁷⁹ **DINI D., SCUDIERI M.** “Gli affreschi di San Marco nella storia del Restauro” en *Le pitture murali. Tecniche, problemi, restauri*. Centro Di. 1990, pág 278

En el caso de las pinturas de Beato Angélico la técnica pictórica con un *intonaco* menos poroso, rico en cal y compacto hizo que los cristales de sulfato se formaran en el interior a pocos milímetros de la superficie (i.e. subflorescencias) provocando la formación de pequeños y múltiples levantamientos con sucesiva ruptura de la película pictórica creando, como dijo el propio Dino Dini, pequeños y numerosos "cráteres"⁸⁰, debido a la presión ejercida en el aumento de volumen por nucleación de los cristales, que empujando hacia la superficie había hecho desprender la pintura dejando su huella característica (presión de hidratación)



Fig.11 Detalle de la sulfatación sobre la figura de San Domenico de la *Crocifissione* del claustro. Beato Angélico convento San Marco

⁸⁰ Es interesante apuntar la diferente forma que tiene de manifestarse la sulfatación en otras pinturas del mismo convento en el mismo periodo. El propio Dini comparando la "*Crocifissione*" del Beato Angélico y la "*Cena miracolosa di San Domenico*" de Giovanni Antonio Sogliani (1536), ambas en la misma planta del edificio; pudo constatar claras diferencias macroscópicas, ésta última presentaba una sulfatación en forma de patina blanquecina y opaca sobre la superficie pictórica, más evidente en la parte inferior. Esta sulfatación difusa y superficial no había causado los micro levantamientos ("cráteres") como en el caso del Beato Angélico; debido a un mortero más poroso fruto de la técnica pictórica del propio autor. La superficie de las pinturas de Beato Angélico era compacta y lisa, mientras que la de Sogliani, rugosa y porosa no suponía un obstáculo al CaSO_4 en su camino hacia el exterior favoreciendo la nucleación de los cristales de selenita de forma difusa y homogénea sobre la superficie bajo forma de pátina blanca.

La mayor cantidad de sulfato de calcio se encontraba a pocos milímetros de la superficie (1mm), muy pocos en las muestras tomadas a 4mm y a 0,5mm de la superficie. Esta información y los demás resultados obtenidos hicieron llegar a las primeras hipótesis de intervención, ante la propuesta, muy acorde con la praxis de aquel tiempo, de arrancar el fresco, esta vez Dino Dini se opuso rotundamente y en febrero del 1968 escribía:

"Il distacco si dimostra improponibile poiché non risolve la situazione, anzi la peggiora. Infatti i cristalli di calcio solfato rimarrebbero conglobati nel neo-supporto"⁸¹

Efectivamente las eflorescencias salinas estaban presentes en la superficie pictórica pero también en el interior del *intonaco*. Las operaciones de arranque hubiesen conllevado una pérdida de gran parte de la película pictórica sin haber además resuelto el problema. El sulfato de calcio se hubiese quedado atrapado en esos milímetros de pintura arrancada continuando su proceso una vez separada de la pared.

El objetivo común de Ferroni y Dini era el de llevar la pintura degradada a su estado original, eliminando las causas de tal degradación utilizando elementos químicamente compatibles con el carbonato de calcio⁸², constituyente principal de la pintura al fresco.

Dini decidió hacer una prueba sobre un cristal de sulfato de calcio con un reactivo que conocía muy bien, el carbonato de amonio, que había sido experimentado en el año 1955 en *Palazzo Vecchio* como agente de limpieza en las pinturas de Ghirlandaio; en tal ocasión se dió cuenta que extendiendo una solución concentrada de carbonato de amonio en la superficie y dejándola actuar, durante un tiempo determinado según los casos, gelificaba las sustancias orgánicas pudiéndolas retirar fácilmente con uno hisopo y agua destilada. Repitiendo la experiencia en San Marco y examinado luego las muestras en laboratorio, resultó una segunda propiedad importantísima del carbonato de amonio: reducía el

⁸¹ **DINI, D.** "Un nuovo metodo di intervento nel restauro degli affreschi dal diario di Dino Dini" en **DINI D.** *Gli affreschi del Beato Angelico nel convento di San Marco a Firenze. Rilettura di un capolavoro attraverso un memorabile restauro.* Allemandi Editoriale. Torino 1996, pág 70.

⁸² Descartaron el uso de resinas sintéticas, muy de "moda" en ese periodo conocidas también como *plastic films*, dichas resinas habrían impedido una buena transpiración del muro obturando los poros y con el paso del tiempo hubiese causado un empuje de los cristales de sulfato hacia el exterior, llevándose por delante la superficie pictórica empeorando gravemente la situación.

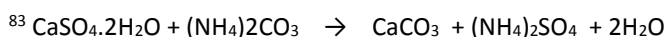
volumen de los sulfatos debido a la reconversión en parte del sulfato de calcio en carbonato de calcio⁸³ cuyos cristales, como ya he dicho, son más pequeños.

De la reacción resultante se formaba además sulfato de amonio soluble, en parte esta sustancia desaparecía con los lavados sucesivos, pero el que se formaba en el interior del mortero se tenía que convertir en un compuesto inerte y estable para que no desencadenase nuevos procesos de eflorescencias.

Una mañana el químico se presentó en San Marco donde estaba el restaurador y le dijo:
*"Mi piacerebbe l'idrossido di Bario"*⁸⁴

Se utilizó el hidróxido de bario con éxito, los sulfatos de amonio reaccionaban con la solución y se convertían en sulfato de bario, compuesto inerte y prácticamente insoluble. El hidróxido de bario en exceso, en un proceso lento de carbonatación similar al del hidróxido de cal, formaría carbonato de bario que favorecería el efecto consolidante del sustrato pictórico, ya que contribuiría a la regeneración del retículo cristalino que junto al ya formado por el sulfato de bario darían cohesión a la pintura⁸⁵.

Mientras Ferroni⁸⁶ analizaba científicamente los procesos químicos, Dini experimentaba una metodología apropiada para aplicar dichos productos. Efectivamente, después de los resultados obtenidos se habría presentado otro problema: el de la aplicación del reactivo. Aplicándolo a pincel directamente o mediante papel Japón se ejercía una acción mecánica



⁸⁴ **DINI, D.** "Un nuovo metodo di intervento nel restauro degli affreschi dal diario di Dino Dini" en Dini D. *Gli affreschi del Beato Angelico nel convento di San Marco a Firenze. Rilettura di un capolavoro attraverso un memorabile restauro.* Allemandi Editoriale. Torino 1996.pag 72

⁸⁵el análisis de estas y otras reacciones químicas del método Ammono-Bario se encuentra detallado en el capítulo 4

⁸⁶ Ferroni en colaboración con Malaguzzi-Valerj y Rovida, estudiaron la cinética de la transformación del sulfato de calcio con el uso de de hidróxido de bario y carbonato de amonio, para verificar que la transformación fuese completa y para programar los tiempos de aplicación útiles para establecer las fases de aplicación del método. Se compararon pruebas experimentales con aplicación directa de hidróxido de bario y con previa aplicación de carbonato de amonio. Confirmando que la transformación por aplicación directa de hidróxido de bario es incompleta. Se producía una acción *pasivante*, transformando parcialmente el sulfato de calcio en sustancia inerte pero sin conseguir su completa eliminación.

Para mayor información:

FERRONI E., MALAGUZZI VALERJ V., ROVIDA G. "Experimental study by diffraction of heterogeneous systems as preliminary to the proposal of a technique for the restoration of gypsum polluted murals", en *Proceedings of ICOM Conference, Amsterdam, Sept. 1969.*

sobre la superficie disgregada que conllevaba la pérdida de capa pictórica. Se sumaba además a todo esto, el problema de la rápida evaporación de la solución, con riesgo de formación de velos blanquecinos debido a la cristalización de los carbonatos sobre la superficie pictórica; sin embargo la solución tenía que difundirse en profundidad y evitar su carbonatación en superficie.

En Junio del 1968 Dini experimentó la llamada "*Pasta di Legno*"; que había empleado con éxito por primera vez en la "*Ultima Cena*" de Taddeo Gaddi de Santa Croce para facilitar, en tal ocasión, la extracción de las sales formadas después de las inundaciones. Esta vez, decidió usarla sin embargo, como soportante de la solución de carbonato de amonio, obteniendo los resultados deseados y permitiendo por una parte, la saponificación de la suciedad y por otra, la doble reacción química de reconversión del sulfato de calcio en carbonato de calcio y la formación de sulfato de amonio; difundiendo además la solución en profundidad y no en superficie con el fin de evitar la formación de velos blanquecinos de carbonatación en la superficie pictórica. Del mismo modo procedió con la solución de hidróxido de bario⁸⁷:

"Sabato 15 è avvenuta l'applicazione con impacco di Bario con protezione di carta giapponese sulla pittura...L'esito del Bario si dimostra efficace e positivo, ridando coesione alla pittura senza peraltro avvertire sulla pittura la cristallizzazione del Bario..."⁸⁸

El 5 de febrero de 1969 se realizaba la primera aplicación del método completo en un medallón de la zona inferior de la "*Crocifissione e Santi*". Nació el método *Ammonio-Bario*, comúnmente conocido en Florencia entre los profesionales vinculados a la restauración como método "del Bario", gracias al ingenio y la intuición del químico Enzo Ferroni; que ofreció su sabiduría movido por el deber cívico en unos momentos de alerta en el que las pinturas murales debían salvarse de los efectos de las aguas de las inundaciones; y gracias

⁸⁷ Muy cerca de San Marco, en el refectorio de la iglesia de *SS. Annunziata*, ubicada en la homónima plaza, Dino Dini junto a su equipo, aplicó en el mismo período la metodología con éxito. Ayudándose de la pasta de celulosa para la realización del *impacco* de carbonato de amonio (en cristales disueltos en agua destilada en proporción 2:1). Y en una segunda fase, en la aplicación del *impacco* de hidróxido de bario. Para más detalles sobre la metodología de aplicación consultar:

GIOVANNONI S. "Restauro nel Refettorio della SS. Annunziata in Firenze" en *Le Pitture Murali. Tecniche, problemi, conservazione*. Centro Di. Firenze 1990. Pp 289-292

⁸⁸ *Op cit DINI D*, 1996. pág 72

por supuesto, al restaurador Dino Dini; que supo valorar la fundamental importancia de la unión del pensamiento científico que le ofrecía Ferroni, a la acción práctica-manual del restaurador.

A partir de esta unión histórica de Restauración y Ciencia, los profesionales que forman parte de la *scuola fiorentina* de la restauración ya no serán sólo restauradores o historiadores del arte, sino también científicos: químicos, biólogos y físicos especializados en ciencia aplicada a la restauración. Nombres como Ferroni, Matteini, Moles, Lalli, Lanterna, Baglioni y Dei entre otros, son algunos de los científicos de la *scuola fiorentina* que han contribuido en los últimos casi cinco decenios al desarrollo y perfeccionamiento continuo de la ciencia aplicada a la restauración.

PARTE II: CONSOLIDANTES INORGÁNICOS

CAPITULO 2: ESPECIAL ATENCIÓN AL MÉTODO *AMMONIO-BARIO* EN LA *SCUOLA FIORENTINA*

I. INTRODUCCIÓN E HISTORIA

II. CARACTERÍSTICAS DEL BARIO

III. MÉTODO *AMMONIO-BARIO*: CARBONATO DE AMONIO-HIDRÓXIDO DE BARIO.

MÉTODO DESULFATANTE-CONSOLIDANTE. PROCESO RAZONADO DE LAS REACCIONES

IV. METODOLOGÍA DE APLICACIÓN. CONSIDERACIONES TÉCNICAS

V. PROBLEMAS MÁS FRECUENTES DEL TRATAMIENTO *AMMONIO-BARIO*. MANCHAS Y VELOS BLANQUECINOS. INCOMPATIBILIDADES, LÍMITES E INEFICACIA DEL MÉTODO.

VARIANTES DEL METODO: RESINAS INTERCAMBIO IÓNICO. CRÍTICAS

VI. CASOS PRÁCTICOS

A) SAN MARCO. DEL PRIMER 'BARIO' DEL 1969 A LA ÚLTIMA RESTAURACIÓN DEL 2014

**B) MI EXPERIENCIA "IN CANTIERE". *CAPPELLA MAGGIORE BASILICA DI SANTA CROCE*.
*"LE STORIE DELLA VERA CROCE" DI AGNOLO GADDI.***

**ANEXO- PINTURAS MURALES EN EXTERIOR: EL OXALATO DE AMONIO: PROTECTIVO -
CONSOLIDANTE - DESULFATANTE INORGÁNICO**

“il ‘bario’ è divenuto metodo solo dopo le sperimentazioni e le prime applicazioni condotte da Enzo Ferroni e Dino Dini alla fine degli anni 60...L'idrossido di bario è cosa assai diversa dal metodo del bario, che di quel composto fa uso ma inserendolo in una sequenza razionale e meditata di operazioni” (Mauro Matteini)

I. INTRODUCCIÓN E HISTORIA.

Los orígenes del uso de hidróxido de bario en el mundo de la conservación y de la restauración se encuentran en la conservación de material lapídeo y no en aplicación en pintura mural. Por consiguiente, a efectos de colocar debidamente en la historia de la restauración dicho compuesto, es necesario introducir el argumento siguiendo un recorrido que empieza por el sector lapídeo para seguir con la evolución del método aplicado a las pinturas murales.

La necesidad de consolidar el material pétreo de interés histórico-artístico, expuesto a los agentes atmosféricos, nace en el siglo XIX como consecuencia del desarrollo de la era industrial. La era industrial causó un incremento de los factores de contaminación “artificiales” que llevaron a las primeras muestras de degradación, y los primeros afectados fueron precisamente los monumentos urbanos ubicados en el exterior.

El uso de hidróxido de bario como consolidante de material pétreo, fue experimentado a partir de la segunda mitad del ochocientos por los químicos de esa época. Ya en el año 1865, Friederick Ransome¹, intentó transformar los carbonatos solubles y los sulfatos de calcio presentes en los sustratos pétreos en sales inertes e insolubles, a través precisamente de la aplicación de una solución de sales de bario; muestra de que ya entonces existía una preocupación por el aumento de los daños provocados por dichas sales en los materiales líticos y la consecuente necesidad de frenar su acción dañina a través de procesos químicos desulfatantes. Sus experimentaciones se basaron en la realización de tratamientos de doble aplicación, primero de sulfato de aluminio y posteriormente con hidróxido de bario. En el

¹ **Friederick Ransome** 1818-1893 químico británico inventor de la piedra artificial *Ransome*

año 1861, Jesse Ruste² proponía también un doble tratamiento, cuya primera fase preveía el uso de una solución de bario y la segunda una solución con ácido, la gran mayoría de las veces, fluosilícico³, si bien fueron utilizados también otros ácidos como el ácido silícico, el carbónico y el sulfúrico, la finalidad del uso del ácido en dicho tratamiento era provocar la reacción de los iones de bario para formar un compuesto insoluble.

Sin embargo el primero que patentó su método, fue el catedrático A.H.Church en el año 1862. Su método también se basaba en un doble tratamiento con una solución acuosa de ácido de silicio e hidróxido de bario (probó además el estroncio). Si bien experimentará también un único tratamiento con el hidróxido de bario que, a la postre, resultará ser el más idóneo. Por lo a que su patente se refiere, presumirá que, comparado al método de Ruste, su método de solución acuosa de bario y solución de silicatos, conllevaba unas ventajas que el método Ruste carecía, como es la liberación de CO₂ y evitar la formación de eflorescencias después del tratamiento. Años más tarde, sin embargo reconocería que su método poseía ciertos inconvenientes; y es por ello que él mismo declararía: “...mi método se ha utilizado con éxito sobre grandes superficies de piedra. Sin embargo, el silicio cierra los poros de la piedra”⁴. Por lo que concierne al tratamiento sólo con agua de bario, para él no existía duda alguna, en el mismo artículo, afirmarí que nunca había visto fracasar la “barita”⁵, refiriéndose a la formación de este sulfato inerte, sobre las piedras calcáreas que requieren una intervención de consolidación.

Con referencia al tratamiento, conocido como “Church Process”, éste consistía en la aplicación de sólo “agua de bario”. El químico proponía repetidas aplicaciones de una solución acuosa saturada de hidróxido de bario, que podía aplicarse hasta 9 veces. Por lo que

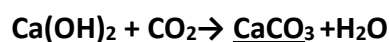
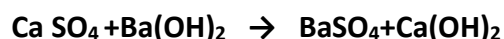
² Químico que trabajaba en la industria de la piedra , cristal y mosaico; demostró también su preocupación en la formulación de tratamientos químicos para frenar el deterioro del material lítico

³ También conocido como ácido hexafluorosilícico (H₂SiF₆).

⁴ **CHURCH A.H.** *Building Materials, Clays, Mortars and Cements*. “Decayed stone-work in the Chapter House, Westminster Abbey, Treatment off decayed stone-work in the Chapter House, Westminster Abbey” *Journal of the Society of Chiminal Industry*. London 31 agosto 1904.pg 824

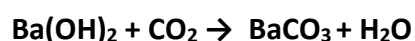
⁵ Nombre del mineral de sulfato de bario.

a las reacciones se refiere, él mismo explicaría que: *"la química del proceso consiste, en la conversión del yeso que se encuentra en la piedra degradada, en sulfato de bario, con contemporánea producción de hidróxido de calcio, que absorbiendo gradualmente anhídrido carbónico, reconstituye el carbonato de calcio"*⁶.



En realidad la acción directa del hidróxido de bario sobre el sulfato de calcio según esta reacción, no conlleva a la eliminación del sulfato de calcio, ni a su completa transformación en un sulfato insoluble, sino que se produce sólo la transformación de la parte más externa del cristal del sulfato de calcio, en cuyo interior sigue presente el yeso.

En el mismo artículo añadiría que sobre la superficie se creaba *"una película blanca y fina de carbonato bario que podría ser eliminada con cepillo, o bien se podría dejar como superficie de protección después de haberla recubierta con sombra natural"*. Haciendo una clara alusión a la formación de velos blanquecinos sobre la superficie sobre la cual aconsejaba retocar usando tierras naturales. Este carbonato de bario se formaba por contacto directo con el anhídrido carbónico del aire por un proceso de carbonatación, si se formaba sobre la superficie de manera amorfa (en forma de polvillo) *"podría ser eliminada con cepillo"*.



Por lo que a las pinturas murales se refiere; debido seguramente a la formación de estos velos blanquecinos a los que el mismo hacía alusión en la anterior cita; el profesor Church, no hará experimentaciones sobre ellas con la solución de bario, siendo consciente seguramente del resultado blanquecino que se podría verificar sobre la superficie pictórica. Curiosamente, aconsejará para la consolidación de los pigmentos disgregados y

⁶ CHURCH A.H. *Art and Archaeology technical abstracts*. IIC vol.6. number 1.London 1966, pág 213.

pulverulentos de las pinturas murales, materiales orgánicos como la "*solución diluida de gelatina pura en alcohol muy ligero*"⁷

Los métodos con soluciones de bario, bien combinados ácido-bario, bien sólo con agua de bario; serán abandonados debido a unos resultados bno duraderos a los que se le añadía el inconveniente estético de algunos cambios de aspecto y color, como podría ser la formación de velos blanquecinos. Se podría decir en términos generales, que los métodos del siglo XIX fueron utilizados por los restauradores de piedra sin demasiado éxito, debido principalmente a que con dichos tratamientos no se obtenían resultados consolidantes en profundidad, ni resolvían de manera duradera las problemáticas de deterioro que se manifestaban en este material, principalmente eflorescencias de sulfatos de calcio; al poco tiempo de haber sido tratadas las superficies pétreas las problemáticas volvían a manifestarse.

El principal motivo del fracaso de este tratamiento consolidante fue debido a que el material de protección inerte que se formaba ($BaCO_3$), precipitaba rápidamente casi de inmediato, formándose un material insoluble, pero sólo en la superficie⁸. Además, la transformación parcial de los cristales del sulfato de calcio no lograba hacerse en los sulfatos presentes en profundidad⁹.

No será hasta mediados del siglo pasado cuando se reanudarán los experimentos con el hidróxido de bario, volviéndose a tomar en cuenta como sustancia consolidante para material lítico, para ser propuesta finalmente, como sustancia consolidante-desulfatante del intonaco de las pinturas murales en cuanto sustrato en matriz carbonatada.

⁷ **CHURCH A.H.** *Conservation of historic buildings and frescoes*, in "Notices of the Proceedings of the Meetinigs of the Members, Roy. Institution of Great Britain", vol.18 . London 1907.pág.605

⁸ **SAYRE E.V.** "Direct deposition of barium sulfate from homogeneous solution within porous stone" en *IIC 1970 New York Conference on Conservation of Stone and Wooden Objects*. 115-117 pp.

⁹ Además de recibir otras críticas que se sumaron al fracaso del Process Church, éstas se basaban en afirmar que después de las reacciones del tratamiento patentado por Church, se favorecía la esfolación de la piedra tratada. Ver:

WARNES A.R. *Building stones, their proprieties, decay, and preservation*. Book. Ernest Benn Limited, London, 1926, pag.269

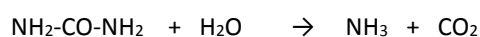
En el año 1966 Lewin¹⁰ propone de nuevo la solución de acuosa de hidróxido de bario como tratamiento para la consolidación de piedras calcáreas, a la que añadió urea para mejorar la carbonatación; ya que la urea tiene la capacidad de producir anhídrido carbónico al descomponerse desprendiendo además amoníaco. De esta manera se inducía a una precipitación gradual y controlada con el fin de impedir que la solución precipitase de inmediato en superficie¹¹, como sucedía en las experimentaciones del siglo anterior que llevaron a abandonar los tratamientos con soluciones de "agua de bario". Lewin proponía la aplicación de la solución ya sea por inmersión¹², que por saturación¹³, en base a las dimensiones del objeto a restaurar. En el caso de aplicación por saturación, aconsejaba además añadir glicerina, que en cuanto sustancia humectante, contribuía a retener la humedad por más tiempo favoreciendo la impregnación y la lenta evaporación de la

¹⁰ **LEWIN S.Z.** "Method of Preserving Limestone Structure" United States Patent Application 529,213,25 February 1966.

¹¹ El contacto venía prolongado gracias al tratamiento hidróxido de bario + urea + glicerina (en aplicación por saturación).

LEWIN S.Z., BAER N.S. "Rationale of the barium hydroxide-urea treatment of decayed stone", en *Studies in Conservation* 19, 1, 1974. pp 24-35.

La urea desprende al descomponerse anhídrido carbónico y amoníaco, facilitando así la carbonatación del reactivo de forma gradual.



¹² El método por inmersión prevé una solución acuosa a temperaturas elevada, 90° C de Ba(OH)₂ al 20% que contiene un 10% de urea. Ver :

Op cit. **LEWIN S.Z., BAER N.S.** 1974, pp. 24-35.

¹³ En este caso la solución acuosa en la que se disolvía el reactivo se sustituía por una mezcla de agua y glicerina. La glicerina facilita una adecuada impregnación por capilaridad hasta rechazo y contribuye a ralentizar la evaporación de la mezcla durante el tratamiento; ya que, en cuanto humectante retiene la presencia de humedad evitando su rápida evaporación en favor todo ello de una mejor carbonatación. La mezcla en este caso no se aplicará caliente y la carbonatación terminará en aproximadamente en unas tres semanas. Ver:

Op. cit. **LEWIN S.Z., BAER N.S.** 1974. pp 24-35.

solución, en beneficio todo ello de mejorar las condiciones óptimas para una correcta carbonatación.

Se lograron, de este modo, resultados muy satisfactorios sobre las rocas calcáreas debido a un mayor porcentaje de intercambio de los iones de bario con los de calcio presentes en el retículo cristalino del material pétreo. Dicho intercambio era el responsable de la formación de retículo cristalino de BaCO_3 en el CaCO_3 de la superficie del sustrato con el que la solución entraba en contacto. De esta manera no solamente, el sustrato se desulfataba mediante “pasivación” del yeso (ante presencia de sulfatos de calcio), sino que además se formaba una capa cristalina que haría de pantalla protectora que se depositaría en los poros del material calcáreo creándose una *“fase minerale permanente ligada a la piedra original”*. Lewin constató en sus experimentaciones que se creaban fuertes vínculos cementantes entre la calcita (CaCO_3) del sustrato y la witherita (BaCO_3) precipitada, que rellenaba los espacios vacíos del mencionado sustrato y se entrelazaba con la nueva formación del retículo cristalino. Es así como se creaba lo que denominó *“Bridging Process”*, responsable de la consolidación y endurecimiento final.

Lewin y Baer (1974) comprobaron la capacidad cohesiva-cementante del aglutinante de este carbonato mixto a través de un experimento de laboratorio; con el doble objetivo de examinar el mecanismo de intercambio entre los iones de bario (Ba^{2+}) y de calcio (Ca^{2+}) y demostrar la funcionalidad y la eficacia del tratamiento “Bario hidróxido-urea” en las piedras calcáreas gracias a la formación del carbonato mixto de calcio-bario. Para dicha comprobación llevaron a cabo un experimento con dos cristales de calcita montados sobre un cristal de laboratorio (portaobjetos) colocados en paralelo dejando una distancia entre ambos de aproximadamente 50 micrones, que fueron sumergidos en una solución de bario + urea (BaCl_2 al 5% e Urea al 5%)¹⁴. Al cabo de una semana se había formado aquella unión cohesiva fuerte entre la calcita del sustrato y la witherita (carbonato de bario) que había conseguido rellenar el espacio vacío entre los cristales.

¹⁴ Para más información sobre el experimento véase:
Op.cit. LEWIN S.Z., BAER N.S. 1974. pp 27-32.

Bajo examen de microscopía óptica y micro sonda a rayo electrónico (SEM/EDS) se confrontaron los resultados con aquellos de fluorescencia a rayos X y se comprobó que se trataba en realidad de un compuesto mixto de carbonato barico-cálcico con gran contenido cálcico cerca de la superficie original; contenido que iba disminuyendo a medida que la distancia de la superficie aumentaba; aumentando contrariamente el porcentaje en contenido de bario hasta encontrar sólo carbonato de bario¹⁵. Este experimento demostró además la compatibilidad cristalográfica entre el ion Ba^{2+} y Ca^{2+} , gracias a la cual se produce dicho intercambio.

Lewin y Baer demostraron dicha compatibilidad cristalográfica haciendo precipitar un sólido de carbonato mixto de bario-calcio obtenido, al poner la calcita a contacto con una solución rica de iones Ba^{2+} . Analizando este sólido de carbonato de calcio, una vez precipitada la solución, a través de difracción de rayos X, se detectaron los picos típicos de $BaCO_3$ y de $CaCO_3$, y además picos típicos de calcita, pero entre un 10 y 20% mayores que los de la calcita pura, debido a la presencia del carbonato mixto de bario-calcio. Este resultado no solamente corroboraba la naturaleza mixta del compuesto que hace de puente, sino que además confirmaba que *"bajo ciertas condiciones la solución sólida adopta la estructura cristalina del $CaCO_3$ "*¹⁶.

Por lo tanto existe una perfecta compatibilidad estructural entre el retículo cristalino de calcita ($CaCO_3$) en su forma más estable, la romboédrica, y el retículo cristalino de witherita ($BaCO_3$), en su única forma cristalográfica, la ortorrómbica. Podría decirse que entre los iones Ca^{2+} y Ba^{2+} , no existe prácticamente diferencia de radio iónico, hecho que facilita dicho intercambio iónico.

El método fue examinado por otros científicos y objeto de muchas críticas: Sayre, conservador de la Universidad de Nueva York, propuso en 1970 un método muy similar al

¹⁵ Carbonato mixto de bario y calcio con gran contenido de calcio cerca de la superficie original del cristal de carbonato de calcio y decreciente al alejarse de ella, por otro lado, mayor contenido de bario al aumentar la distancia de la superficie original del cristal de calcita, hasta encontrar en el material depositado sólo carbonato de bario puro.

¹⁶ *Op.cit.* LEWIN S.Z., BAER N.S. 1974, pp.27 -32

que ya proponía Lewin en 1966¹⁷, formando un precipitado de modo gradual y controlado, pero en este caso el producto era sulfato de bario y no carbonato de bario. El método sugerido por Sayre contemplaba el tratamiento con etil-sulfato de bario del que precipitaba sulfato de bario ($BaSO_4$), aprovechando la “lenta hidrólisis de los mono-ésteres de bario o estroncio del ácido sulfúrico”¹⁸. Otros científicos y conservadores de bienes culturales como Twilley¹⁹ y Schnabel²⁰ llevaron a cabo otras investigaciones para comprobar la metodología y eficacia de los métodos de Lewin y de Sayre. De los resultados de la investigación de Twilley también se deduce que la precipitación de un compuesto de bario, ya sea de carbonato como de sulfato, aumentaba al aumentar la concentración de la solución aplicada, pero que de todos modos las soluciones de agua de bario propuestas por Lewin y Sayre no eran efectivas ya que se trataba de soluciones de acción débil.

Schnabel demostró con sus experimentos de los años 90’ (siguiendo la línea de investigación de Lewin y Baer), que las soluciones de hidróxido de bario + urea + glicerina pueden funcionar; pero el método de aplicación tiene un papel muy importante en la eficacia del tratamiento. Según Schnabel la presencia de urea en la solución con el fin de aumentar la carbonatación dentro del sustrato no era imprescindible, dicha afirmación la quiso demostrar con una diferencia irrelevante del peso, comparando el peso de las muestras antes y después del tratamiento.

Todos estos estudios sobre el material pétreo continuaron en esta línea de investigación hasta los años 90 del siglo pasado. Sin embargo hay que destacar que a finales de los años 60²¹, nuestro “protagonista”, el hidróxido de bario, fue aplicado con un método

¹⁷ *Op.cit.* LEWIN S.Z. 1966.

¹⁸ *Op cit.* SAYRE E.V. 1970, pp.115-117

¹⁹ TWILLEY J. “The Relationship of Microstructure to treatment Variables in the Consolidation of Limestone with Barium Compounds en A.I.C.” en *Preprints of papers presented at the Twelfth Annual Meeting* Los Angeles, California 15-20 May. 1984, pp.79-85

²⁰ SCHNABEL L. “Evaluation of the barium hydroxide-urea consolidation method”, en *Proceedings of 7th International congress on deterioration and conservation of stone* Lisbon-Portugal.15-18 June 1992, pp.1063-1072

²¹ Tal y como ya he subrayado en el capítulo de la historia de la “scuola fiorentina” de restauración

rigurosamente científico en el campo de la restauración, en específico en pintura mural; simplemente no he querido interrumpir el relato histórico del uso e investigación de soluciones de bario en el sector pétreo, en el que encuentra sin duda origen su uso en pintura mural. Por lo tanto hay que tener claro la real cronología de los hechos, sin la cual, sería imposible entender el salto de calidad y los progresos realizados en el método *Ammonio-Bario*, tema central de este capítulo.

Retrocedamos un poco atrás en el tiempo. Después de las terribles inundaciones que devastaron gran parte del centro de Florencia en el año 1966, provocando graves daños de varia índole a la ciudad; se tuvo que actuar de la manera más eficaz posible para resarcir los daños padecidos por el patrimonio artístico, de las cuales, las pinturas murales fueron de entre las más afectadas. Tratándose de obras inmuebles, no pudieron ser trasladadas y llevarlas a lugares secos y al reparo del agua, como sí se hizo con muchos bienes muebles. Las paredes se impregnaron como esponjas de aguas sucias, de *nafta*²² y de barro. Como ya hemos visto en el capítulo anterior, las únicas técnicas conocidas hasta entonces, que podían salvar las pinturas murales de paredes degradadas eran las técnicas de arranque de (*stacco* y *strappo*). Dichas técnicas no pudieron siempre llevarse a cabo; en algunos casos, debido a la elevadísima humedad presente en las paredes en el periodo inmediatamente sucesivo a la catástrofe; y en otros, cuando pocos meses más tarde las eflorescencias salinas, principalmente las producidas por sulfatación, invadían no solamente la superficie pictórica, sino lo que es peor, se manifestaban justo por debajo de la misma. La presencia de cristales de sulfato de calcio, no solamente complicaba las operaciones de *stacco* y *strappo*, sino que además no solucionaban el problema. Los cristales de sulfato presentes debajo de la superficie (principales responsables de la degradación en curso), se habrían quedado de todos modos entre las capas del *strappo*, sin haberse frenado ni resuelto el proceso de sulfatación. Se tenía que encontrar una solución al problema de la sulfatación desde la raíz, y conseguir transformar los iones de azufre, provenientes del sulfato de calcio, en una sustancia inerte cristalográficamente compatible con el sustrato cálcico del intónaco pictórico. Es así

²² Proveniente de los productos de combustión de calderas y automóviles.

como nace el método desulfatante y consolidante del *Ammonio-Bario*, llamado también *Ferroni-Dini* como el nombre de sus ideadores.

Como ya dicho en el capítulo anterior, el “descubrimiento” del método de *Ammonio-Bario*, se coloca en el 1968, durante las obras de restauración de las pinturas del Beato Angélico de San Marco que habían empezado en el 1967, pocos meses después de las inundaciones. Dichas pinturas estaban afectadas por una elevadísima sulfatación que se manifestaba de manera evidente debido a las características pictóricas del “*buon fresco*”. La técnica pictórica empleada rigurosamente por el maestro²³; con pigmentos temperados en agua extendidos sobre un *intonaco* liso y compacto; contribuyó a que la contaminación salina de las paredes se manifestase como fenómeno de sulfatación bajo forma de subflorescencias, por debajo de la superficie pictórica. Dichos cristales actuaron sobre la superficie pictórica con su acción destructiva, debido a la fuerza de presión ejercida por la nucleación de dichos cristales, haciendo aflorar múltiples micro-punteados de color blanco (“pústulas”) y múltiples pérdidas de superficie pictórica en donde era evidente la huella dejada por el propio cristal del sulfato (“cráteres”). Esta situación grave en la que se encontraban estas pinturas hizo que aquellas personas encargadas de la tutela y conservación del patrimonio artístico de la ciudad, reunieran la química y la restauración para encontrar una solución; disciplinas representadas por la figura de Ferroni y Dini que supieron encontrar sabiamente el camino justo, creando el método que lleva sus nombres.

²³ Fiel a las indicaciones de Cenino Cennini, el fraile pintaba muy rápidamente sobreponiendo a los tonos oscuros de los fondos y de los encarnados, veladuras cada vez más claras hasta conseguir los reflejos de luz realizados tan solo con Bianco di San Giovanni. Utilizaba la *sinopia* y el *arriccio* para crear el diseño general de la pintura y del *verdaccio* para delinear las figuras directamente sobre el *intonaco*. Para pinturas de dimensiones más grandes (“*Crocifissione Capitolare*”, y el “*Crocifisso con San Domenico*” en el claustro, y la “*Annunciazione*” en el pasillo del primer piso) utilizó también cartones para señalar el perfil de las figuras y de las estructuras arquitectónicas, así como de las cruces. Es interesante ver como Fra’ Angélico extendía “*a secco*” la azurita (incompatible al medio alcalino del *grassello*) con fondo de preparación realizado a fresco. En la “*Crocifissione Capitolare*” por ejemplo, para otorgar mayor profundidad al cielo, extendió la azurita en un fondo rojo de *morellone* en alto, y blanco de *grassello* en la parte baja, para conseguir el efecto de profundidad espacial. Finalmente para las aureolas de las pinturas grandes el fraile se sirvió de hojas metálicas y de incisión, mientras para aquellas de dimensiones más pequeñas, como aquellas de las celdas, utilizó pigmentos extendidos con pincel. Para más informaciones ver:

DINI D., SCUDIERI M. “Gli affreschi di San Marco nella storia del Restauro” en *Le pitture murali*. Centro Di. Firenze. 1990, pág 269 y 287

El método ‘del bario’, como también se le llama entre profesionales del gremio, se basa en la aplicación de dos reactivos siguiendo unos pasos científicamente razonados. Dicho método fue aplicado de manera integral por primera vez el 5 de febrero del 1969 aceptada por la comunidad científica y de la restauración como metodología desulfatante y de consolidación. Desde entonces está siendo aplicado, sobre todo en el territorio toscano, por restauradores (con apoyo científico) con un éxito avalado por la propia experiencia y demostrado con los resultados obtenidos durante todos estos años. Todavía a día de hoy se puede considerar el método más idóeo para tratar las pinturas murales sulfatadas realizadas con técnicas pictóricas tradicionales²⁴

II. CARACTERÍSTICAS DEL HIDRÓXIDO DEL BARIO.

Tabla periódica de los elementos con el elemento Bario (Ba) resaltado en rojo. La tabla muestra los grupos (I a VIII A), períodos (1 a 7), y propiedades físicas y químicas de los elementos. El elemento Bario (Ba) está en el grupo II A, período 6.

LEYENDA DE PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS:

- Metales (Azul)
- Semimetales (Naranja)
- No metales (Verde)
- Metales alcalinos (Rojo)
- Metales alcalinotérreos (Naranja claro)
- Elementos de transición (Azul claro)
- Lantánidos (Rojo claro)
- Actínidos (Rojo oscuro)
- Argónidos (Verde claro)
- Halógenos (Verde oscuro)
- Gases nobles (Azul oscuro)

ESTADO DE AGREGACIÓN (25 °C):

- Ne - gaseoso
- Fe - sólido
- Hg - líquido
- Ti - sintético

Copyright © 2012 Eri Generalis

El hidróxido de bario es un compuesto iónico, que está formado, en cuanto hidróxido, por un metal (catión) y un elemento del grupo OH⁻ (anión), dicha sustancia fue elegida como la más idónea, para combatir contra la fuerte sulfatación que afectaba las pinturas murales de

²⁴Me refiero a todas aquellas pinturas murales de matriz carbonatada, realizadas con técnicas pictóricas a “*affresco*”: “*buon fresco*”, “*mezzo fresco*”, y “*alla calce*” como aquellas “*a secco*” (con aglutinantes de origen orgánico que han sufrido un proceso de mineralización por acción del paso del tiempo que se manifiestan bajo forma de oxalatos).

Florenia, fenómeno que se hizo más evidente a los pocos meses de las inundaciones del 1966 y durante los años sucesivos. Esta sustancia conseguía transformar el ion de azufre de las sales solubles presentes en las pinturas murales sulfatadas en una sal insoluble²⁵; para dicha elección, los químicos tuvieron en cuenta las propiedades de los elementos de la segunda columna de la tabla periódica²⁶ al cual pertenece el calcio. Dichos elementos pertenecen al mismo grupo y toman el nombre de *metales alcalino-térreos*.

El bario²⁷ es un elemento químico que pertenece a este IIº grupo de la tabla periódica²⁸; de la misma columna (o grupo), como ya he dicho, es también el calcio, elemento principal

²⁵ Por lo tanto inerte, químicamente compatible y transparente (la transparencia es una característica imprescindible cuando hablamos de superficies de interés artístico, principalmente las que poseen una superficie pictórica como son las pinturas murales).

²⁶ Con ella obtenían compuestos insolubles; sin embargo con los elementos alcalinos de la primera columna hubiesen obtenido sales solubles: de sodio, potasio...etc contaminando ulteriormente el sustrato poroso y sin además resolver el problema de la sulfatación de las pinturas.

²⁷ El bario ocupa el decimoctavo lugar en abundancia en la corteza terrestre, en donde se encuentra en un 0.04%, valor intermedio entre el calcio y el estroncio, también metales alcalinotérreos. El bario fue aislado por primera vez por Sir Humphry Davy en 1808 por electrólisis

²⁸ La tabla periódica es un sistema de clasificación de los elementos químicos (i.e cuerpo sólido, líquido o gas formado por átomos de la misma especie). Se ordenan en grupos en sentido vertical, los elementos con estructura electrónica externa similar; por lo tanto, elementos con la misma cantidad de electrones en su nivel externo (i.e electrones de valencia), dichos elementos estarán dispuestos gráficamente en la misma columna de la "tabla periódica de los elementos".

Las columnas verticales de la tabla periódica se conocen como **grupos** e incluyen elementos con idéntica valencia atómica que, por lo tanto, presentarán propiedades parecidas entre sí. Las filas horizontales, por su parte, reciben el nombre de **periodos** y agrupan los elementos con propiedades diferentes pero cuyas masas resultan similares, se ordenarán horizontalmente según el número atómico que posea cada elemento. Siendo el Hidrógeno el elemento que ocupa el primer lugar por ser el menos pesado (dispuesto arriba a la izquierda).

Información que incluye la tabla periódica:

- **Número atómico** : Los átomos están formados por un núcleo (formado por protones y neutrones), de tamaño reducido y cargado positivamente, rodeado por una nube de electrones (partículas de masa insignificante y carga negativa), que se encuentran en la corteza, según el modelo del átomo pedagógico de Bohr. El número de protones que existen en el núcleo, es igual al número de electrones ubicados en distintos niveles de energía que lo rodean (puesto que el átomo debe ser neutro). Este número es un número entero y se denomina **número atómico** (representado normalmente arriba a la izquierda en la casilla de cada elemento de la tabla periódica).

-**Masa atómica o número másico**: es la suma del número de protones y neutrones del núcleo. (representado debajo de la sigla del elemento en cada casilla de la tabla periódica). El número de neutrones de un elemento químico se puede calcular por lo tanto, con la diferencia entre el número másico (masa atómica) y el número atómico.

-**Valencia**: Se trata de una medida relacionada con la cantidad de enlaces químicos que establecen los átomos de un elemento químico; que está directamente relacionado con los electrones del nivel exterior, llamados

constituyente del sustrato poroso de las pinturas murales tradicionales²⁹. Pertenecen al mismo grupo, precisamente porque se trata de elementos con comportamiento químico muy similar y por lo tanto de propiedades químicas parecidas, debido principalmente a que los átomos de dichos elementos poseen una estructura externa similar; determinado por una misma cantidad de electrones (en su nivel más externo) dispuesto a establecer enlaces químicos (*i.e* electrones de valencia).

Como es sabido, la tabla periódica determina que, según se avanza verticalmente en los elementos de una misma columna (grupo) de arriba abajo, el radio atómico³⁰ de cada elemento crece. A pesar de que, el calcio ocupa el tercer lugar de la columna y el bario el sexto (tendrá por lo tanto menor radio atómico respecto al bario), la diferencia de radio no es relevante; precisamente gracias a esta poca diferencia de radio iónico se establece una plena compatibilidad cristalográfica entre retículos cristalinos formados por ambos elementos³¹.

electrones de valencia y a ellos se deben las propiedades químicas de los elementos. Los elementos de misma valencia pertenecen al mismo grupo (columnas)

²⁹ El hidróxido de calcio es el aglutinante principal de los morteros que junto a un inerte (normalmente arena) forman el soporte poroso sobre el cual se desarrollan diferentes técnicas pictóricas con todas sus variantes: pintura a "*buon fresco*"; pintura a "*affresco*" con retoques "*a secco*" o témperas entre otras. El hidróxido de calcio puede ser además el aglutinante de los pigmentos en alguna de estas técnicas; pintura "alla calce". Una explicación más detallada sobre las características de la cal y el uso del hidróxido de calcio en pintura mural tradicional lo desarrollo en el capítulo III, ver páginas 306-319

³⁰ **Radio atómico:** es la mitad de la distancia que existe entre dos núcleos (distancia internuclear) de dos átomos adyacentes unidos mediante enlace covalente en una molécula biatómica.

Para establecer las dimensiones de los radios atómicos metálicos, (como son el calcio y el bario), se determina la distancia internuclear entre los átomos del cristal, la medida dependerá de su estructura cristalina.

El radio atómico está ligado sobre todo a la carga eléctrica eficaz del elemento: aumentando la carga, el radio disminuye. En la tabla periódica disminuye en los "periodos" (horizontalmente, de izquierda a derecha) y aumenta en los "grupos" (verticalmente, de arriba a abajo)

³¹ Precisamente Lewin y Baer demostraron en una experimentación de laboratorio que el efecto consolidante del Bario deriva de la poca diferencia de radio atómico entre el Ca y el Ba. Las soluciones ricas de iones de Ba⁺⁺ que se encuentra en contacto con un retículo cristalino que contiene iones Ca⁺⁺, puede sustituirlos. La coprecipitación del calcio en solución con el bario, comportará a la formación de lo que Lewin y Baer, llamarán "carbonato mixto". Este es el carácter distintivo del Ba(OH)₂ respecto a otros consolidantes inorgánicos, como el "agua de cal", que a pesar de su completa compatibilidad, se limitan a precipitar como simples inertes en la porosidad del sustrato. Este experimento lo he descrito con más detalle en páginas anteriores (8-11). Para ulteriores detalles sobre el mismo:

Op cit. LEWIN S.Z., BAER N.S.1974, pp.24-35

Sin embargo si existe una marcada diferencia de peso molecular y su carácter metálico³² entre un átomo de Ca y otro de Ba. Precisamente el significado etimológico de la palabra "barys", de origen griego es "pesado"³³. El número de masa atómica del bario es de 137,327 y el del calcio de 40,078 (por lo tanto tres veces superior respecto al Ca).

Todos estos factores son muy importantes porque marcan las características de algunos de sus compuestos³⁴; como puede ser la solubilidad en agua de los sulfatos derivados de los elementos *alcalino-térreos* que disminuye a medida que aumenta el peso molecular. Por ello no es de extrañar que el sulfato de bario (*barita*), sea una de entre las sustancias más inertes y menos solubles de su grupo, pero además de toda la química inorgánica, su solubilidad molar es de $1,03 \times 10^{-5}$ a 20° (Matteini-Moles 1990)³⁵ = 0,0024 g/l.

El sulfato de bario es precisamente una de las sustancias finales que se obtienen en las reacciones que se producen con el método *Ammonio-Bario* (tratamiento desulfatante-consolidante aplicado en pintura mural y sustratos de matriz carbonática que explicaré con detalle más adelante). Dicho sulfato (*barita*), deriva en el tratamiento *Ammonio-Bario*, de la

³² Un elemento se considera metal desde un punto de vista electrónico, por lo tanto, cuando cede fácilmente electrones y no tiene tendencia a ganarlos, formando iones positivos (este proceso se llama oxidación, por el contrario, los no metales ganan electrones, reduciéndose). Por lo tanto se podría también decir que los metales son muy poco electronegativos. Los elementos con más carácter metálico se ubican abajo a la izquierda de la tabla periódica.

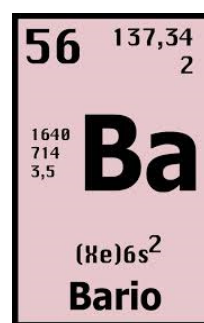
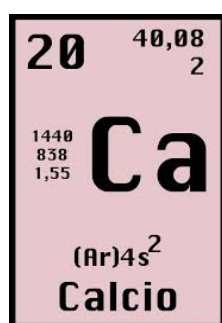
³³ Este es un dato que ha querido ser usado como crítica al tratamiento *Amonio-Bario* y a la posibilidad de que una vez finalizado el tratamiento los compuestos de bario pudiesen de algún modo aportar mayor peso al sustrato tratado, preocupación que las críticas focalizaban principalmente en las pinturas colocadas en techos o bóvedas y del peligro que con el aumento de peso, la zona tratada pudiese desprenderse con el tiempo. En realidad estudios han demostrado (Matteini-Moles 1990) que esta crítica no tiene fundamentos válidos, ya que a partir de controles realizados en pinturas murales tratadas con el método 'del bario' se ha podido constatar analíticamente que la presencia en porcentaje de carbonato de bario es mínima en los primeros milímetros de *intonaco* pictórico (0,5-2,0%); por lo tanto no debe de preocupar que este porcentaje incida en el incremento de peso y en las fuerzas cohesivas del sistema poroso. Ver:

MATTEINI M., MOLES A. "Aspetti critici del trattamento fondato sull'impiego di idrato di Bario" en *Le pitture murali. Tecniche, problemi, conservazione*. Centro Di Ed. Firenze, 1990, pág.302

³⁴ Los compuestos de bario se obtienen de la minería y por conversión de dos minerales de bario. La **barita**, o sulfato de bario, es el principal mineral y contiene 65.79% de óxido de bario. La **witherita**, carbonato de bario y contiene 72% de óxido de bario.

³⁵ **MATTEINI M., MOLES A** "Considerazione sui processi alterativi piu frequenti dei dipinti murali" en *Le pitture murali. Tecniche, problemi, conservazione*. Centro Di Ed. Firenze. 1990, pág.157

transformación del sulfato de amonio (resultante de la limpieza desulfatante realizada con carbonato de amonio en presencia de sulfato de calcio), en sulfato de bario (*barita*), gracias a la aplicación de la solución acuosa de hidróxido de bario, que transformará en la segunda fase del método, el sulfato de amonio, sustancia muy soluble, en sustancia insoluble e inerte. El exceso de solución de hidróxido de bario³⁶ formará además carbonato de bario y carbonato de calcio de neoformación (explicaré las reacciones del método con detalle en páginas sucesivas).



Comparando los valores de solubilidad del sulfato de bario y calcio, se puede comprobar numéricamente que sulfato de calcio (*selenita*) es mil veces más soluble que el sulfato de bario (*barita*).

SULFATO DE CALCIO	2,4 g/litro =solub. molar 0,015 M 20°
SULFATO DE BARIO	0,0024 g/litro=solub. molar 1,03x10⁻⁵ M a 20°

³⁶ La solución acuosa de hidróxido de bario no debe de prepararse con dosis estequiométrica, sino que tiene que contarse con una exceso precisamente para la formación de las sustancias que se forman gracias a esta cantidad en exceso que no reaccionará con el sulfato de amonio, y que se revelan imprescindibles para el efecto cohesivo que se obtiene con el tratamiento desulfatante amonio-bario.

Algunas teorías criticaban este aspecto defendiendo sin embargo la preparación de dosis estequiométrica de la solución de hidróxido de bario; aunque ya se ha demostrado que tiene que ser precisamente al contrario para un completo resultado desulfatante y cohesivo.

ACCARDO G.,VIGLIANO G. *Strumenti e materiali del restauro, Metodi di analisi, misura e controllo.* Ed Kappa.Roma 1989.pp165-167

El carácter metálico del bario, garantiza sin embargo la solubilidad de su respectivo hidróxido en una solución polar como la del agua. Las características del hidróxido de bario como consolidante eran ya conocidas en siglo XIX, el uso de hidróxido de bario en solución acuosa³⁷, fue experimentado ya en pasado como hemos visto en el recorrido histórico sobre uso del reactivo (apartado anterior “I.Introducción y historia”). El uso que se hacía principalmente del hidróxido de bario ($Ba(OH)_2$), era el de endurecedor y consolidante de material pétreo. En pintura mural se desestimó su uso por todos los inconvenientes que su aplicación acarreaba, a pesar de que conceptualmente podría parecer idóneo.

Sin embargo, gracias a la confección del método *Ammonio-Bario (Ferroni-Dini)*; puesto a punto inicialmente con fines desulfatantes; se introdujeron elementos novedosos y específicos, gracias a los cuales, se favorecía la aplicación y difusión interna del hidróxido de bario, pudiéndose emplear en pintura mural con resultados consolidantes positivos constatados incluso a distancia de muchos años. Hoy en día se podría afirmar con seguridad, que este método es uno de entre los sistemas más compatibles y duraderos empleados en pinturas murales tradicionales degradadas³⁸, cuya causa principal de tal grado sea la presencia de sulfatación.

Las características del bario, y de su compuesto hidróxido, fueron tenidas en cuenta por el químico *Enzo Ferroni*, para completar el efecto desulfatante del método³⁹, obtenido en

³⁷ Algunos químicos, como ya hemos visto, con el fin de incrementar y alargar el proceso de carbonatación habían propuesto la urea para generar mayor cantidad de CO_2 , respecto a la presente en la atmósfera; y glicerina como hidratante y ralentizador de la evaporación del agua obteniendo mayores cristales de bario y más grandes. Cuanto más lenta sea la evaporación el proceso de carbonatación se verá favorecido por la formación de más y mayores cristales de bario.

³⁸ Ya sea antiguas, como aquellas más recientes, pero elaboradas según las técnicas y materiales pictóricos tradicionales. Mas detalles sobre materiales y técnicas pictóricas tradicionales lo abordaré en el capítulo dedicado a las nanopartículas de hidróxido de calcio. Capítulo 3

³⁹ El objetivo principal del método era el de convertir los sulfatos solubles (sulfato de calcio y sulfato de amonio) en sales insolubles y por supuesto transparentes, es por ello que tuvieron en cuenta los elementos alcalino-térreos del segundo grupo de la tabla periódica, ya que con ellos obtenían sales insolubles (no hubiese sido así con los elementos del primer grupo con los que hubiesen obtenido solo sales solubles y por lo tanto no aptas para fines de conservación-restauración).

parte, en fase de limpieza, gracias al uso de carbonato de amonio⁴⁰ propuesto por el restaurador Dino Dini.

El hidróxido de bario actuaría por lo tanto, como desulfatante del producto soluble (sulfato de amonio), resultante de la solubilización del sulfato de calcio⁴¹, gracias al uso del carbonato de amonio en una primera fase del método (limpieza); transformándolo como he señalado en líneas anteriores, en sustancia insoluble e inerte (sulfato de bario). Actuaría también como pasivante, del posible sulfato de calcio residual que no se hubiese conseguido solubilizar en fase de limpieza (si así fuese, se trataría de una cantidad mínima), transformándolo superficialmente en sulfato de bario. Además, como ya he apuntado, el exceso de hidróxido de bario completaría el proceso consolidante de las pinturas disgregadas, gracias a la obtención, por carbonatación, de carbonato de bario (*witherita*, solubilidad 0,02 g/l en agua a 20°) por una parte; y a la formación de carbonato de calcio a expensas de la propia matriz carbonática (*calcita*, solubilidad 0,014g/l en agua a 20°) por otra. Carbonato de calcio que contribuye sin lugar a dudas a la acción cohesiva, y a recompactar la superficie, por lo tanto al proceso consolidante del tratamiento⁴².

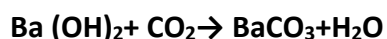
En general, la consolidación efectuada mediante uso directo de solución de hidróxido de bario en un sustrato poroso de matriz carbonática, se lleva a cabo a través de un proceso de

⁴⁰ El efecto desulfatante del carbonato de amonio, fue descubierto por Dino Dini en San Marco mientras se buscaba una solución al fenómeno de sulfatación presente en los frescos del convento. Como explicaba en el capítulo de la *scuola fiorentina*, Dino Dini probó este reactivo que conocía como agente de limpieza por sus propiedades gelificantes, en presencia de sustancias orgánicas, y saponificantes de las sustancias grasas; al usarlo sobre un cristal de sulfato de calcio pudo comprobar que el carbonato de amonio poseía una segunda propiedad: la de reducir los cristales de sulfato convirtiéndolos parcialmente en carbonato de calcio (de volumen inferior); pero además de la reacción resultaba sulfato de amonio, compuesto soluble que una parte desaparecería en los lavados efectuados posteriormente a su aplicación y el restante se debería de transformar en una sustancia inerte (sulfato de bario); objetivo que se cumplió gracias a la aplicación de un segundo reactivo: hidróxido de bario, que además completaría la acción consolidante del método.

⁴¹ Sustancia contaminante parcialmente soluble que se pretende eliminar por su efecto disgregante sobre la superficie pictórica. Debido a su carácter parcialmente soluble esta sal se deposita inmediatamente por debajo de la superficie pictórica (o sobre ella) ejerciendo una fuerza, que con el crecimiento de sus cristales, debido a procesos de hidratación, forma pequeños y múltiples levantamientos puntiformes e incluso a producir pérdidas de capa pictórica en forma de micro cráteres característicos, fruto de la huella dejada por el propio cristal de sulfato de calcio. Este fenómeno es conocido con el nombre de sulfatación

⁴² Proceso consolidante que como explicaré en el proceso razonado de las reacciones químicas desarrollado en el siguiente apartado; también se produce en la primera fase desulfatante con la aplicación del carbonato de amonio y formación de carbonato de calcio.

carbonatación análogo al del hidróxido de calcio. Dicho proceso se produce básicamente por contacto con anhídrido carbónico (CO₂) del aire, así como del CO₂ disuelto en el agua bajo forma de ácido carbónico⁴³; H₂O que proviene, ya sea de la solución acuosa del hidróxido de bario, como del H₂O resultante de la propia reacción:



Es importante recalcar la importancia del agua generada de la reacción, ya que ésta favorecerá a su vez la absorción de más CO₂ atmosférico por parte de la solución. Debido a que, al generarse H₂O, aumentará la presencia de agua y esto hará que disminuya momentáneamente el porcentaje de CO₂ disuelto; lo que conllevará inmediatamente a la absorción de más CO₂ del aire, para restablecer el equilibrio del CO₂ disuelto y CO₂ atmosférico determinado por la ley de Henry⁴⁴, ralentizando de este modo el proceso en beneficio de una óptima carbonatación. Es por ello que para obtener una gradual carbonatación en los tratamientos consolidantes con hidróxido de bario (al igual que con hidróxido de calcio) se pretende ralentizar el proceso de evaporación del agua de solución, así como la del agua generada de la propia reacción en contacto con CO₂, para contribuir con ello, a la formación de mayor número de cristales de carbonato y favorecer un mayor tamaño de los mismos.

El uso directo de soluciones acuosas de hidróxido de bario, actúa ya de por sí, como sustancia consolidante; pero ante la presencia de superficies sulfatadas, la sola aplicación de esta sustancia no resuelve el problema. Por lo tanto, la combinación de la aplicación de carbonato de amonio en una primera fase (deben solubilizarse los sulfatos previamente), hizo del método desulfatante *Ammonio-Bario*, un tratamiento completo y eficaz. Articulado

⁴³ Una parte del CO₂ responsable de la carbonatación estará disuelto en agua bajo forma de ácido carbónico (ácido que al estar disuelto en agua se disocia y forma bicarbonato de calcio). La presencia de agua ralentiza el proceso de carbonatación, en beneficio de una gradual formación del retículo cristalino, consiguiendo de este modo que reaccionen un mayor número de partículas de hidróxido que formarán carbonato; por lo tanto la obtención de una mejor carbonatación.

⁴⁴ *Ley de Henry* ($[\text{CO}_2] = KH \cdot P_{\text{CO}_2}$) :determina el equilibrio que se establece entre la presión parcial del CO₂ atmosférico y el CO₂ disuelto en agua. Ver páginas 311 capítulo 3

por lo tanto en dos fases, el método completa la acción desulfatante (ya sea por eliminación de los sulfatos como por pasivación de otros) a la cual se une la acción consolidante.

Como bien dice Matteini en la cita que encabeza este capítulo, una cosa es el hidróxido de bario como sustancia en sí, y otra bien distinta el "*método del bario*" (como también se le conoce comunmente); ya que el compuesto hidróxido, formará parte de "*una secuencia de operaciones racional y meditada*" que cuenta además con la aplicación de otros reactivos (carbonato de amonio), y que desencadenarán el conjunto de reacciones que constituyen el método completo.

III.MÉTODO AMMONIO-BARIO: CARBONATO AMMONIO + HIDRÓXIDO DE BARIO: método desulfatante-consolidante. Proceso razonado de las reacciones del método.

Antes de adentrarme en el estudio detallado de las fases del método y de sus reacciones, después de haber hablado del hidróxido de bario, quisiera detenerme brevemente en el estudio del reactivo principal de la primera fase del método: el **carbonato de amonio**.

Es el reactivo del método combinado *Ammonio-Bario* del cual se aprovecha su acción desulfatante⁴⁵, empleado con tales fines por primera vez, en 1967 en los frescos de San Marco, para sanar los muros afectados por un fuerte fenómeno de sulfatación. Fue tenido en cuenta en tal ocasión, en fase de limpieza, obteniendo resultados positivos pero no completos⁴⁶. Gracias a este resultado incompleto, y a la insistencia y perseverancia de Dini y Ferroni en estudiar el modo de encontrar una solución al problema de la incompleta desulfatación, se llegará a proponer un segundo reactivo que garantizará la insolubilidad de los productos potencialmente dañinos (en cuanto sales solubles) resultantes de la aplicación

⁴⁵ Empleado en pintura mural inicialmente sólo como agente de limpieza; se descubrieron sus propiedades desulfatantes esenciales para el resultado eficaz del método combinado *Ammonio-Bario* puesto a punto a finales de los años 60.

⁴⁶ El carbonato de amonio lograba solubilizar el yeso, sin embargo parte del sulfato de amonio generado con la disolución del CaSO_4 , no lograba eliminarse completamente en las operaciones de aclarado, quedando en los poros del *intonaco* pictórico como sustancia-residuo soluble y por lo tanto contaminante para el sustrato poroso.

del carbonato de amonio. El uso del segundo reactivo completaba el proceso desulfatante. El hidróxido de bario, fue propuesto por Ferroni precisamente para lograr convertir en sustancia insoluble e inerte, el sulfato de amonio residual que no lograba ser eliminado en los lavados realizados después de la aplicación del carbonato de amonio⁴⁷. Con la aplicación del hidróxido de bario, se frenaba la acción del ion del azufre, formando sulfato de bario que como ya he dicho, se trata de una sustancia insoluble e inerte, por lo tanto no sujeta a migración ni a cristalización.

Además del efecto desulfatante de la solución de hidróxido de bario, se demostró que se obtenía un efecto cohesivo, gracias a la formación de sulfato de bario que ocupaba los espacios libres dejados por el sulfato de calcio solubilizado; a la formación de carbonato de bario por carbonatación del hidróxido de bario en presencia de CO₂; y a la formación de carbonato de calcio. Este último, gracias a la carbonatación del hidróxido de calcio generado de la reacción de la solución acuosa de hidróxido de bario a contacto con el carbonato de calcio del propio sustrato cálcico, formando *in situ* el mismo ligante que se usó cuando se creó la obra.

El método desulfatante-consolidante, combinado en dos fases, es por lo tanto producto de la necesidad de perfeccionar los resultados obtenidos en primera instancia, con la acción desulfatante del carbonato de amonio; y por lo tanto creo que a esta sustancia, se le tiene que dar un merecido protagonismo (no reconocido generalmente) atribuible a ser no sólo el “causante-desencadenante” del desarrollo del método, sino que como bien he destacado, a ser responsable de parte de la acción consolidante⁴⁸ del método. Se debe de

⁴⁷ El carbonato de amonio reacciona en los núcleos de formación del sulfato de calcio y disuelve los cristales en múltiples pequeñas unidades de cristales de sulfato de amonio, que en parte serán absorbidas por el *impacco*, parte eliminados por las operaciones de limpieza y el resto se difundirán uniformemente en el interior del *intonaco*; es por eso que deben de ser transformados en sustancia inerte e insoluble hecho que se consigue gracias a la aplicación de la solución de hidróxido de bario.

⁴⁸ Parte de la acción consolidante también es atribuible a la formación de carbonato de calcio de neoformación en los dos procesos desulfatantes en ambas fases del método. En la segunda fase del método como explicaré en páginas sucesivas, el carbonato de calcio se forma también por carbonatación, fruto de la reacción del exceso de solución de hidróxido de bario que genera hidróxido de calcio a expensas de la propia matriz carbonática.

Sin embargo, en cuanto al carbonato de calcio formado en la primera fase del método se refiere, éste se obtendrá a través de una reacción directa del yeso con el carbonato de amonio, precipitando en el sustrato

reivindicar su carácter de sustancia cohesiva, mérito atribuido comúnmente, sólo al carbonato de bario formado después de la aplicación de la solución de hidróxido de bario. El carbonato de calcio de neoformación que se forma aplicando carbonato de amonio en presencia de sulfato de calcio, tiene ya de por sí efecto parcialmente consolidante *"l'intonaco assume una maggiore integrità e una maggiore consistenza anche senza aver fatto il bario"*⁴⁹. Es cierto que durante el desarrollo del método, al carbonato de amonio, se le atribuyeron principalmente características de agente de limpieza y capacidades desulfatantes. Pero a partir de los primeros análisis de laboratorio, realizados sobre muestras tomadas en San Marco, se constató la formación (paralela a la del sulfato de amonio), de CaCO₃, en beneficio de la acción cohesiva del método.

El carbonato de amonio (NH₄)₂CO₃ que encontramos en comercio es en realidad una mezcla compuesta esencialmente por bicarbonato de amonio (NH₄)HCO₃ y carbamato de amonio (NH₂-COONH₄). Las soluciones acuosas de carbonato de amonio, y de las sales de amonio en general, presentan por hidrólisis pH ligeramente alcalino; mayor en el carbonato (pH entre 9-10) y más débil en el bicarbonato (pH 8,3).

poroso ejerciendo una acción cohesiva. A pesar de no producirse por proceso de carbonatación, se restablece sin embargo, una cohesión de la película pictórica sobre todo si el compuesto se forma en profundidad, obteniendo además una mejora de la superficie disgregada, ya que el carbonato que se forma, es de dimensiones menores respecto al yeso eliminado y la superficie pictórica levantada vuelve a su sede. Esta acción se manifiesta en las zonas decohesas de los núcleos de los cristales responsables de la formación de los "cráteres" y las "pústulas", estas últimas además desaparecen con la disolución del sulfato de calcio y la formación del carbonato de calcio que va a sustituir el espacio que ha dejado libre el sulfato eliminado y ejerciendo además función cohesiva. No hay que olvidar además, que una parte de este CaCO₃ de neoformación podría ser en parte disuelto por el propio ácido carbonico generado de la reacción del sulfato de calcio con el carbonato de amonio; este ácido aunque débil podría disolver parte del CaCO₃ y formar de nuevo hidróxido de calcio que formaría CaCO₃, en este caso sí por proceso de carbonatación. Sin embargo este ácido disuelto en agua tiende a disociarse en bicarbonato de calcio que precipitaría formando de todos modos CaCO₃ por evaporación y decarbonatación (H₂O[↑] + CO₂[↑]) En líneas sucesivas explicaré con más detalle las hipótesis de la formación del carbonato de calcio de neoformación en el tratamiento desulfatante de aplicación de carbonato de amonio páginas 114-116.

⁴⁹Según propias palabras del propio Carlo Lalli, director-coordinador del Laboratorio Científico del OPD, en conversación privada, quién además me confirmaba que lo había demostrado.

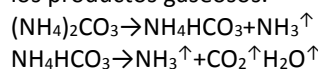
Como agente de limpieza, se emplea gracias a las propiedades de reblandecer y de gelificar sustancias orgánicas⁵⁰, así como saponificar grasas⁵¹. Funciona de hecho como un disolvente clásico, con la ventaja particular de no dejar residuo alguno debido a que sus subproductos son completamente volátiles. El carbonato de amonio, así como el bicarbonato, y sus soluciones acuosas, se descomponen gradualmente en contacto con el aire, con la formación de tres compuestos volátiles: amoníaco, agua y anhídrido carbónico⁵². En restauración de pintura mural, este es un aspecto de fundamental importancia ya que se trabaja sobre superficies porosas. Lógicamente hay que evitar en las intervenciones de superficies porosas, cualquier residuo que quede atrapado en el sustrato como sustancia

⁵⁰ Algunas proteínas empleadas como aglutinantes pictóricos o como sustancia fijativa, como son principalmente el huevo, la caseína y las colas animales, debido al envejecimiento del paso de los siglos (para el huevo y la caseína son necesarios tiempos mas cortos), debido a la fuerte desnaturalización se vuelven altamente insolubles. Cuando estas sustancias se empelan en viejas intervenciones de restauración y es necesario retirarlas de la superficie, se puede luchar contra esta insolubilidad que las hace irreversibles, gracias al carbonato de amonio, que en realidad no logra solubilizar sino "hincharla" reblandeciéndola la sustancia, y de este modo, permitir que pueda ser retirada con la ayuda de un hisopo. Se deduce que la sustancia alcalina aplicada sobre la superficie (carbonato de amonio) reacciona sobre los fuertes enlaces a "puente de hidrógeno" que caracterizan a estas proteínas, perdiendo de algún modo su fuerza de unión y permitiendo que el agua, no solubilice pero penetre e "hinche" el film protéico, reblandeciéndolo y facilitando de este modo su eliminación de la superficie.

⁵¹ Los aceites secantes empleados en varias técnicas pictóricas, después de los procesos de envejecimiento, se transforman en polímeros de estructura reticular. Los monómeros de origen de dichos polímeros están constituidos por esterres de glicerina. Esterres que el propio polímero conserva en el proceso espontáneo de formación del retículo polimérico y que la sustancia alcalina "detecta", pudiendo retirar el retículo polimérico gracias a la interacción de la sustancia alcalina sobre el ester de glicerina, saponificándolo primero y solubilizando posteriormente el jabón producido.

Los aceites han sido usados también históricamente en restauración, para intervenciones de repintes o como fijativos. Es por ello que en operaciones de limpieza puede ser necesario eliminarlos, recurriendo a la acción alcalina de las sales de amonio, ya que los grupos-esterres son muy sensibles a ella; produciendo una saponificación y por lo tanto a una disolución de la sustancia de origen oléico, ya que en este caso el jabón que se produce si es soluble en agua. Es importante que los productos de solubilización de este proceso (de aspecto amarillento característico) sean correctamente absorbidos por el *impacco* de carbonato de amonio.

⁵² En el caso del carbonato de amonio, existe una rápida formación de bicarbonato antes de descomponerse en los productos gaseosos.



De todos modos hay que tener en cuenta que este proceso de descomposición posee una propia cinética que no siempre será igual. Dicha cinética de descomposición dependerá de la porosidad del sustrato, de la presencia de films en superficie; y por supuesto de la temperatura y la humedad exterior.

contaminante que pueda desencadenar reacciones dañinas⁵³. Gracias a sus propiedades y características, las soluciones de sales de amonio, ya sea el carbonato como el bicarbonato, son los agentes de limpieza más empleados en pintura mural. Por su efectividad y por la ventaja a no dejar residuo después de su uso, ya que se auto-descompone.

Esta sustancia, ampliamente usada en restauración; fue inicialmente empleada sólo como agente de limpieza⁵⁴; “descubierta” como sustancia desulfatante casi por casualidad (como suele ocurrir en la mayoría de los grandes “descubrimientos”), mientras Dino Dini realizaba unas pruebas de limpieza en una superficie sulfatada en San Marco⁵⁵. En tal ocasión, Dini pudo constatar, que el agente de limpieza además reducía considerablemente los cristales de sulfato de calcio en base a los tiempos de contacto; pudiéndolos prolongar hasta obtener su completa disolución gracias al uso innovador de la pasta de celulosa⁵⁶.

⁵³ Este es el caso del uso del EDTA que deja como residuos partículas complejantes (quelantes) que continúan actuando reaccionando con el material constitutivo. Por lo tanto su uso debe de ser razonado y tomar las medidas pertinentes.

⁵⁴ Dino Dini usó carbonato de amonio como agente de limpieza por primera vez en las pinturas de Ghirlandaio de Palazzo Vecchio 1955. Ver página 79.

⁵⁵ Pasaje de la restauración de las pinturas del convento de San Marco explicado al final del capítulo 1 dedicado a la *scuola fiorentina del restauro* de la presente tesis, pp.77-83. Ver para más detalles:

DINI D, “Un nuovo metodo di intervento nel restauro degli affreschi dal diario di Dino Dini” in DINI D. *Gli affreschi del Beato Angelico nel convento di San Marco a Firenze. Rilettura di un capolavoro attraverso un memorabile restauro*. Allemandi, Torino 1996.

⁵⁶ La misma que usó el propio Dino Dini por primera vez para eliminar la *salnitro* de las paredes de la basílica de Santa Croce los meses sucesivos a las inundaciones del 66. Dini pensó en este material, para proponerlo en esta ocasión, como soporte para prolongar los tiempos de contacto y el aporte de humedad sobre la superficie. No queda muy claro en literatura, si se usó por primera vez en San Marco, como se lee en casi todos los textos que hablan de las intervenciones del convento (y como así queda también reflejado en la publicación *Diario de Dino Dini* escrito por su hija *Op cit DINI D*, 1996) o en la restauración que contemporáneamente se estaba llevando a cabo a pocos metros del convento en *Santissima Annunziata* sobre el affresco de Santi di Tito “*La cena in casa del Fariseo*”. Sabino Giovannoni (discípulo y colaborador durante muchos años de Dino Dini) afirmaba años más tarde a su restauración, que en la limpieza de dichas pinturas (trabajo realizado por el grupo de restauradores que dirigía Dino Dini) se adoptaba por primera vez la metodología del uso del soporte “*fibroso*” de pasta de celulosa (importado de la entonces “*Alemania Federal*”), mezclada a la solución de carbonato de amonio.

“ *Si decise pertanto di introdurre delle modifiche nella metodologia d'intervento. Nel restauro del 1989 per prima volta fu adottata una pulitura con un supportante fibroso di pasta cellulosica. Questa pasta, importata dalla Germania Federale, veniva usata, dopo l'alluvione del 1966, con l'intento di togliere i Sali solubili...La pasta cellulosica satura d'acqua distillata e l'Ammonio carbonato in cristalli (in proporzione di 2 a 1) venivano amalgamati in un contenitore di plastica, facendo attenzione ad effettuare una dispersione del tutto omogenea.*”

El uso de carbonato de amonio, a partir de ese momento ya no será sólo agente de limpieza⁵⁷. En presencia de sulfatación en un sustrato poroso, será empleado como desulfatante de dicho sustrato; ya que posee la capacidad de solubilizar el sulfato de calcio⁵⁸, transformándolo en un sulfato muy soluble (sulfato de amonio) y de fácil eliminación⁵⁹. Resultado de la reacción es también la formación de carbonato de calcio a expensas del sulfato de calcio, como ya he dicho anteriormente, regenerando en parte, el sustrato cálcico del *intonaco*, y favoreciendo la cohesión del material disgregado. Es por ello que podemos afirmar que el carbonato de amonio, en este caso no solo cumple acción desulfatante sino también cohesiva, gracias a la formación de carbonato de calcio de neoformación, que contribuirá en parte a la consolidación del *intonaco* pictórico. Este es un aspecto al que quiero hacer hincapié y que sabiamente me enfatizaba Carlo Lalli, director-coordinador del Laboratorio Científico del *OPD* en sus explicaciones a mis dudas sobre el método *Ammonio-Bario*, durante mi *stage* en el sector de pintura mural⁶⁰; y sobre el que últimamente intercambiábamos opiniones, durante su labor de codirección de la presente tesis doctoral.

Destacar la importancia de la acción cohesiva del calcio de neoformación dentro del marco del proceso desulfatante llevado a cabo durante el tratamiento *Ammonio-Bario*, lo considero de gran relevancia y por ello lo reitero en varios puntos de este trabajo, en defensa además, de la compatibilidad del tratamiento. Mi insistencia en este punto es quizá, porque en casi

Op cit. GIOVANNONI S 1990.pág.288

⁵⁷ Hay que tener en cuenta la importancia de realizar una correcta limpieza de la superficie con el carbonato de amonio, ya que el material de origen proteico y graso presente en el manufacto (como hollín, *beveroni* a base de huevo, colas animales aceites etc...) debe de ser eliminado para que no reaccionen con el hidróxido de bario formando materiales insolubles en superficie, y además para que su presencia no obstaculice la buena difusión y penetración de la solución impidiendo una buena consolidación y por lo tanto un resultado efectivo.

⁵⁸ Sal que pertenece a las especies salinas clasificadas como “parcialmente solubles”, condición que la hace muy dañina para los sistemas porosos porque se ubica generalmente en las proximidades de la superficie del sistema, produciendo levantamientos y pérdidas de superficie pictórica como consecuencia de los procesos de hidratación y deshidratación de sus cristales que al crecer sobre todo, ejercen presión en el *intonaco* pictórico.

⁵⁹ El sulfato de amonio es 325 veces más soluble que el sulfato de calcio a 20°.

⁶⁰ Gracias a la beca otorgada por el Ministerio de Cultura, Educación y Deportes español para el estudio y desarrollo de la presente tesis de doctorado, beca a la que ya he hecho mención en la parte introductoria de dicho trabajo de investigación.

todos los textos que he podido consultar sobre el método *Ammonio-Bario*, este aspecto, o bien se salta por alto o se nombra casi de pasada sin profundizar apenas en ello, atribuyendo el mérito consolidante exclusivamente al carbonato de bario formado después del tratamiento⁶¹.

Paola I. Mariotti, restauradora del sector de pintura mural del *OPD*, me corroboraba también la importancia del carbonato de neoformación, fruto de las dos fases fundamentales del método. Me recalca la importancia del calcio de neoformación durante los dos procesos de desulfatación. Es precisamente por esto que se revela fundamental, y el motivo principal de tener que esperar, por lo menos, de 3 a 4 semanas entre la aplicación del “*ammonio*” y el “*bario*”⁶², me comentaba Mariotti que los que fueron sus “maestros” Fabrizio Bandini, Botticelli y Sabino Giovannoni, discípulos a su vez de Dino Dini; le indicaban la importancia de respetar este período de tiempo para una consolidación final efectiva; en la que juega un papel importante el carbonato de calcio de neoformación. Por lo tanto para no interferir en los mecanismos de formación de dicho carbonato y para dar también tiempo a que se complete la autodescomposición del amoníaco⁶³ se deberán respetar estos tiempos entre la primera fase del tratamiento y la segunda. No todos los restauradores dan importancia a esta tempística, que sin embargo después de haber estudiado sus fundamentos creo fundamental. Tanto Ferroni inicialmente (en calidad de “descubridor” junto a Dino Dini del método), como más tarde Matteini (coodirector en aquel entonces del laboratorio científico del *OPD*) teorizaron estas reacciones y los efectos de los dos procesos químicos; haciendo además un análisis de cuál de los dos carbonatos (o la

⁶¹ Del mismo modo, se puede atribuir erróneamente el efecto desulfatante, sólo a la acción del carbonato de amonio, siendo sin embargo también el hidróxido de bario un desulfatante, debido a que completa el tratamiento del “*ammonio*” formando con el ion de azufre, del sulfato de amonio soluble, un compuesto inerte (sulfato de bario). En un tratamiento directo sólo con hidróxido de bario, sobre una superficie sulfatada, la desulfatación se produce por pasivación del sulfato de calcio, trasformandolo parcialmente y en superficie. En realidad se creará una “cáscara” de sulfato de bario con sulfato de calcio en el interior.

⁶² Abreviaciones con las que la propia Paola I. Mariotti hacía alusión a los reactivos: carbonato de amonio e hidróxido de bario. Es común entre restauradores y profesionales que tienen relación con el mundo de la restauración llamar de esta manera sintética a ambos reactivos. Como por otra parte al tratamiento completo *Ammonio-Bario* o *Dini-Ferroni*, se le llama de modo abreviado “método ‘del bario’”.

⁶³ Es importante que el amoníaco (bajo forma de ion amonio) se autodescomponga antes de la aplicación del “bario” porque podría afectar en la acción del hidróxido de bario, al tratarse ambas, de dos sustancias alcalinas

combinación de ambos) pudiérase interferir más en el resultado final de consolidación del sustrato: el carbonato de bario o el carbonato de calcio ⁶⁴.

En resumen podemos decir que el uso del carbonato de amonio en las superficies sulfatadas ejerce una triple acción:

- acción desulfatante: solubiliza el yeso formando sulfato de amonio (transformación de sulfato de calcio, sal parcialmente soluble en sulfato de amonio, sal muy soluble y fácilmente eliminable).
- acción cohesiva-consolidante: formación contemporánea de CaCO_3 ⁶⁵, obteniendo la readaptación de las partículas de la capa pictórica levantada a su posición de origen, y compactación de las zonas disgregadas debido a los "cráteres" y "pústulas" formados por los cristales del yeso (los cristales de carbonato de calcio ocupan al menos la mitad del volumen respecto a los del yeso).
- acción de limpieza: gracias a sus propiedades, reblandece (gelifica) las sustancias orgánicas y saponifica las grasas.

Después de haber analizado sus propiedades beneficiosas para las pinturas sulfatadas, quisiera esquemáticamente enumerar cuáles son sin embargo los límites de aplicación que encuentra este reactivo. El carbonato de amonio no se podrá aplicar en:

- zonas azules o verdes realizadas con pigmentos a base de cobre, como la azurita y la malaquita debido a formar compuestos solubles de cobre. La acción disolvente del amoníaco fruto de la auto-descomposición del carbonato de amonio, puede formar compuestos cupro-amoniacaes muy solubles. En estos casos se puede recurrir al uso del bicarbonato de amonio por su pH inferior y reducir los tiempos de aplicación así como las concentraciones, sobre todo ante presencia de azurita, la malaquita, sin embargo, se demuestra altamente sensible a la acción amoniacal en cualquier caso.

⁶⁴ MATTEINI M., NEPOTI M.R. "Controllo analitico dei metodi di desolfatazione per la rimozione del gesso nelle pitture murali e in altri manufatti litici". En *OPD Restauro*, nº 8. Centro Di Ed. Firenze (1996),66-79 pp.

⁶⁵La formación de carbonato de calcio puede ser a través de tres hipótesis teóricas planteadas a continuación en las páginas 114-116

- Retoques originales realizados “a secco” con aglutinantes de origen protéico⁶⁶: si fuese aplicado reblandecería el aglutinante provocando la pérdida de dichos retoques (en estos casos se aconseja cambiar método de aplicación⁶⁷, concentración y tiempos de contacto). Dino Dini a propósito de esta limitación escribía ya en su diario “... *l’ammonio fa gelificare il rosso e l’albume dell’uovo, cioè il legante del pigmento originario; è quindi opportuno che l’impacco sia lasciato il tempo esclusivamente necessario a rimuovere soltanto il beverone, per impedire lo scioglimento dell’uovo stesso...*”⁶⁸
- zonas doradas: el carbonato de amonio degradaría la preparación proteica y/u oleosa de la zona dorada (gelificando y/o saponificando dicha preparación), provocando la inevitable pérdida del oro, ya sea de pan de oro, en pastilla o filigrana así como de láminas metálicas “efecto oro”. A modo de protección durante las intervenciones con carbonato de amonio, se aplica pasta de celulosa neutra (con solo agua) siendo además aconsejable, sobre todo en zonas pequeñas, y con la misma finalidad, aplicar directamente a pincel un polímero acrílico⁶⁹.

En situaciones de imposibilidad de aplicación de sales de amonio como agente desulfatante, se pueden emplear como alternativa las resinas de intercambio iónico, de las que hablaré con más detalle en páginas sucesivas, cuando afronte las variaciones del método *Ammonio-Bario*. Se pusieron a punto precisamente para superar ciertas situaciones en las que el método encuentra limitaciones de uso. De todos modos, las resinas a intercambio iónico tienen una aplicación limitada a casos de sulfatación superficial, ya que dicho intercambio se

⁶⁶ Salvo en presencia de oxalatos por transformación del aglutinante protéico, en donde la superficie pictórica “mineralizada” se comportaría como material inorgánico, en este caso el carbonato de amonio puede aplicarse como se procedería sobre una pintura a “*buon fresco*”, lógicamente realizando las pruebas pertinentes que así lo confirmasen.

⁶⁷ En algunos casos puede resultar útil usar en alternativa la solución de hidróxido de bario como agente de limpieza, aprovechando su carácter alcalino pero sin embargo no posee la propiedad de reblandecer y gelificar el material protéico.

⁶⁸ **DINI D**, “Un nuovo metodo di intervento nel restauro degli affreschi dal diario di Dino Dini in Dini D. *Gli affreschi del Beato Angelico nel convento di San Marco a Firenze. Rilettura di un capolavoro attraverso un memorabile restauro*. Allemandi, Torino 1996.

⁶⁹ Normalmente Paraloid B72 en perlas o Acril 30® diluidos al 15% en acetona.

produce sólo por contacto directo, pudiendo producir tratamientos incompletos si la problemática se manifiesta también en profundidad.

Después de haber explicado las características, y propiedades del carbonato de amonio y su uso sobre superficies sulfatadas, así como los límites de su aplicación. Pasaré a continuación a adentrarme en la explicación de las fases en que se articula el método, pretendiendo hacer un estudio razonado de las reacciones que se suceden en el mismo.

METODO AMMONIO-BARIO: ESTUDIO RAZONADO DE LAS REACCIONES

El método está basado principalmente en dos fases, en las cuales se aplica, mediante *impacco*, dos soluciones acuosas con diferentes reactivos, que solubilizan, trasforman y "desactivan" el sulfato de calcio y los productos generados de la reacción, convirtiéndolo en una sustancia inerte, trasparente y cristalográficamente compatible con el sustrato poroso (intónaco pictórico). Obteniendo además la consolidación del sustrato carbonático. Se trata de una solución acuosa de carbonato de amonio, la primera, y una solución acuosa de hidróxido de bario, la segunda.

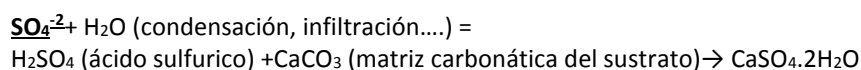
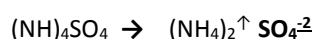
1ªFASE.SOLUCIÓN ACUOSA DE CARBONATO DE AMONIO	
(1) $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{(NH}_4\text{)}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{(NH)}_4\text{SO}_4 + \text{CaCO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$	
2ªFASE. SOLUCIÓN ACUOSA DE HIDRÓXIDO DE BARIO	
(2) $\text{(NH)}_4\text{SO}_4 + \text{Ba(OH)}_2 \rightarrow \text{BaSO}_4 + 2\text{NH}_3 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O} \uparrow$	
Solución de hidróxido de bario en exceso:	
(3) $\text{Ba(OH)}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{BaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	
(4) $\text{Ba(OH)}_2 + \text{CaCO}_3 \rightarrow \text{BaCO}_3 + \text{Ca(OH)}_2$	
(5) $\text{Ca(OH)}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	

La primera fase, como ya hemos visto, prevé la transformación y disolución del sulfato de calcio bihidrato, (fase hidrata bajo la cual se presenta el yeso), gracias a la aplicación del *impacco* de solución acuosa de carbonato de amonio según la reacción expresada en el cuadro anterior (reacción **(1)**).

La segunda fase prevé la transformación del ion de azufre (SO_4^{2-}) del producto resultante de la disolución del yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$); sulfato de amonio ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$)⁷⁰, que no ha podido ser eliminado en las operaciones de aclarado de la primera reacción **(1)**; gracias a la aplicación del *impacco* de solución de hidróxido de bario ($\text{Ba}(\text{OH})_2$) según la reacción **(2)**, convirtiéndolo en una sustancia inerte, sulfato de bario (BaSO_4) produciéndose de este modo su “muerte química”(Matteini 1979)⁷¹. Ya no será una sustancia sujeta a procesos de cristalización, y por lo tanto una sustancia potencialmente dañina para sustrato poroso. Como bien dice Matteini, entre el material principal constituyente del sustrato (CaCO_3) y la sustancia aplicada desulfatante-consolidante ($\text{Ba}(\text{OH})_2$) existirá “*coexistencia pacífica*”⁷² que garantizará la compatibilidad físico- química del tratamiento.

Esta es una manera sintética de definir el método y sus dos fases aplicativas. Pero en realidad, el proceso es mucho más complejo, seguiré adentrándome en sus reacciones para tratar de explicarlo con más detalle.

⁷⁰ El objetivo principal de la aplicación del bario es transformar el ion del azufre de este compuesto ya que en presencia de humedad podría desencadenar un nuevo proceso de sulfatación. El ion del amonio sin embargo se autodescompone:

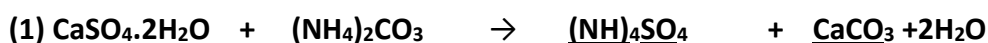


⁷¹ **MATTEINI M.** “Il ‘metodo del Bario’ nel restauro degli affreschi” en *Critica d’Arte*.n166-168.julio-diciembre 1979, pág.182

⁷² *Op.cit* **MATTEINI** 1979, pág.183

1er.reactivo: carbonato de amonio

En la primera fase, con la aplicación de la solución acuosa de carbonato de amonio, se produce una reacción de doble intercambio:



Sulfato de calcio bihidrato+carbonato de amonio → sulfato de amonio + carbonato de calcio + agua

(parcialmente soluble) + (soluble) → (soluble) + (insoluble)

Obteniendo la disolución del yeso por una parte: por transformación del sulfato de calcio en sulfato de amonio; y por otra: la formación de carbonato de calcio mas dos moléculas de agua

Pasado el tiempo de contacto de la solución de carbonato de amonio establecido, se procederá a aclarar y limpiar la superficie con cuidado y precisión⁷³, para eliminar las sustancias reblandecidas por el reactivo y el sulfato de amonio resultante de la solubilización del sulfato de calcio ⁷⁴ (sulfato que en parte habrá absorbido el *impacco*, en el caso de haberlo empleado como soporte)

⁷³ Es importante eliminar residuos orgánicos de la superficie después de la acción del carbonato de amonio sobre ellos, ya que podrían interferir con la acción del hidróxido de bario formando compuestos insolubles que formarían pátinas en superficie. En el caso que queden sustancias de naturaleza oléica con el tratamiento de hidróxido de bario se formaría "jabónes insolubles" que se manifestarían bajo forma de manchas amarillentas. Las bases saponifican las grasas, en el caso de que las bases sean de un elemento del segundo grupo de la tabla periódica se forman jabones insolubles (sin embargo los jabones que hacían "nuestras abuelas" se hacían con aceites y con bases de la primera columna de la tabla periódica, como la sosa cáustica, ya que con ellos sí se forman jabones solubles).

Hay que tener en cuenta que si previamente se sabe que la limpieza de la superficie no podrá llevarse a cabo de manera exhaustiva, la aplicación del bario no debería llevarse a cabo debido a los pésimos resultados sobretodo estéticos que podrían revelarse. Por otra parte, una limpieza en profundidad sobre una superficie que no soporta dicha acción, no estaría justificada por la "necesidad" de aplicación sucesiva del bario. Este podría ser uno de los límites de aplicación del método *Ammonio-Bario*.

⁷⁴ El carbonato de calcio que también se forma de la reacción, no actúa de pasivante a la transformación, y por lo tanto permite que la reacción proceda gradualmente con tiempos de contacto adecuados mientras haya sulfato de calcio presente en contacto con la solución, hasta solubilizarlo completamente. El resultado de estas reacciones lo presentaron en Amsterdam el 1969 Ferroni, Valerij y Rovida demostrando que el efecto desulfatante era completo con el previo tratamiento de carbonato de amonio:

FERRONI E., MALAGUZZI VALERJ V., ROVIDA G. "Experimental study by diffraction of heterogeneous systems as preliminary to the proposal of a technique for the restoration of gypsum polluted murals", in *Proceedings of ICOM Conference*, Amsterdam, Sept. 1969.

Gran parte del sulfato de amonio será eliminado en las operaciones de lavado de la superficie; la parte residual tendrá que ser transformada en sustancia inerte gracias a la aplicación, en un segundo momento del hidróxido de bario (reacción **(2)**), que tendrá como finalidad principal la transformación del ion azufre (SO_4^{-2}) en una sustancia inerte y cristaloquímicamente compatible. De no proceder así, el ion amonio evaporaría y el ion del azufre en presencia de humedad formaría de nuevo sulfato de calcio bihidrato (yeso):

→ sulfato de amonio sin tratar con hidróxido de bario: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \rightarrow 2(\text{NH}_4)^+ + \text{SO}_4^{-2}$

$\text{NH}_3 \uparrow \text{SO}_4^{-2} + \text{H}_2\text{O}$ (condensación, infiltración....) =

H_2SO_4 (ácido sulfúrico) + CaCO_3 (matriz carbonática del sustrato) → $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

En cuanto al carbonato de calcio de neoformación, se podrían plantear dos hipótesis de formación de este compuesto⁷⁵ en el tratamiento con solución de carbonato de amonio sobre una superficie sulfatada (reacción **(1)**)⁷⁶

1ª hipótesis $\text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaCO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$

En presencia de ion carbonato libre (CO_3^{2-}) éste se uniría al ión calcio (Ca^{2+}), precipitando y formando carbonato de calcio (CaCO_3).

Hay que precisar que este tipo de hipótesis es completamente teórica y prácticamente imposible que se produzca en la práctica.

2ª hipótesis $\text{Ca}^{2+} + \text{HCO}_3^- \rightarrow \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} \uparrow + \text{CO}_2 \uparrow + \text{CaCO}_3$

Ante la posible presencia de ion bicarbonato (HCO_3^-), derivado de la disociación del ácido carbónico en agua⁷⁷, habría una primera fase de formación de bicarbonato de calcio, y una

⁷⁵ Hipótesis razonadas en base a las aclaraciones de Carlo Lalli en conversación privada

⁷⁶ $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{CaCO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$

⁷⁷ $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$

Disociación del ácido carbónico en agua e formación de bicarbonato: $\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{HCO}_3^-$ (ión bicarbonato libre)
 $\text{HCO}_3^- + \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$

segunda fase, en la que el bicarbonato de calcio, por deshidratación (pérdida de agua) y decarbonatación (pérdida de anhídrido carbónico), precipitaría en forma de CaCO_3 ⁷⁸. De las dos hipótesis, el carbonato cálcico formado según la 2ª hipótesis tendría mayor poder cohesivo por formarse de modo gradual.

Esta segunda hipótesis es efectivamente una reacción posible y es la que determina la formación de carbonato de calcio.



Se podría, sin embargo, plantear una **3ª hipótesis**⁷⁹ de neoformación de carbonato de calcio:

De la reacción **(1)**⁸⁰, también se genera agua. Por lo tanto podría ocurrir que ésta (H_2O) a su vez, absorbiera anhídrido carbónico de aire para formar de nuevo ácido carbónico **(1a)**⁸¹. La acción del ácido podría disolver una mínima parte del carbonato de calcio de neoformación en un proceso de "regresión del carbonato" a hidróxido de calcio; que posteriormente por carbonatación gradual formaría de nuevo CaCO_3 , según el esquema: Carbonatación \rightarrow Generación de agua \rightarrow Disolución adicional de CO_2 atmosférico \rightarrow Carbonatación. Este porcentaje de carbonato de calcio formado por "regresión" al tratarse de un proceso gradual de carbonatación (proceso análogo que sigue el propio aglutinante del *intonaco*); podría tener mayor poder cohesivo que el formado inicialmente como resultado de la reacción **(1)**⁸² por reacción del sulfato de calcio con el carbonato de amonio.



⁷⁸ Un fenómeno análogo es el que se produce en la formación de las estalactitas y estalagmitas en las cuevas, en donde una gota de agua que contiene bicarbonato de calcio en un proceso muy lento que dura años por deshidratación y decarbonatación acaba formando CaCO_3 componente principal de estas formaciones características.

⁷⁹ Hipótesis razonada en base a las explicaciones de Dr. Jorge Jódar Bermudez., físico hidrogeólogo. Investigador asociado de la UPC (Universidad Politécnica de Cataluña)

⁸⁰ $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \underline{\text{CaCO}_3} + 2\text{H}_2\text{O}$

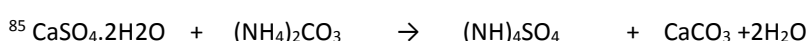
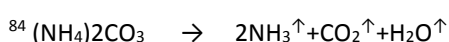
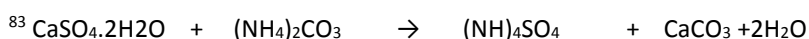
⁸¹ $\text{CaCO}_3 + \underline{\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2} = \text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Ca(OH)}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \underline{\text{CaCO}_3}$

⁸² $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \underline{\text{CaCO}_3} + 2\text{H}_2\text{O}$

Carbonato de calcio + ácido carbónico → hidróxido de calcio + anhídrido carbónico → carbonato de calcio

Esta hipótesis, también se trataría de un plateamiento teórico, debido a que el ácido carbónico al estar disuelto en agua tiene tendencia a disociarse casi inmediatamente en ion bicarbonato para formar bicarbonato de calcio que de nuevo por deshidratación y decarbonatación (pérdida de CO₂), formará CaCO₃ según la reacción planteada en la 2ª hipótesis. En cualquier caso el agua generada de la reacción **(1)**⁸³ llevaría a la formación de más cantidad de CaCO₃ hasta la completa evaporación del H₂O.

Pasado un mes aproximadamente del tratamiento de la solución de carbonato de amonio (de 3 a 4 semanas normalmente), se produce la auto-descomposición de los residuos del carbonato de amonio **(1b)**⁸⁴ que no hayan participado en la reacción **(1)**⁸⁵; esta es una propiedad fundamental en el uso de pintura mural, que como ya he explicado, una vez evaporados los subproductos del compuesto ((NH₄)₂CO₃) no queda residuo alguno. Así lo afirman también Matteini y Moles *“il carbonato de ammonio dopo aver svolto efficacemente il suo ruolo di ammorbidimetro, in un lasso di tempo abbastanza breve (pochi mesi) si decompone spontaneamente trasformandosi in prodotti tutti gassosi che abbandonano la malta e ne evitano un permanente inquinamento”*⁸⁶:



⁸⁶ **MATTEINI M., MOLES A.** “La metodología del «Bario»” in relazione ai problemi di solfatazione e di decoesione che interessano i dipinti murali”, en Actas del congreso *Il restauro nelle Opere d’Arte*. Accademia Nazionale Virgiliana di Scienze Lettere e Arti, Mantova. Publ. Paolini Ed. 1987, pág 36.

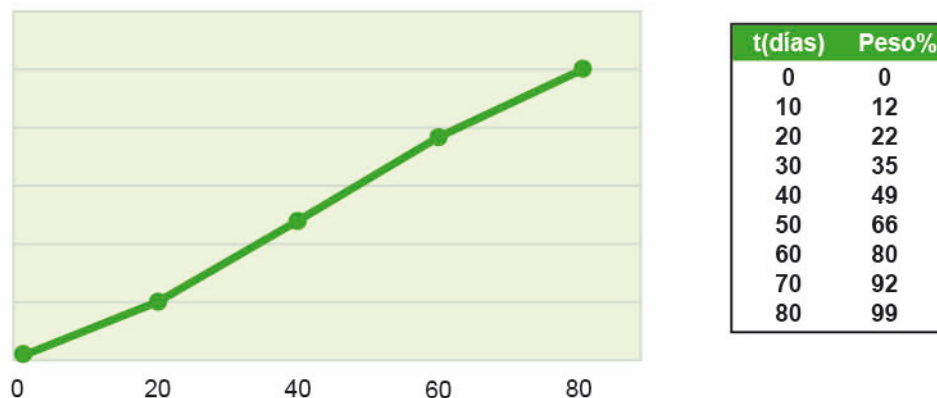
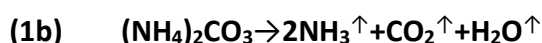


Fig. 1 Gráfico de la cinética de descomposición espontánea del carbonato de amonio en contacto con el aire. Porcentaje de pérdida de peso del carbonato de amonio en el arco de tres meses. Pérdida de peso (Δ Peso %) en función de el tiempo transcurrido en días. Datos que confirman su autodescomposición en productos gaseosos, sin dejar residuo alguno sobre la superficie pictórica. Datos extraídos de tabla conferencia München Matteini y Moles (1987)⁸⁷



Carbonato de amonio \rightarrow amoníaco + anhídrido carbónico + agua

Concluidas las operaciones de limpieza, y pasado un tiempo obligado para que el carbonato de amonio residuo y los subproductos del reactivo bajo forma de gas (amoníaco y anhídrido carbónico) y el agua, se hayan completamente evaporado (reacción **(1b)**⁸⁸); se podrá aplicar el *impacco* de solución de hidróxido de bario. Es importante que este periodo de tiempo sea respetado, como también he recalado en páginas anteriores⁸⁹, para dar tiempo a los

⁸⁷ *Op. cit*, MATTEINI M., MOLES A .1987, pág.38

⁸⁸ $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \rightarrow 2\text{NH}_3\uparrow + \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}\uparrow$

⁸⁹ Páginas 108-109

mecanismos de formación y estabilización del carbonato de calcio de neoformación⁹⁰. Además si no fuese respetado, al aplicar el siguiente reactivo (hidróxido de bario), encontrando los poros saturados, no penetraría en profundidad suficiente para obtener una eficaz consolidación; corriendo el riesgo por otra parte, de la formación de velos blanquecinos debido a el intercambio directo del ion del carbonato resultante de la descomposición.

En cuanto a la formación de carbonato de calcio, se tendrá que tener en cuenta además, que no se forme en superficie (hecho que sucede cuando el sulfato de calcio está presente sobre la superficie y no dentro del *intonaco* pictórico como subflorescencias salinas), para evitarlo se tendrá que eliminar inmediatamente después de haber retirado el *impacco* de carbonato de amonio, aprovechando las operaciones de limpieza, cuando esté todavía húmedo y se presente todavía bajo forma de gel⁹¹, de no ser así formará, una vez seco, un estrato de carbonato de calcio sobre la superficie, formando un velo blanquecino difícil de extraer, con el agravante que seguidamente a la aplicación de hidróxido de bario reaccionaría con éste

⁹⁰ Según las hipótesis planteadas en páginas 114-116

1ª hipótesis $Ca^{2+} + CO_3^{2-} + 2H_2O \rightarrow CaCO_3 + 2H_2O$

2ª hipótesis $Ca^{2+} + HCO_3^- \rightarrow Ca(HCO_3) \rightarrow H_2O \uparrow + CO_2 \uparrow + CaCO_3$

*el ión bicarbonato libre derivaría de la formación primero de ácido carbónico que inmediatamente, al estar en disolución acuosa se disociaría en ión bicarbonato: $H_2CO_3 + H_2O \rightarrow HCO_3^-$

⁹¹ Por lo tanto como retículo tridimensional continuo y poroso que contiene todavía fase líquida, no se tratará aún, de un estrato coherente formado por un retículo de estructura cristalina. Aprovechando estas características que facilitan su eliminación, cuando se retire el *impacco* y toda la superficie esté todavía húmeda, tiene que ser eliminado con exhaustivo cuidado y rigor, con la ayuda de un hisopo embebido en agua destilada o agua saturada de amonio. Hay que ser conscientes que estaremos retirando una sustancia que seguramente no veremos pero que se intuye que está presente. El carbonato de calcio bajo forma de “gel” resulta transparente e incoloro y por lo tanto prácticamente invisible, debe de ser eliminado casi como “acto de fe”. Tenemos que tener en cuenta que si existía sulfatación sobre la superficie pictórica, después de la aplicación del *impacco* de solución de carbonato de amonio, se formará carbonato de calcio, primero en forma de gel, para poco a poco, conforme se vaya secando, se configure la estructura cristalina, es entonces cuando se manifestará bajo forma de pátina blanquecina insoluble; por lo tanto hay que evitar que este fenómeno se produzca en superficie.

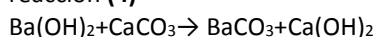
último, formando el irreversible carbonato de bario e hidróxido de calcio⁹² que a su vez carbonatando formará de nuevo CaCO₃ sobre la superficie pictórica.

2º.reactivo: hidróxido de bario:

Pues bien, teniendo en cuenta todas estas consideraciones se podrá aplicar el segundo reactivo, la solución de hidróxido de bario mediante *impacco*⁹³. Antes de aplicarlo (pasado el tiempo de espera aconsejado de 3 a 4 semanas) será prudente lavar de nuevo la superficie con agua destilada para retirar eventuales residuos. Si la superficie presenta una fuerte descohesión, esta operación se tendrá que realizar lógicamente interponiendo papel Japón para disminuir la acción mecánica directa.

Respetando tales premisas, se aplicará el segundo reactivo, desencadenándose nuevas reacciones que introducirán dos nuevas especies químicas en el sustrato: sulfato de bario y carbonato de bario; Y una tercera que no se tratará precisamente de una sustancia nueva, sino la misma que en origen se empleó para crear la obra mural: hidróxido de calcio. El hidróxido de calcio generado de la reacción **(4)**⁹⁴, a través de un proceso de carbonatación, creará un nuevo retículo cristalino de carbonato de calcio **(5)**⁹⁵ que contribuirá a recompactar el sistema poroso. El carbonato de calcio de neo-formación no será considerado una especie química nueva que se introduce al sistema, ya que se trata de la misma del material principal constituyente del sustrato, y se forma además, a expensas de la propia matriz carbonática; dejando patente la compatibilidad del método consolidante en objeto.

⁹² De la reacción con el hidróxido de bario + carbonato de calcio se obtiene por carbonatación el carbonato de bario y se genera hidróxido de calcio a expensas del carbonato de calcio constituyente en el *intonaco*, ver reacción **(4)**



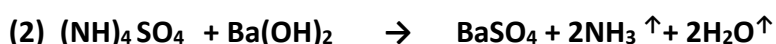
⁹³ Acerca de suportante hablaré en paginas sucesivas

⁹⁴ $\text{Ba(OH)}_2 + \text{CaCO}_3 \rightarrow \text{BaCO}_3 + \text{Ca(OH)}_2$

⁹⁵ $\text{Ca(OH)}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

Por lo que respecta a las nuevas especies introducidas, éstas derivaran de las siguientes reacciones **(2)**⁹⁶ y **(3)**⁹⁷:

El sulfato de bario se formará como consecuencia de la siguiente reacción:



Sulfato de amonio + hidróxido de bario → sulfato de bario + amoniaco + agua

Se formará por interacción del sulfato de amonio y el hidróxido de bario⁹⁸, esta reacción completa la acción desulfatante de la reacción **(1)**⁹⁹ mediante el proceso de transformación del sulfato de amonio residuo, en sulfato de bario; compuesto insoluble e inerte. En este caso tampoco la reacción dejará residuos, debido a que sus productos secundarios, amoniaco y agua, también se evaporarán.

El carbonato de bario se formará fruto de dos reacciones **(3)**¹⁰⁰ y **(4)**¹⁰¹, y ambas gracias al exceso de solución que se tiene expresamente en cuenta a la hora de preparar la solución¹⁰².

La primera reacción se producirá por contacto directo de la solución de hidróxido de bario en exceso (que no ha participado en la reacción **(2)**¹⁰³) con el CO₂ atmosférico. Por lo tanto, a través de un proceso lento de carbonatación que formará gradualmente un retículo

⁹⁶ $(\text{NH})_4\text{SO}_4 + \text{Ba}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{BaSO}_4 + 2\text{NH}_3 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O} \uparrow$

⁹⁷ $\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{BaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

⁹⁸ Concretamente el ión del azufre se unirá al bario: $\text{SO}_4^- + \text{Ba}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{BaSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$

⁹⁹ $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \rightarrow (\text{NH})_4\text{SO}_4 + \text{CaCO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$

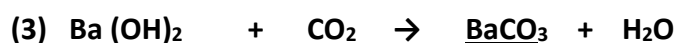
¹⁰⁰ $\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{BaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

¹⁰¹ $\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{CaCO}_3 \rightarrow \text{BaCO}_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2$

¹⁰² La cantidad de hidróxido de bario no es estequiométrica, sino que se calcula una cantidad superior respecto a la cantidad necesaria para neutralizar los sulfatos, por ello en la preparación de las dosis de solución de hidróxido de bario se calcula expresamente un exceso de solución. De este modo el "sobrante" de solución de hidróxido de bario producirá las reacciones (3) y (4), que serán fundamentales, y junto a la reacción (5), contribuirán a restablecer el retículo cristalino del sustrato disgregado a través de estos mecanismos consolidantes, garantizando la satisfactoria acción desulfatante-consolidante del método.

¹⁰³ $(\text{NH})_4\text{SO}_4 + \text{Ba}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{BaSO}_4 + 2\text{NH}_3 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O} \uparrow$

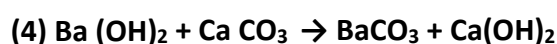
crystalino homogéneo que conforme vaya pasando el tiempo adquirirá un aspecto transparente, debido a una completa carbonatación y a una perfecta formación de dicho retículo¹⁰⁴:



hidróxido de bario+ anhídrido carbónico→ carbonato de bario+ agua

De este modo, si las condiciones garantizan gradualidad a la reacción se producirá el primer mecanismo de consolidación. Esta reacción espontánea, produce una eficaz consolidación de la superficie tratada, gracias a la formación del retículo cristalino de carbonato de bario, sustancia insoluble de conocida y estudiada acción consolidante¹⁰⁵.

El segundo mecanismo de consolidación se produce a través de la doble reacción del hidróxido de bario en exceso en contacto con el carbonato de calcio, basada por una parte, en la formación de más carbonato de bario; pero sobre todo en la conversión lenta y gradual de parte de los gránulos de calcita del *intonaco* pictórico en hidróxido de calcio, (que posteriormente por carbonatación se transformará de nuevo en carbonato de calcio, reacción (5)¹⁰⁶. La reacción química será la siguiente:



Hidróxido de Bario en exceso+carbonato de calcio→ carbonato de bario+ hidróxido de bario

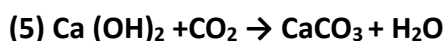
Este proceso afecta principalmente la superficie de los cristales de la calcita del *intonaco*, regenerándolos en cierto modo. La transformación es suficiente para que se produzca una re-

¹⁰⁴ La transparencia del retículo obtenido que además es cristalino-química y físicamente compatible, es de suma importancia ya que la luz que incide sobre la superficie será difusa y homogénea, no siendo así si encuentra una superficie desordenada, en donde se reflejará de manera irregular, creando un efecto opaco sobre la superficie que variará inevitablemente el aspecto cromático de la superficie pictórica.

¹⁰⁵ Véase apartado I.INTRODUCCIÓN E HISTORIA páginas 85-97

¹⁰⁶ $\text{Ca(OH)}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

cohesión entre los cristales, porque se activa la reacción que representa la base de la propia existencia del “*affresco*”: la carbonatación:



El carbonato de calcio que se forma, se comportará como consolidante cementante por formarse del mismo modo que se formó en origen el aglutinante del *intonaco* pictórico, a través de un proceso de carbonatación de forma lenta y gradual¹⁰⁷.

Quisiera destacar, que contrariamente a como se podría pensar, después del tratamiento “del bario” los dos compuestos químicos formados de este elemento: el sulfato de bario y el carbonato de bario resultan presentes después del tratamiento, en un porcentaje muy bajo respecto al CaCO₃ que aumenta considerablemente. Esto se demuestra a través del análisis de los datos obtenidos del control cualitativo y cuantitativo realizado a través de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR-IR), en un trabajo de investigación de comparación de métodos desulfatantes, llevado a cabo por Matteini y Moles (1996)¹⁰⁸ cuando eran directores del laboratorio científico del *OPD* de Florencia; y así lo reflejan los datos obtenidos después de los tratamientos realizados con carbonato de amonio seguidos de solución de hidróxido de bario.

¹⁰⁷Quiero destacar una vez más la importancia del H₂O generado en las reacciones de los procesos de carbonatación. En el método *Ammonio-Bario* este fenómeno se produce ya sea en la reacción (3) como en la reacción (5). La presencia de agua generada por ambas reacciones, favorece la carbonatación debido principalmente a la absorción de más CO₂ por parte del agua para restablecer la constante de equilibrio del CO₂ del aire y el CO₂ en disolución determinado por la ley de Henry (ver nota 43). El aporte de más CO₂ garantiza una mayor cantidad de partículas de hidróxido carbonatadas. Si además, en el proceso del tratamiento, el restaurador favorece este fenómeno ralentizando el proceso gracias al aporte de humedad, contribuyendo además a alargar el tiempo de evaporación mediante la aplicación de la solución por *impacco*, se obtendrá un resultado mejor y en mayor profundidad por la gradual formación de los cristales de carbonato. Cuanto mas lenta sea la pérdida de agua mejor será la formación del retículo cristalino homogéneo, obteniendo cristales transparentes y de mayor tamaño que contribuirán a la correcta cohesión de la superficie disgregada.

¹⁰⁸ **MATTEINI M., NEPOTI M.R.** “Controllo analitico dei metodi di desolfatazione per la rimozione del gesso nelle pitture murali e in altri manufatti litici”. En *OPD Restauro*, nº 8. Centro Di Ed. Firenze 1996, pp. 66-79

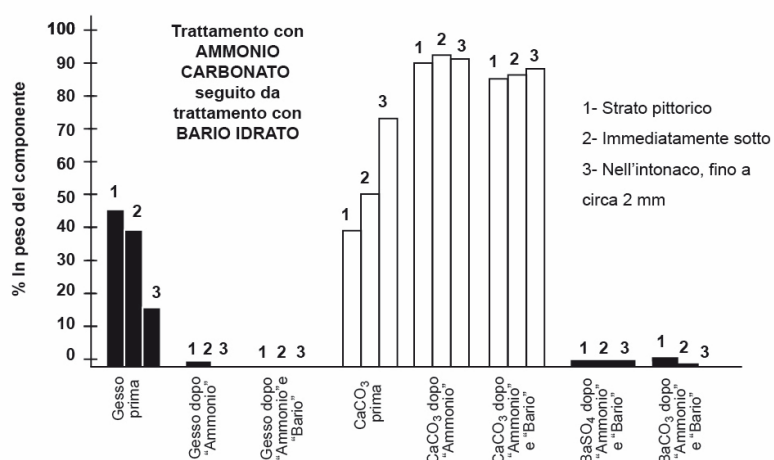


Fig.2 Control cualitativo y cuantitativo realizado mediante FT-IR de las reacciones provocadas y los compuestos resultantes: CaSO_4 , CaCO_3 y BaCO_3 , en un intonaco pictórico contaminado de CaSO_4 antes y después del tratamiento carbonato + hidróxido de bario. Gráfico elaborado a partir del original publicado en **MATTEINI M., NEPOTI M.R.** “Controllo analitico dei metodi di desolfatazione per la rimozione del gesso nelle pitture murali e in altri manufatti litici”. En *OPD Restauro*, nº 8. Centro Di Ed. Firenze 1996, pág.73

Llama la atención que las dos nuevas especies químicas introducidas, se encuentran presentes en un pequeño porcentaje en el sustrato después de haberse completado el tratamiento; y contrariamente, el porcentaje de carbonato de calcio, aumenta considerablemente gracias a la formación de éste durante los proceso del tratamiento, ya sea por acción directa (reacción **(1)**¹⁰⁹), con la aplicación del primer reactivo (carbonato de amonio) según las hipótesis planteadas en páginas anteriores¹¹⁰; así como por carbonatación del hidróxido de calcio (reacción **(5)**¹¹¹) generado con el exceso de solución de hidróxido de

¹⁰⁹ $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{CaCO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$

¹¹⁰ Ver páginas 114-116

¹¹¹ $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

bario en contacto con los gránulos de la calcita del propio sustrato (reacción **(4)**¹¹²). Todo ello encuentra una clara explicación:

Por lo que respecta a la poca presencia del porcentaje de sulfato de bario hay que tener en cuenta que dicho sulfato deriva del siguiente proceso:

El sulfato de calcio bihidrato (yeso) presente en el sistema poroso después del tratamiento con carbonato de amonio en la primera fase del método, resulta prácticamente inexistente gracias a la fuerte acción desulfatante del mismo, que se basa principalmente en la disolución de los sulfatos, gracias a la transformación del sulfato de calcio en sulfato de amonio (sal muy soluble) pudiendo de este modo ser eliminados fácilmente ¹¹³. La cantidad de sulfato de amonio restante será muy poca, y por lo tanto no es de extrañar que también lo sea la cantidad de sulfato de bario presente en una muestra examinada después del tratamiento completo *Ammonio-Bario*, ya que éste compuesto final (sulfato de bario) es fruto principalmente de la transformación del ion azufre (SO₄⁻) del sulfato de amonio; que ha podido quedar en los poros del sustrato después de las operaciones de limpieza y "aclarado", realizadas una vez retirado el *impacco* de carbonato de amonio; y que mediante la aplicación de la solución de hidróxido de bario, lo transforma en un sulfato insoluble: sulfato de bario (reacción **(2)**¹¹⁴).

La presencia de sulfato de bario, también podría derivar de posibles residuos de yeso; que no hayan sido eliminados correctamente o que por problemas de sensibilidad de la superficie pictórica al reactivo (sales de amonio) no se haya conseguido solubilizar completamente¹¹⁵. En tal caso en la segunda fase del método se conseguiría un efecto

¹¹² $Ba(OH)_2 + CaCO_3 \rightarrow BaCO_3 + Ca(OH)_2$

¹¹³ Como ya he explicado una gran parte de los sulfatos derivados de la reacción serán absorbidos por el propio *impacco* y otra gran parte será eliminada durante los lavados realizados para completar la limpieza una vez retirado el *impacco*.

¹¹⁴ $(NH_4)_2SO_4 + Ba(OH)_2 \rightarrow BaSO_4 + 2NH_3 \uparrow + 2H_2O \uparrow$

¹¹⁵ Puede suceder que ante gran presencia de sulfatos de calcio y por imposibilidad de repetir, aumentar concentraciones, así como de alargar los tiempos de contacto de los *impacchi* de sales de amonio; la solubilización del sulfato de calcio y su eliminación en la primera fase resulte incompleta, formando sulfato de bario con efecto "pasivante" del yeso por acción directa del hidróxido de bario.

pasivante del yeso, gracias a la transformación del sulfato de calcio en sulfato de bario¹¹⁶. Efecto pasivante en cuanto se forma una capa externa de sulfato de bario que engloba el cristal de sulfato de calcio en su interior haciéndolo temporalmente inocuo¹¹⁷. Es evidente que hay que tener la extrema precaución de que en ningún caso quede sulfato de calcio por encima de la superficie después de las operaciones desulfatantes y de limpieza de la primera fase (*impacco* carbonato de amonio) ya que la transformación del sulfato de calcio en sulfato de bario provocaría antiestéticos velos blanquecinos irreversibles sobre la pintura (Bandini, Lanfranchi *et al.*)¹¹⁸. En el caso de no poder proceder de manera insistente con las sales de amonio, se podría usar como desulfatante superficial resinas a intercambio iónico¹¹⁹.

En cuanto a la formación de carbonato de bario, éste deriva del exceso de solución de hidróxido de bario que impregnará la porosidad superficial gracias también a su aplicación

Ver por ejemplo el caso de la intervención de las pinturas de Parmigianino en Fontanellato, llevadas a cabo por el equipo del *OPD*. En este caso debido a la sensibilidad alcalina por parte de la superficie pictórica, así como la sensibilidad de algunos pigmentos, no se pudo insistir en la aplicación de las sales de amonio (concretamente bicarbonato).

DANTI C., BANDINI F., LANFRANCHI MR. et al, "Parmigianino a Fontanellato. Il Restauro dell 'Storie di Diana e Atteone" ('Intervento di restauro e problemi di metodo di intervento') en *OPD Restauro*.nº12 2000. pp31-45

¹¹⁶ De esta posible reacción no sólo resultaría sulfato de bario sino también hidróxido de calcio, que a su vez por contacto con CO₂ formaría CaCO₃ por carbonatación

$$\text{Ba(OH)}_2 + \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{BaSO}_4 + \text{Ca(OH)}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$$

¹¹⁷ Esta transformación en sulfato de bario tiene una acción de conversión sólo en la "capa" más externa del cristal del sulfato de calcio, pero al menos nos asegura una protección temporal de la inocuidad del yeso. La "capa externa" inerte de sulfato de bario formada, no se consume pero con el tiempo se puede fisurar, dejando vía libre de nuevo al sulfato de calcio. Sulfato que en presencia de humedad favorecerá de nuevo el fenómeno de sulfatación sobre la superficie pictórica. Este tipo de intervenciones tienen que tener un seguimiento mayor una vez finalizada la restauración, para poder detectar a tiempo una nueva manifestación de sulfatación interviniendo lo antes posible con un nuevo tratamiento desulfatante.

¹¹⁸ **BANDINI F., LANFRANCHI M.R., SENSERINI U.** "Attività all'estero del settore pitture murali: un cantiere in Rumania" en *OPD.Restauro*.n.13.2001, pp.129-130

¹¹⁹ **OETER, MARTINA.** *Pulitura di pitture murali e materiali lapidei con resine a scambio ionico*. Tesis de licenciatura en Conservación y Restauración de material pétreo y pintura mural de la *Fachbereich Restaurierung und Konservierung von Kunst und Kulturgut*. Universidad de Köln. Alemania. 1991.

MATTEINI M. "Teoria e chimica sulle applicazioni del carbonato de ammonio, dell'idrossido di bario e delle resine a scambio ionico" en Actas del congreso *Reinigungs und Festigungsmethoden mit chemischen Wirkungsmechanismen bei der Konservierung von Wandmalerei*, München, 9 Dez.1994, pp.9-12

MATTEINI M., NEPOTI M.R. "Controllo analitico dei metodi di desolfatazione per la rimozione del gesso nelle pitture murali e in altri manufatti litici". En *OPD Restauro*, nº 8. Centro Di Ed. Firenze .1996, pp.69-79.

mediante *impacco*. La porosidad de la superficie pictórica, después del tratamiento de sales de amonio, se presentará más “abierta” facilitando la penetración de la solución del hidróxido que alcanzará al menos la misma profundidad a la que llegó la solución de las sales de amonio (incluso puede que más allá¹²⁰). Por lo tanto, la solución de hidróxido de bario que no haya reaccionado con los iones sulfatos (amonio o calcio) carbonatará en los espacios libres dejados después de la limpieza y que no habrá ocupado ni el sulfato de bario ni el calcio de neoformación de la primera reacción **(1)**¹²¹. El carbonato de calcio de neoformación sí será muy presente respecto a la presencia de los compuestos del bario¹²².

La proporción incrementada de presencia de CaCO₃ después del tratamiento completo, confirma la función fundamental del calcio de neoformación en la acción cohesiva del tratamiento y demuestra la plena compatibilidad del método. En el resultado final entre los compuestos formados, se aportará en mayor proporción el mismo material de la matriz carbonática, regenerando el sustrato y contribuyendo a su recompactación superficial, a una mayor cohesión y resistencia mecánica. Para los “muy puristas” que ponen en duda la compatibilidad del método *Ammonio-Bario* por ser el hidróxido de bario, un compuesto no derivado del calcio, esta explicación detallada y razonada debería de bastarles para confirmar la plena compatibilidad del tratamiento. Ya que después del tratamiento completo, gracias a los reactivos empleados, la proporción de carbonato de calcio se incrementa¹²³ considerablemente más que la de los compuestos de bario. Es por ello que

¹²⁰ Se deduce que la acción de limpieza ejercida en la zona, y el hecho de que el reactivo esté disuelto en agua; encontrándose la “vía libre” la penetración de la solución acuosa de hidróxido de bario pueda alcanzar una profundidad mayor respecto a la solución precedente.

¹²¹ $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{CaCO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$

¹²² En los datos recogidos en el artículo **MATTEINI M., NEPOTI MR.** “Controllo analítico dei metodi di desolfatazione per la rimozione del gesso nelle pitture murali e in altri manufatti litici” *Op.cit* 1996, se reflejan las conclusiones a la que llegaron los químicos del laboratorio científico del OPD analizando las muestras examinadas con FT-IR en donde se manifestaba efectivamente un bajo porcentaje presente de carbonato de bario respecto al carbonato de calcio, después del tratamiento de carbonato de amonio seguido de hidróxido de bario. Los compuestos de bario cerca de la superficie fueron calculados de un 1,1 %.

¹²³ Gracias a la formación *in situ* del calcio de neoformación, los cristales de carbonato de calcio que se “entrelazarán” con la masa cristalina del propio carbonato de calcio original del *intonaco* darán cohesión al film pictórico y al *intonaco*. Es difícil, por no decir casi imposible distinguir al SEM el CaCO₃ de origen y el de nueva formación.

algunos restauradores y científicos atribuyen el mérito de la acción consolidante al CaCO_3 de neoformación, más que a los compuestos del bario. Los compuestos del bario juegan sin embargo un papel imprescindible, para completar la desulfatación, y pasivación; y para contribuir a la formación del retículo carbonatico de bario que se une al efecto consolidante. No hay que olvidar que la compatibilidad cristalográfica entre el carbonato de calcio y el carbonato de bario garantiza la estabilidad del efecto consolidante. La compatibilidad cristalográfica entre la *calcita*, en su forma más difusa y estable, la romboédrica; y la ortorombica de la *whiterita* (carbonato de bario en su única forma cristalina), está plenamente demostrada; los primeros en hacerlo fueron los científicos Lewin y Baer¹²⁴ como ya he explicado en el apartado introductorio de éste capítulo ("INTRODUCCIÓN E HISTORIA").

Se debería hacer una investigación empírica con base científica que avalase la teoría de la importancia del calcio de neoformación por igual, o mayor que el propio carbonato de bario, bajo una visión actual del concepto y con las tecnologías disponibles cada vez más precisas. Línea de investigación que dejo abierta.

¹²⁴ *Op cit* LEWIN S.Z. AND BAER N.S. 1974.24-35 pp.

1ª fase: APLICACIÓN DE SOLUCIÓN DE CARBONATO DE AMONIO A *IMPACCO*

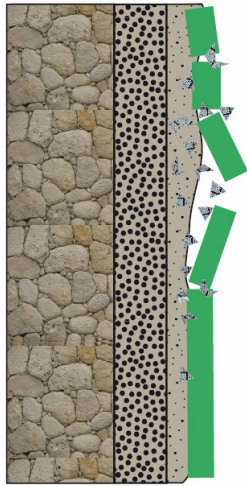


Fig.3 Disgregación de los estratos pictóricos por presencia de subflorescencias y eflorescencias salinas de sulfato de calcio en sustrato de matriz carbonatada: "fenómeno de sulfatación"

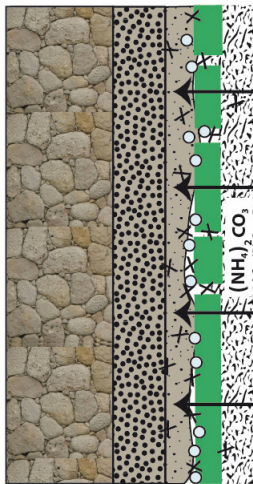


Fig.4 Aplicación carbonato de amonio. Disolución por transformación de los sulfatos de calcio (poco solubles) en sulfatos de amonio (muy solubles), con formación de calcio de neoformación
 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{CaCO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$

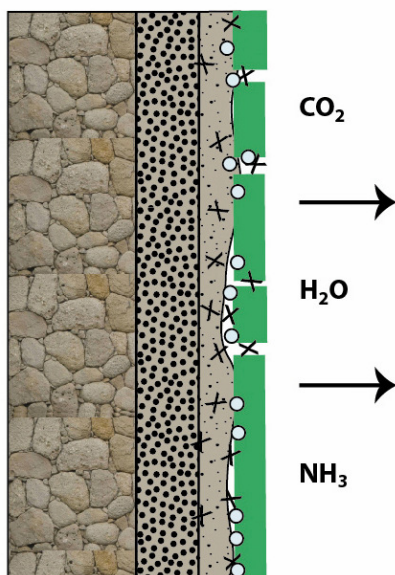


Fig.5 esperar de 3-4 semanas para la aplicación del segundo reactivo

▲	CaSO ₄ ·2H ₂ O
X	(NH ₄) ₂ SO ₄
○	CaCO ₃
◆	BaSO ₄
◁	Ca(OH) ₂
◓	BaCO ₃

2ª fase: APLICACIÓN DE SOLUCIÓN DE HIDRÓXIDO DE BARIO A *IMPACCO*

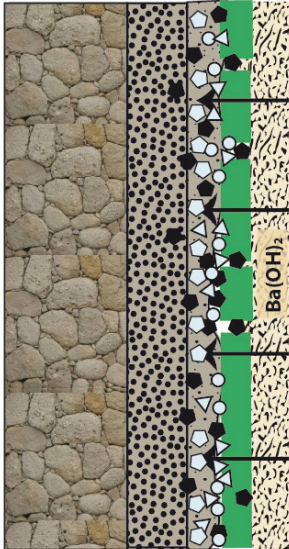
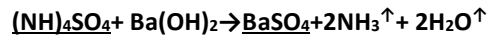


Fig.6 solución de hidróxido de bario aplicada a *impacco*:

- *Trasformación del sulfato de amonio en sulfato de bario (fin del proceso desulfatante):*



- *formación de hidróxido de calcio generado a expensas de la propia matriz carbonatada y formación de carbonato de bario:*

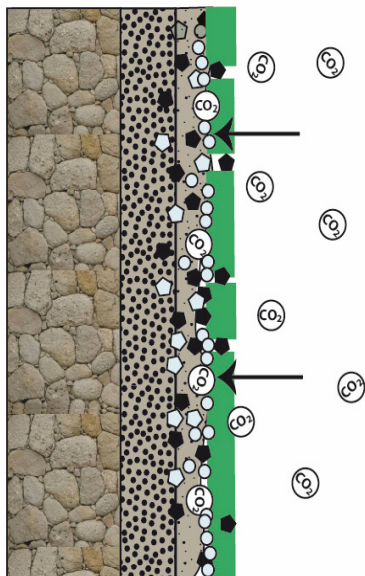
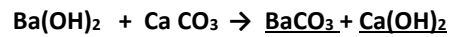
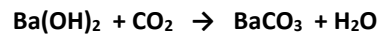
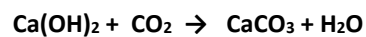


Fig.7 Proceso de carbonatación del exceso de solución de hidróxido de bario:



Proceso de carbonatación del hidróxido generado a expensas de la propia matriz carbonatada.



▲	CaSO ₄ ·2H ₂ O
X	(NH) ₄ SO ₄
○	CaCO ₃
◆	BaSO ₄
◁	Ca(OH) ₂
◑	BaCO ₃

IV. METODOLOGÍA DE APLICACIÓN. CONSIDERACIONES TÉCNICAS¹²⁵

Hasta ahora he hecho una visión razonada y detallada de las reacciones químicas que se suceden en el método combinado *Ammonio-Bario*, dejando de lado los detalles de metodología de aplicación intencionadamente por comodidad narrativa; sin embargo a continuación quisiera adentrarme en algunas consideraciones metodológicas y problemas técnicos que hay que afrontar a la hora de aplicar las soluciones de dicho método.

EL SOPORTANTE PARA EL *IMPACCO*

El soporte utilizado comúnmente para la extracción de sales y tratamiento desulfatante durante la primera fase del método, puede variar según la necesidad y características del soporte. Si se utiliza solo pulpa de celulosa (*ArboceI*[®]) la acción extractiva de las sales es más blanda que si se añaden por ejemplo arcillas en polvo (sepiolita), de este modo la capacidad de extracción del *impacco* aumentará. Aunque puede ser que lo que interese es que el soporte tenga la capacidad de retener durante más tiempo el reactivo, en ese caso el *impacco* clásico de pasta de celulosa será el más indicado. De todos modos, variará según los casos, pero se usa con frecuencia la mezcla de dos tipos de pasta de celulosa (*ArboceI*[®] BC 200 + BC 1000) de granulometría diferente, así como la unión a la mezcla, si fuese necesario, de sepiolita. De las varias experimentaciones realizadas por los restauradores del OPD, verificadas con pruebas de laboratorio, se ha podido constatar que la mezcla *ArboceI*[®]+sepiolita con una proporción 1:2, resulta ser la mezcla para el *impacco* con mayor capacidad de extracción de sales. Respetando esta proporción, la capacidad absorbente de la sepiolita se une al espesor obtenido gracias al *ArboceI*[®], que contribuye a mantener retenida el agua de la solución contenida en el *impacco* durante más tiempo. La unión de dichas acciones permite llevar a cabo con éxito la absorción y distribución de los sulfatos en la

¹²⁵ La mayoría de la información a continuación aportada deriva de mi experiencia y conversaciones que he tenido directamente con los restauradores del departamento de pintura mural del OPD, Fabrizio Bandini, Paola Ilaria Mariotti, Mariarosa Lanfranchi e Alberto Felici desde el año 2000 gracias a mi relación directa con el OPD colaborando como *stagista* en varias campañas de restauración. En particular modo destacaría la campaña del bario de la capilla mayor de Santa Croce en la que participe como doctoranda gracias a una beca que me fue concedida para investigación y desarrollo de la tesis doctoral en objeto. en la publicación Silvana Agnolo Gadii...se hace mención a mi presencia en la restauración de dichas pinturas en la spaginas previas de presentación del volumen; en calidad de doctoranda de la Universidad Politécnica de Valencia.

mezcla del *impacco*. Debido a sus características hidrófilas, la mezcla de pasta de celulosa *ArboceI® BC1000+BWW40*, permite un mayor volumen de agua retenida en el soportante garantizando la permanencia de la humedad requerida durante la aplicación del *impacco*. Será el propio restaurador en base al tratamiento y el resultado que quiera obtener, el que decidirá la mezcla que quiera emplear para realizar el *impacco* de cada zona tratada.

Quería precisar que, en algunos casos, en la primera fase desulfatante del método *Ammonio-Bario* (realizada con sales de amonio), puede que se prefiera usar, debido a exigencias operativas¹²⁶, una o varias capas de papel Japón en lugar del *impacco* de pasta de celulosa como suportante. En otros casos puede que sea conveniente sin embargo, el uso directo de las propias sales de amonio en “*poltiglia*”. En este caso serán mezcladas con poco agua hasta obtener una pasta que pueda ser extendida a pincel y que ésta funcione como reactivo “autosoportante”¹²⁷.

Por lo que al *impacco* de solución de hidróxido de bario se refiere; en donde lo que se pretende es una penetración y difusión del material en profundidad, generalmente se utiliza pasta de celulosa mezclando dos tipos: *ArboceI®BC1000+BC200* en proporción 1:1.

En el caso de la aplicación de la solución de hidróxido de bario, la necesidad de hacerlo a través de difusión por *impacco*, es imprescindible ya que éste al estar en contacto directo con la superficie, impide que la carbonatación se lleve a cabo sobre la superficie y sí sin embargo por debajo de ésta, y lo que es aún más importante, en profundidad. El soportante también tiene la finalidad de actuar de “material de sacrificio” de absorción de posible carbonatación de hidróxido de bario en exceso. Si la solución ya ha ocupado los poros del sustrato, la masa celulósica del propio soportante, absorberá eventuales carbonataciones. Hay que precisar al respecto, que el *impacco* se tendrá que retirar precisamente cuando esté todavía húmedo para no provocar pelados en la superficie pictórica, ni que el *impacco* reabsorba el hidróxido que ha saturado los poros produciendo un efecto incorrecto del

¹²⁶ Por ejemplo en el caso de tiempos de contacto muy breves, o paredes que no combiene que penetre la solución.

¹²⁷ Ver modalidades de aplicación en páginas siguientes 138-139

tratamiento, ya que los procesos químicos de carbonatación y desulfatación no se desarrollarían dentro del sistema poroso sino en el propio *impacco*.

PRIMERA FASE DEL MÉTODO: APLICACIÓN DE CARBONATO DE AMONIO

La acción desulfatante del carbonato de amonio mejora cuanto mayor sea la concentración de la solución y mayores los tiempos de contacto, aunque en la práctica no siempre es posible. En tales condiciones la disolución del yeso sería completa, sin olvidar como ya dicho, que el producto sólido de la reacción (CaCO_3)¹²⁸, no frena la difusión y la acción disolvente del carbonato de amonio; permitiendo que el reactivo actúe hasta la completa disolución del sulfato de calcio. Lógicamente estas condiciones no siempre pueden garantizarse, y la disolución del sulfato de calcio no siempre puede llevarse a cabo de modo completo. En otros casos, encontrándose limitaciones en el uso de las sales de amonio, se deberá buscar productos desulfatantes alternativos al carbonato de amonio; aunque según la entidad y presencia de dichas sales puede no llegar a satisfacer plenamente la acción desulfatante¹²⁹

Por lo tanto, allí dónde la superficie pictórica lo consienta, la solución de carbonato de amonio debería de ser saturada; en otras palabras, el reactivo tiene que estar presente en la solución, en la cantidad máxima permitida para ser diluido. En el caso del carbonato de amonio este punto de saturación se alcanza añadiendo de 20 a 25 gramos de carbonato de amonio en 100cc de agua¹³⁰ (concentración al 20%).

¹²⁸ El carbonato de calcio se forma gracias al reactivo debido a que el carbonato de amonio favorece la presencia de ion carbonato libre (CO_3^{2-}) que uniéndose al Ca^{++} puede precipitar formando CaCO_3 . Ver hipótesis páginas 114-116.

¹²⁹ En algunas situaciones donde la aplicación del carbonato de amonio encuentra incompatibilidades, el uso de resinas de intercambio iónico son una buena alternativa, aunque hay que precisar que la acción desulfatante de las resinas es sólo por contacto y por lo tanto de acción superficial como ya he apuntado, sin embargo el carbonato de amonio solubiliza completamente el yeso, incluso el presente en el interior del *intonaco*.

¹³⁰ En el laboratorio a través de agitación forzada durante 12 horas se consigue incluso diluir 35 g/100cc de agua a 20° para alcanzar el punto de saturación. Ver **MATTEINI M.** "Teoria e chimica sulle applicazioni del carbonato di ammonio, dell'idrossido di bario e delle resine a scambio ionico" en Actas del congreso *Reinigungs und Festigungsmethoden mit chemischen Wirkungsmechanismen bei der Konservierung von Wandmalerei*, München, 9 Dez. 1994

SOLUCIÓN SATURADA DE CARBONATO AMONIO =	20-25 g DE CARBONATO DE AMONIO EN 100 CC DE AGUA
--	---

pH	Concentración en gramos (NH ₄) ₂ CO ₃ en 100 cc de H ₂ O
6,00	0
9,14	0,2
9,20	1,0
9,23	4,0
9,18	14,0
9,17	24,0
9,22	34,6

Fig 8. Las concentraciones son del 10% o 20% y el pH no varía a penas. Lo confirma la siguiente tabla estudio del laboratorio científico del OPD.

*Datos extraídos de MATTEINI M. "Teoria e chimica sulle applicazioni del carbonato de ammonio, dell'idrossido di bario e delle resine a scambio ionico" en Actas del congreso *Reinigungs und Festigungsmethoden mit chemischen Wirkungsmechanismen bei der Konservierung von Wandmalerei*, München, 9 Dez. 1994*

Un método sencillo para realizar la solución saturada, es la de añadir las sales de amonio en agua destilada hasta que el compuesto empiece a dejar poso en el fondo del recipiente. Su presencia nos indica que se ha llegado al punto de saturación, aunque en realidad, lo que nos indica el poso, es que se ha superado el límite de concentración y por eso, no pudiendo diluirse más queda en el fondo del recipiente, superando el punto de saturación. En estos casos, por lo tanto, la solución será "sobresaturada" (*soluzione sovrassatura d'ammonio*). Una vez la solución se ha preparado se añade al suportante elegido. En alternativa, algunas veces se prefiere mojar previamente la pasta de celulosa con agua hasta tener una consistencia tal que se pueda aplicar en vertical (o tentando la gravedad, como es en el caso de aplicación en techos y bóvedas) y añadir sucesivamente el reactivo en polvo. En ambos casos el exceso de reactivo (valores de sobresaturación) garantiza que en la pasta de

celulosa haya siempre carbonato de amonio, en la segunda modalidad hay que tener la precaución de mezclar bien la pasta para garantizar homogeneidad de concentración en todas las zonas del *impacco* una vez aplicada la pasta.

En el caso que no se puedan emplear estas concentraciones saturadas y sobresaturadas, se podrá disminuir la concentración, y también jugar con los tiempos de contacto durante la aplicación, en la modalidad más idónea según los casos. Si a pesar de la modificación de concentración y tiempos de contacto, la pintura sigue demostrando sensibilización al carbonato de amonio, se puede recurrir al bicarbonato de amonio en concentración adecuada. Si aún así, ni siquiera el bicarbonato puede ser empleado, se recurrirá a métodos alternativos a las sales de amonio, que actuaran de agente desulfatantes en superficie (i.e. resinas a intercambio iónico), teniendo que neutralizar los sulfatos del interior del sustrato poroso con la segunda fase del método (por pasivación del cristal de yeso que quedará “recubierto” de sulfato de bario gracias a la acción del hidróxido de bario); ya que dichos métodos desulfatantes alternativos, que se revelan imprescindibles en algunas ocasiones, tienen la limitación de no poder solubilizar los sulfatos del interior del *intonaco*.

Una vez que la mezcla está preparada se procede a su aplicación. El *impacco* se aplica generalmente sobre papel Japón y no a contacto directo, sobre todo cuando se trata de superficies pictóricas. Por doble motivo; para evitar dejar residuos de celulosa, y sobre todo, y el motivo más importante, para evitar la pérdida de película pictórica, ya que si ésta estuviese en contacto directo con la pasta, al retirar el *impacco* se podría ejercer una acción mecánica comprometiendo la superficie degradada. Para evitar esto, se interpone sobre la superficie una o dos capas de papel Japón según los casos, adheridos a la superficie gracias a la aplicación con agua destilada o solución saturada de amonio con la ayuda de un pincel o brocha suave. Normalmente se aplica una capa de papel Japón más fina a contacto con la superficie (nº502) un poco superpuesta entre hoja y hoja; y otra capa más gruesa encima (nº508), desfasada ligeramente respecto a la capa inferior. Las hojas de esta segunda capa deben de colocarse a su vez, también superpuestas entre ellas.

Sobre el papel Japón se aplica la pasta de celulosa impregnada de solución de amonio y se deja actuar el tiempo necesario según los casos; de 2 a 6 horas normalmente, pudiendo variar el tiempo de contacto en algunos casos específicos, de minutos a incluso hasta 24 horas. Todo ello dependerá de la técnica pictórica, la naturaleza de los pigmentos empleados y sustancias que se encuentren sobre la superficie pictórica. La aplicación de la pasta se realizará de abajo a arriba, extendida con la ayuda del anverso de los dedos para poder hacer presión homogénea contra la pared, realizando movimientos cruzados (como si se realizase el mismo movimiento cruzado que se hace con un lápiz al dibujar un “claroscuro”), en ese momento se “hace caminar la pasta”¹³¹ para asegurar una buena adhesión, poniendo mucha atención en que el contacto sea completo y no se formen burbujas de aire¹³². El espesor del *impacco* suele ser de milímetros, hasta un máximo de 1 cm aproximadamente, según los casos. Es importante proceder a su aplicación por zonas delimitadas siguiendo contornos y zonas de color de las escenas de la propia pintura; de este modo se puede tener un mayor control de la posible formación de confines o alones en el perímetro del *impacco*. Por ello se recomienda mantener constantemente mojada la zona limítrofe del *impacco* (ver figura 9) para evitar estos inconvenientes¹³³. Respecto al problema

¹³¹ “fare camminare la pasta” Expresión típica dentro del sector. Los restauradores fiorentinos cuando me explicaban este tipo de movimiento necesario para una correcta aplicación de la pasta, me decían literalmente que tenía que “hacer caminar la pasta” manera muy gráfica de transmitir el concepto de su correcta aplicación y asegurar su adhesión, así como conseguir que se extienda con el espesor deseado.

¹³² Si se formasen burbujas de aire no se aseguraría una buena acción del agente de limpieza y desulfatante en ese punto, y podría acelerarse el secado del carbonato de neoformación que se forma de la reacción (sulfato de calcio+carbonato de amonio) que si realizado correctamente, se manifiesta al quitar el *impacco* sobre la superficie primero en forma de gel transparente (momento en el que se puede eliminar) y luego una vez seco, en forma de pátina blanquecina insoluble de carbonato de calcio. Por añadidura se crearía en el punto donde se forma la burbuja de aire, un punto débil por falta de adhesión y podría provocar el desprendimiento prematuro del *impacco*.

¹³³ En el caso que se verifiquen alones o velos blanquecinos, a pesar de las precauciones tomadas, se pueden aplicar *impacchi* neutros de solo agua para atenuar los alones. En cualquier caso, si aflorasen manchas y alones de cristales de sales o de material orgánico (presente en el interior de muro disuelto en las operaciones de limpieza que finalmente migrarían en superficie), será recomendable realizar *impacchi* absorbentes para eliminar las manchas de sustancias que se manifiestan en superficie después de los *impacchi* de sales de amonio. Normalmente estos *impacchi* son neutros, y se preparan con una mezcla de agua y suportante celulósico. Los restauradores del OPD para este tipo de intervenciones suelen usar agua destilada mezclada a sepiolita y *Arbocel*® *BWW40* en proporción 1:2, con la que se obtiene una consistencia adecuada que permite ser aplicada con espátula (“a cazzuola”). En algunos casos por encima de este estrato se aplica otro a pincel de la misma mezcla, pero más diluido, (consistencia “tipo puré”), teniendo la precaución de dejar papel Japón que

de los alones, se pueden tomar varias precauciones. Una de las más comunes es la de crear un borde perimetral de unos 4 centímetros de pasta de celulosa neutra de *ArboceI*[®]*BC200* alrededor del *impacco*, teniendo la precaución de dejar un exceso de papel Japón a lo largo de todo el contorno, ya que a su vez, sobre el borde y encima de todo el perímetro del “*bachino*”¹³⁴ se puede además aplicar a pincel una capa de sepiolita+*ArboceI*[®] *BWW40* (desde el “*bachino*” hacia afuera cubriendo parte del borde restante de papel Japón) que contribuye a evitar que se formen alones o manchas. Esta precaución se debe tomar sobre todo cuando se trabaja sobre pinturas murales en donde viejas restauraciones han empleado, ya sea sustancias orgánicas a modo de fijación o protección, como el uso de ácidos para limpiar los fijativos (ácido acético el más común). Ambas acciones muy típicas de las intervenciones de las restauraciones del pasado. El uso de agentes de limpieza en solución acuosa, favorece la disolución de dichas sustancias orgánicas en el interior de la porosidad del sustrato; material que una vez disuelto, aflorará casi con total seguridad en las operaciones de restauración. Este es un fenómeno que si se manifiesta de modo masivo y poco controlable puede hacer incluso imposible la aplicación de la solución de hidróxido de bario¹³⁵. Estas sustancias orgánicas presentes en el sustrato, pueden reaccionar con el hidróxido de bario y formar compuestos insolubles, dejando además la superficie permanentemente manchada de modo irreversible¹³⁶

sobresalga de los bordes abundantemente, pudiendo decidir o dejarlo libre sin contacto a la pared de tal modo que los cristales o residuos se impregnen en el papel y no en la superficie; o crear un borde perimetral de pasta de celulosa neutra *ArboceI*[®]*BC200* entorno al perímetro del *impacco*, como zona absorbente.

¹³⁴ Nombre atribuido comúnmente a la franja de pasta neutra (*ArboceI*[®] + agua destilada) que se crea a lo largo de todo el perímetro del *impacco* con la finalidad de absorber el exceso de solución e impedir que se difunda fuera de la zona delimitada del *impacco*. Evitando de ese modo, la formación de alones en la escena pictórica

¹³⁵ Así ocurrió en la restauración de las pinturas del ciclo giottesco que se encuentran dentro del edificio del museo del Bargello. Consultar capítulo 3, pp 344-350

Ver: **MARIOTTI PI.** “Le tecniche di esecuzione e lo stato di conservazione del ciclo giottesco nella Cappella della Maddalena al Museo Nazionale del Bargello di Firenze” en “Il ciclo giottesco nella Cappella della Maddalena al Museo Nazionale del Bargello di Firenze: Aspetti storico-artistici, tecniche di esecuzione, stato di conservazione, intervento di restauro e innovazioni metodologiche”. En Actas del congreso *Sulle pitture murali. Riflessioni, conoscenze, interventi. Scienza e Beni Culturali XXI* de Bressanone, Edizioni Arcadia Ricerche julio 2005. pp 39-58.

¹³⁶ En la restauración de las pinturas de la capilla del Altar Mayor de Santa Croce, obra de Agnolo Gaddi, este fenómeno se manifestaba en varios puntos del ciclo pictórico debido a las sustancias orgánicas aplicadas en



Fig 9. Paola I. Mariotti (OPD) mojado constantemente a través de papel Japón, el contorno de un impacco de limpieza realizado con Arbocel® BWW40 y sepiolita con solución de sales de amonio, contorneado por un bachino de pasta de celulosa poco humedecido, con la finalidad que éste absorba las posibles sustancias amarillentas de origen orgánico y no se creen alones. Los alones se consiguen evitar además, manteniendo constantemente humedecida el área externa que rodea el “bachino” del impacco. (“Le Storie della Vera Croce” ciclo pictórico de Agnolo Gaddi, Cappella Maggiore Santa Croce. Foto cedida por Paola I. Mariotti)

En situaciones en donde se pretenda minimizar la acción del disolvente debido a presencia de sulfatación mínima; o debido a la sensibilidad por parte de la superficie pictórica hacia el reactivo; se puede recurrir a otras modalidades de aplicación¹³⁷. Dichas modalidades se emplean también en limpiezas convencionales sin necesidad de que exista presencia de sulfatación; en tal caso las sales de amonio se usan como agentes de limpieza aprovechando

intervenciones de “restauración” el siglo XIX y a las posteriores limpiezas realizadas probablemente con ácido acético que había disuelto dichas sustancias e introducido en el interior de los poros del *intonaco*, aflorando en las operaciones de limpieza de la reciente restauración. Por ello en muchos casos tuvieron que repetirse los *impacchi* de carbonato de amonio y realizar varios *impacchi* absorbentes para evitar futuros inconvenientes estéticos irreversibles que se hubiesen producido después de la aplicación del hidróxido de bario.

¹³⁷ De todos modos los mejores resultados del tratamiento desulfatante se obtiene con suportante de pasta de celulosa impregnado de solución de sales de amonio, garantizando una acción superficial y en profundidad.

su capacidad de reblandecer sustancias orgánicas y saponificar sustancias grasas. Se trata en general, de aplicaciones con tiempos de contacto más breves, que pueden ser repetidas si fuese necesario. Las variantes más comunes al *impacco* clásico de sólo pasta de celulosa y carbonato de amonio (o bicarbonato) empleadas por la *scuola fiorentina* son:

- “Poltiglia” de sales de amonio¹³⁸ + sepiolita. Solución de sales de amonio mezcladas con sepiolita y poco agua, la suficiente para poder ser extendida a pincel o a espátula, previa interposición de papel Japón. Este sistema aporta menos agua al interior de la pared, gracias al poder absorbente de la arcilla y a los tiempos de contactos inferiores respecto a los empleados normalmente en *impacco* clásico de pasta de celulosa. Hay que tener en cuenta sin embargo, que las sales de amonio se aplican directamente en “cristales”¹³⁹ y por lo tanto su acción podría ser mayor que con el *impacco* de pasta de celulosa convencional. Se puede decidir usar carbonato o bicarbonato según la sensibilidad al medio alcalino de la superficie.
- “Poltiglia” de sales de amonio¹⁴⁰ + sepiolita+ Arboce!® BWW40, variante de la anterior con el añadido de pasta de celulosa muy fina, con el fin de aumentar la humedad en contacto con la superficie.
- “Poltiglia” sólo sales de amonio¹⁴¹ disueltos con poco agua hasta obtener la consistencia de una papilla “autosuportante” que pueda ser aplicada a pincel directamente sobre la superficie o sobre papel Japón. En este caso también, como en el anterior, hay que tener en cuenta su alta concentración amoniacal. Se trata en realidad de una pasta densa formada por una suspensión sobresaturada. Se aplican

¹³⁸ carbonato o bicarbonato de amonio

¹³⁹ Se trata en realidad del soluto en polvo que tiene que ser un poco triturado para realizar la mezcla homogénea, comúnmente llamado en “cristales”, o sea puro, tal cual viene comercializado, para distinguirlo de la solución de las sales de amonio.

¹⁴⁰ carbonato o bicarbonato de amonio

¹⁴¹ Este tipo de aplicación se llama también entre restauradores *poltiglia di “Cristalli d’ammonio”*, término muy difundido aunque no del todo correcto y que puede llevar a confusión, se trata del uso directamente de la sal de amonio seca, previamente triturada para obtener un polvo homogéneo con el que posteriormente se hará la mezcla con sólo la cantidad de agua necesaria para su aplicación.

capas muy finas y tiempos de contacto breves (normalmente decinas de minutos), pudiendo repetir la aplicación varias veces si fuese necesario.

- “Acqua satura d’ammonio, agua saturada de amonio aplicada directamente sobre el papel Japón, una o varias capas de papel según conveniencia. Se trata en realidad de la misma solución que se usa con frecuencia para devolver a su sede original los microlevantamientos de capa pictórica. Se aplica sobre el papel Japón, con la ayuda de un pincel y posterior tamponado con esponja natural embebida en la misma solución saturada. Durante el tiempo de aplicación es recomendable mojar constantemente la superficie con la solución con la ayuda de un nebulizador.
- “Soluzioni sotto punto di saturazione”. Soluciones por debajo del punto de saturación (del 5-10%). Aplicadas según el método de aplicación anteriormente descrito.



Fig.10 Paola I. Mariotti (OPD) realizando limpieza de una zona muy delicada realizada “a secco”. Tamponando constantemente y con la ayuda de un pincel, aplicación de soluciones de sales de amonio muy por debajo del punto de saturación. (“Le Storie della Vera Croce” ciclo pictórico de Agnolo Gaddi, Cappella Maggiore Santa Croce. Foto cedida por Paola I. Mariotti).

Cualquiera que sea la modalidad de aplicación del carbonato de amonio, ya sea a *impacco* clásico de sólo pasta de celulosa, o en cualquiera de las variantes anteriormente expuestas, será necesario; una vez terminada su aplicación; aclarar la superficie para eliminar el sulfato de amonio (resultado de la disolución del yeso por parte del carbonato de amonio) y limpiar además escrupulosamente la zona tratada con el fin de retirar el material orgánico reblandecido, el posible material oléico saponificado y por supuesto el carbonato de calcio de neoformación que se forme en superficie. En estadio todavía amorfo, mientras esté húmedo¹⁴², se tiene que eliminar (aunque sea imperceptible en este estadio debido a su aspecto transparente) antes de que se seque y forme pátinas blanquecinas de difícil eliminación. De todo lo dicho anteriormente se deduce que el proceso de lavado y limpieza de la superficie tiene que ser realizado con cuidado y detenimiento, pudiendo ser necesario dedicar períodos prolongados de tiempo para completar dicha operación.

Pasadas 3 o 4 semanas, una vez concluidas las operaciones de limpieza, se puede pasar a la siguiente fase desulfatante-consolidante del método. En algunos casos se dejan pasar incluso 3 o 4 meses porque la aplicación del hidróxido de bario conviene hacerla bajo ciertas condiciones ambientales idóneas de temperatura y humedad, que favorecen su aplicación y su absorción por parte del intonaco. Además hay que tener en cuenta que algunas de las reacciones que se desencadenan indispensables para un buen resultado del tratamiento no se producen de modo eficaz en condiciones de bajas temperaturas. Por lo tanto, generalmente se programan las fases de limpieza en los meses de primavera, para poder realizar la segunda fase en otoño; período del año más idóneo para conseguir una mayor absorción y penetración en el interior del intónaco de la solución de hidróxido de bario, debido a que los muros están más susceptibles a la recepción de humedad, una vez pasados los meses de evaporación y secado de las paredes del verano. En cualquier caso nunca se debería de realizar un *impacco* de hidróxido bario antes de las 3 semanas posteriores a la aplicación del carbonato de amonio, como ya he razonado en páginas anteriores, es importante respetar este tiempo mínimo, para que los subproductos de la reacción se hayan

¹⁴² Como ya reiterado, mientras la superficie esté húmeda se manifestará bajo forma de gel transparente; y tendrá que retirarse antes de que se seque y cristalice bajo forma de pátina blanquecina e insoluble

evaporado completamente¹⁴³ ya que se podría verse afectado el proceso natural del desarrollo y “asentamiento” de las reacciones de los compuestos que se han formado, ya sea por reacción espontánea, como aquellos por proceso gradual. Me refiero principalmente a respetar los tiempos de formación del retículo cristalino de carbonato de calcio de neoformación espontáneo¹⁴⁴, así como el que se pudiese formar gracias a la presencia del ácido carbónico (que al estar en disolución se transforma casi de inmediato en bicarbonato de calcio)¹⁴⁵. Es importante que este retículo cristalino de carbonato se cree sin interferencias, para que se produzca su poder cohesivo gracias al entrelazarse del retículo cristalino de neoformación, al ya existente del sustrato cálcico. Respetando todo lo anteriormente dicho se puede pasar a las operaciones de la segunda fase del método.

SEGUNDA FASE DEL MÉTODO: APLICACIÓN DE HIDRÓXIDO DE BARIO

Para su aplicación, tendremos que preparar la superficie para recibir el *impacco* con solución acuosa de hidróxido de bario. En el caso de que haya pasado varios meses desde el final del proceso de la primera fase, será prudente lavar la superficie escrupulosamente con ayuda de una esponja embebida en agua (y si se considerase oportuno, interponiendo una hoja de papel Japón) para eliminar cualquier sustancia incoherente que se haya depositado durante este arco de tiempo. En cualquier caso, el día antes de la aplicación del *impacco* de hidróxido de bario siempre será recomendable lavar la superficie con agua destilada.

Una vez tengamos la seguridad de que la superficie está limpia se procede a la aplicación de papel Japón sobre la superficie a tratar, así como a la creación de la protección perimetral de pasta de celulosa neutra¹⁴⁶ (llamada “*bachino*” en “lenguaje de andamio”). Todo ello como parte propedéutica a la aplicación del reactivo mezclado con la pasta de celulosa. Si la

¹⁴³ El amoniaco es una base y el hidróxido de bario otra, la presencia amoniacal podría interferir en el resultado final del tratamiento de la solución del hidróxido de bario, por ello es importante estar seguros de su completa evaporación.

¹⁴⁴ Hipótesis 1 de formación del CaCO₃ de la reacción (1) planteada en páginas anteriores

(1) $\text{CaSO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} + 2\text{NH}_4^+ + \text{SO}_4^{2-}$

¹⁴⁵ Disociación del ácido carbónico en agua: $\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{HCO}_3^-$ (ión bicarbonato libre)

$\text{HCO}_3^- + \text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$

Bicarbonato **Ca (HCO₃)₂** → deshidratación **H₂O**↑ → decarbonatación **CO₂**↑ → **CaCO₃**

(hipótesis 2 planteada en páginas anteriores 114-115)

¹⁴⁶ impregnada sólo con agua destilada

superficie a tratar fuese muy grande, la aplicación del papel Japón y del “*bachino*” puede prepararse el día anterior, para facilitar las operaciones del *impacco* ‘*del bario*’, jornada ya de por sí muy intensa.

IMPACCO DE SOLUCIÓN DE HIDRÓXIDO DE BARIO: PREPARACIÓN, APLICACIÓN, Y RETIRADO DEL MISMO.

Para facilitar la comprensión de esta segunda fase, articularé la explicación dividiéndola en cuatro puntos. Primero en la preparación, por una parte de la mezcla para el *impacco* de solución de hidróxido de bario, y por otra, la preparación de la superficie pictórica que va a recibir dicho *impacco*. Y posteriormente los pasos a seguir para la aplicación del *impacco* y para su correcta eliminación una vez finalizado el tiempo de contacto:

1. PREPARACIÓN DE LA MEZCLA DEL IMPACCO. SOLUCIÓN DE HIDRÓXIDO DE BARIO + PASTA DE CELULOSA: MÉTODO “CLÁSICO” DE PREPARACIÓN. MÉTODO “PREMISCELATO”

Como norma general se calcula para la preparación del *impacco* de hidróxido de bario, 100 gramos de hidróxido de bario en polvo por cada kilogramo de pasta de celulosa mojada previamente en agua destilada¹⁴⁷.

HIDRÓXIDO DE BARIO EN PASTA DE CELULOSA AL 10% =	100 g HIDRÓXIDO DE BARIO + 1Kg PASTA DE CELULOSA MOJADA (Arbocel® BC BC200+BC1000+H₂O)
---	--

¹⁴⁷ La cantidad de agua a añadir en la pasta de celulosa es un poco “a ojo”, al añadir agua tiene que obtenerse una pasta mojada homogéneamente y bien amalgamada, que sea una pasta consistente y que se mantenga unida, pero sin exceder en agua, sin que llegue a gotear. Como me apuntaba Paola I. Mariotti “*pasta che stia tutta insieme senza che colli l’acqua*”. Se aconseja poner en remojo la pasta seca un par de días antes de realizar la mezcla, de tal manera que se asegure que todas las fibras estén bien impregnadas de agua.

Material necesario:

- Hidróxido de bario octohidrato puro al 99% en polvo.
- Agua destilada
- Pasta de celulosa *Arbocel*[®] BC 200 y *Arbocel*[®] BC1000 (1:1)

Una solución saturada de hidróxido de bario en agua se obtiene ya a partir del 4-5% de soluto, aun así, la disolución de hidróxido de bario en agua que se utiliza en los *impacchi* es de concentraciones mayores, normalmente valores entre 8-12% ya que con dichas concentraciones se han constatado los mejores resultados. Se trata en realidad de concentraciones sobresaturadas con las que se obtiene un resultado desulfatante-consolidante eficaz. Dino Dini preparaba proporciones de polvo de hidróxido al 10%¹⁴⁸ e incluso al 15%¹⁴⁹ en peso, a añadir en la pasta de celulosa previamente mojada; para estar seguro de este modo de trabajar con una concentración de la disolución, seguramente de valores muy por encima de la sobresaturación.¹⁵⁰

¹⁴⁸ 100g de hidróxido de bario en polvo por cada kilo de pasta mojada

¹⁴⁹ 150g de hidróxido de bario en polvo por cada kilo de pasta mojada

¹⁵⁰ Proporciones en peso con las que en realidad obtenía concentraciones de disolución de hidróxido de bario en agua de valores del 12% aproximadamente (12,8-12,98% en proporciones del 10% y 15% respectivamente de hidróxido de bario sólido en pasta mojada, teniendo en cuenta que el 20% de la mezcla total corresponde a pasta de celulosa seca).

Por lo tanto, considerando que el agua lo aporta la pasta ya mojada, y que ésta se tiene que mezclar al polvo; es preferible trabajar con estos valores, muy por encima de la saturación, para estar seguros de que la solución que va a ser absorbida por la superficie pictórica sea con toda seguridad saturada; independientemente de las variables en juego: por ejemplo de cómo se mezcle la “pasta mojada” y el polvo, y de la cantidad de agua que contenga (La cantidad de agua que se decida aportar a la pasta, por ejemplo, no siempre será la misma, aunque en cualquier caso nunca debe de gotear).

Aunque se mezcle a conciencia, es siempre un proceso manual; siempre es mejor contar con ese margen que nos da seguridad, en vista de que la preparación no es “científica” y entran en juego muchas variables.

Por norma general, se aconseja añadir el 10% de hidróxido de bario sólido, en polvo, a la pasta de celulosa mojada “*in quantità comunque non inferiore al 10% in peso rispetto alla pasta di legno bagnata*” como aconseja Guidio Botticelli¹⁵¹ discípulo de Dino Dini.

En la práctica las proporciones son variables, muy común es la del 8%. Lógicamente dicha concentración será estipulada, según los casos, en base a la técnica pictórica¹⁵², al tipo de superficie pictórica y a las pruebas preliminares realizadas¹⁵³. En cualquier caso las concentraciones empleados en la metodología “del bario” suelen ser de porcentajes entre el 6% y el 10%, siendo la del 8% y 10% las más usadas.

También en este caso, como en el de la preparación del carbonato de amonio, se puede preparar la solución del hidróxido de bario en agua previamente y mezclarlo luego con la pasta mojada. Se podría decir que por una parte este último proceso de preparación propuesto es mas “científico” ya que nos asegura la real concentración del reactivo (no interfiriendo la variable de la pasta más o menos mojada), aunque este tipo de preparación puede conllevar otras complicaciones que hay que prevenir, principalmente el inicio del proceso de carbonatación en la solución antes de ser aplicado, o la cantidad de solución que puede quedar en el fondo del recipiente empleado para realizar la mezcla (usando en la práctica menos cantidad de solución). Afrontaré con detalle más adelante cuando explique los dos métodos de preparación de la mezcla para el *impacco*.

¹⁵¹ Guido Boticelli, alumno de Dino Dini y colaborador de su empresa de restauración durante años , no aconsejaba proporciones inferiores al 10% precisamente para asegurar concentraciones de disolución sobresaturadas y por lo tanto la plena eficacia del tratamiento.Ver:

BOTTICELLI G. “Metodologia di pulitura per pitture murali e di consolidamento con un materiale minerale (bario idrato)” en Actas del congreso *Il Restauro nelle opere d'arte*, Accademia Nazionale Virgiliana di Scienze Lettere e Arti, Mantova. Publ.Paolini. 1987, pág 52

¹⁵² En las zonas particularmente delicadas, como por ejemplo ante la presencia de alginante orgánico de las zonas realizadas “*a secco*”, se llegan a aplicar proporciones del 3% de hidróxido de bario (30 gr hidBa/ kg de pasta celulosa neutra).En las pinturas de Agnolo Gaddi de Santa Croce; cuya restauración finalizó el año 2011, algunas zonas fueron tratadas de este modo. Para mayores informaciones ver en páginas sucesivas el apartado dedicado a esta restauración a la que pude participar; además de la entrevista a su direstora técnica aportada en dicho apartado. Próximamente será publicado un volumen monográfico de carácter técnico-científico con más detalles técnicos y estudios científicos realizados durante la restauración del ciclo pictórico “*Le Storie delle storie della Vera Croce*” de la capilla del altar mayor de Santa Croce, que será complemento de otro volumen de reciente publicación de aspecto mas genérico sobre la restauaración del ciclo pictórico:

VVA Agnolo Gaddi. *La Cappella Maggiore*. Silvana Editori.Firenze. 2015

¹⁵³ Ver apartado “DÓNDE REALIZAR LAS PRUEBAS DE BARIO” páginas 160-162

Partiendo de la premisa que los cálculos son orientativos, a la hora de preparar el material para hacer un *impacco* de hidróxido de bario, se tiene en cuenta que para cubrir un metro cuadrado de pintura mural a tratar con un *impacco* de solución de hidróxido de bario, se necesitará alrededor de 4,5 kg (+o-) de pasta total.

Este cálculo orientativo, resultará útil para prever la cantidad de material necesario sobre todo a la hora de realizar el tratamiento en superficies de grandes dimensiones.

Es recomendable poner la pasta a remojo en agua unos dos días antes de tal modo que se impregne completa y homogéneamente antes de añadir el soluto de la solución. En cuanto a la cantidad de agua que hay que añadir a la pasta, se tendrá que tener en cuenta si se quiere obtener una pasta más o menos mojada, hecho que será estipulado en base a la capacidad de absorción de la pared. Esta es una consideración que se tendrá que tomar en cuenta en cualquier tratamiento por difusión *a impacco*, no sólo en la solución acuosa de hidróxido de bario. Para saber la capacidad de absorción de la pared es imprescindible conocer la técnica ejecutiva de la pintura y el tipo de soporte mural sobre la que reside la pintura. Es importante saber si el *intonaco* está extendido sobre un estrato de *arriccio* o si por el contrario carece de él¹⁵⁴ ya que la absorción de la solución variará considerablemente. Otra característica a tener en cuenta es en dónde está ubicada la pintura, sobre un muro realizado con ladrillos o en piedra. Si tenemos que realizar un tratamiento sobre una pintura cuya pared está construida de ladrillos, será posible realizar un *impacco* bastante húmedo ya que el material constituyente nos garantiza una buena absorción por parte del agua, asegurando que la solución de hidróxido de bario penetre en el *intonaco* correctamente, incluso llegue a ser absorbido por los ladrillos. Sin embargo ante una pared realizada en piedra o pared mixta piedra/ladrillo, nos encontraríamos ante un soporte menos

¹⁵⁴ En la restauración de la "*Maddalena*" de Piero della Francesca en el Duomo de Arezzo, pintura que carecía de *arriccio* y estaba realizada sobre un finísimo estrato de *intonaco*, el restaurador, Guido Boticelli, tuvo que recurrir a un *impacco* de hidróxido de bario con la pasta muy bien escurrida, poco húmeda, a demás de tener la precaución de extender un estrato fino de pasta, para que la solución fuese absorbida por el espesor mínimo de *intonaco*, sin provocar hacer migrar los excesos sobre la superficie en fase de evaporación, comportando la carbonatación del hidróxido sobre la superficie y no en el interior del *intonaco*.

Véase para mayor información:

BOTTICELLI G., CASCIU S. "La Maddalena di Piero della Francesca nella Cattedrale di Arezzo: il restauro" en I Quaderni dell'Arte, v.8. 1995, pp. 46-49

absorbente, por lo tanto el *impacco* deberá de ser menos húmedo para evitar, que durante la evaporación de la solución, el exceso de hidróxido de bario no absorbido por el soporte mural, carbonate en superficie no sólo consiguiendo la ineficacia del tratamiento sino la formación de pátinas blanquecinas en superficie.

En cualquier caso pasados unos días de remojo de la pasta (serán suficiente un máximo de dos días) se deberá prensar y escurrir manualmente, según el grado de humedad que se desee conseguir, antes de mezclar con el polvo del soluto. Los restauradores florentinos del *OPD* (en primer lugar Dino Dini) por comodidad operativa, han estipulado la preparación de los ingredientes de tal modo que facilite la preparación de la mezcla respetando proporciones, concentraciones y sobre todo para que el proceso de carbonatación inicie en el momento de la preparación e inmediata aplicación sobre la superficie pictórica y no antes, garantizando que los procesos desulfatantes sean completos, así como que los mecanismos de consolidación se desarrollen correctamente.

Actualmente se siguen dos metodologías de preparación, la más común y difusa es la ideada por Dino Dini y a la que se le podría llamar metodología "*classica*":

MÉTODO "*CLASSICO*" DE PREPARACIÓN

- I. Se preparan el día antes varias bolsas pequeñas individuales herméticamente cerradas de 200 gr cada una de polvo de hidróxido de bario.
- II. La pasta de celulosa mojada también se habrá cuidadosamente preparado el día anterior, en bolsitas individuales de 2Kg cada una. Las bolsas contendrán bolas de pasta mojada cuidadosamente prensadas y escurridas con las manos hasta el grado de humedad requerido (el tamaño de las bolas dependerá de la cantidad de material que quepa entre las dos manos).
- III. En el momento de la aplicación se irá mezclando el contenido de las bolsas (una bolsa de polvo de hidróxido por cada bolsa de pasta mojada) para preparar la pasta del *impacco* de hidróxido de bario según necesidad en un cubo de plástico. Hay que tener la precaución de limpiar bien el recipiente cada vez que se acabe la pasta y se prepare

de nuevo la mezcla con los ingredientes que se conservan en las bolsitas¹⁵⁵. Procediendo de este modo se asegura que el *impacco* de solución de hidróxido de bario no inicie el proceso de carbonatación antes de ser aplicado. Hay que tener en cuenta que el sobrante de la mezcla que no se haya utilizado se deberá desechar. Por ello es aconsejable abrir y mezclar en los cubos el contenido de las bolsas que se considere que se vaya necesitando.

Sabino Giovannoni, alumno de Dino Dini y restaurador del sector de pintura mural del *OPD* durante muchos años¹⁵⁶, famoso en el gremio por sus “inventos geniales” en la aplicación de varias metodologías de intervención en restauración de pinturas murales¹⁵⁷, ideó una metodología de preparación de la mezcla el día anterior con el fin de facilitar la operación de aplicación, y garantizar la precisa concentración de la solución. Este tipo de preparación resulta muy útil sobre todo a la hora de realizar el tratamiento en superficies de grandes dimensiones, en la que se debe de proceder rápidamente y son varios los restauradores que intervienen contemporáneamente. Para ello ideó lo que se llama comúnmente método “*premiscelato*”:

METODO “PREMISCELATO” (previamente mezclado)

El método previamente mezclado, consiste básicamente en la preparación de la mezcla de todos los ingredientes el día anterior a la aplicación del *impacco* de solución de hidróxido de bario. Por una parte facilita la operatividad en el momento de la aplicación del *impacco*, que

¹⁵⁵ Paola I. Mariotti entre sus consejos y aclaraciones sobre las precauciones que se deben de tener para evitar interferencias en la correcta carbonatación del hidróxido de bario, y para evitar que dicho proceso empiece en el momento de la aplicación del *impacco* en la pintura y no en la mezcla a la hora de la preparación de la pasta. Me recalca la importancia de ser meticuloso y cuidadoso en cada paso a realizar. Entre sus consejos, me insistía en la suma importancia de tener la precaución de aclarar bien el cubo en donde se realiza la mezcla una vez se haya acabado su contenido y se deba de preparar de nuevo mas mezcla, ya que el hidróxido de bario que quede residual iniciará su proceso de carbonatación en contacto con el aire y afectará a la nueva mezcla que se vaya a preparar a continuación.

¹⁵⁶ Actualmente desarrolla actividad como restaurador privado.

¹⁵⁷ Famosa es por ejemplo la de usar jeringuilla bicomponente para la aplicación de casinato de bario, o caseinato de calcio, como sustancias preconsolidante o la de aplicación mediante “*sotto vuoto*” de sustancias consolidantes en la pared.

es siempre un momento de por sí ya muy tenso debido a la rapidez y rigor con la que hay que proceder para que todas las reacciones químicas se sucedan de modo correcto para un resultado eficaz. Pero por otra parte, tiene sus inconvenientes, ya que hay que tener en cuenta una serie de precauciones que tienen que ser tomadas en consideración para que no se desencadene prematuramente el proceso de carbonatación del hidróxido de bario en la pasta antes de ser aplicada; requisito que no es tan fácil de cumplir si se prepara el día anterior y de modo inadecuado. En cuanto a este tipo de preparación existen lógicamente varias posturas y opiniones dentro de la propia *scuola fiorentina*; restauradores, que la defienden "*vivamente*" y restauradores que no comparten plenamente este tipo de preparación ya que ponen en duda la plena eficacia del método preparando de este modo. A parte de su practicidad, este proceso asegura cumplir con mayor exactitud el porcentaje de la concentración del soluto en el momento de la preparación de la solución del hidróxido de bario ya que se disuelve primero en el agua¹⁵⁸ y luego se mezcla con la pasta de celulosa. La crítica principal se basa en que preparada de este modo se puede iniciar prematuramente el proceso de carbonatación antes de ser aplicado el *impacco* si no se toman en cuenta las precauciones que hay que seguir estrictamente. También el hecho de que si no se mezcla a conciencia además el mismo día de la aplicación, parte de la solución, mezclada el día anterior, queda muchas veces en el fondo del recipiente en donde se ha preparado la mezcla, y por lo tanto el tratamiento podría resultar menos efectivo por falta de reactivo. Manteniéndome al margen de dichas defensas o críticas voy a explicar su preparación.

- I. Se tendrá que hacer un cálculo orientativo previo de la cantidad de pasta total (mezcla de solución y pasta de celulosa) que se necesita para aplicar en la superficie que requiere la intervención¹⁵⁹:
-Partiendo del cálculo orientativo que se necesitan aproximadamente 4,5 kg/m² ¹⁶⁰ totales de mezcla (solución de hidróxido +pasta de celulosa). Se

¹⁵⁹ Este cálculo no sólo es importante para preveer el material necesario, sino que hay que tener en cuenta que la cantidad previamente mezclada que no se use, se tendrá que tirar, por lo tanto con el fin de evitar derroche de material se deberá seguir este cálculo orientativo. En el método "clásico" sin embargo, las bolsitas preparadas con material de 2 kilos (pasta celulósica mojada) y 200 gramos (hidróxido en polvo) que no se usen no se tienen que tirar.

multiplica esta cantidad por los metros cuadrados de la superficie pictórica a intervenir.

-Del resultado total de la mezcla necesaria, se tendrá que considerar que el 20% será aproximadamente pasta de celulosa seca (*Arboce*® *BC200+BC1000*). Por lo tanto para saber la cantidad de solución de hidróxido de bario que se tiene que preparar, se tendrá que restar al total, el 20% y el resultado, será la cantidad de solución necesaria que haya que preparar.

-Para realizar una solución al 10%, se tendrá que calcular la cantidad de soluto necesario para alcanzar dicha concentración, en base a la cantidad total de solución necesaria a preparar para dicha superficie (cifra a la que se ha restado el 20% de la pasta seca).

Para ser más clara pondré un ejemplo:

Para tratar 10 m² de superficie pictórica calculamos que se necesitan aproximadamente 45 kilogramos de mezcal total. El cálculo de las cantidades de los ingredientes será en base a la cantidad orientativa de 4,5 Kg por metro cuadrado de superficie pictórica. En resumen sería el siguiente:

$$4,5 \text{ kg}/\text{m}^2$$
$$10\text{m}^2 \times 4,5 \text{ kg} = 45 \text{ kg de mezcla total}$$

→ El 20% de 45kg = **9 Kg** de pasta seca (*Arboce*® *BC200+BC1000*)

Del total se restan los 9 kilos que corresponden a pasta seca, el resto serán de solución de hidróxido de bario:

¹⁶⁰ Dato aportado por la restauradora Maria Rosa Lanfranchi del sector de pintura mural del *OPD*.

45kg-9kg=**36kg** de solución de hidróxido de bario

→ Se calculará la cantidad necesaria de soluto para la concentración de la solución. En este caso al 10%:

10% de 36Kg= **3,6Kg** de hidróxido de bario en polvo (el resto será de agua)

36Kg-3,6 Kg= **32,4Kg** de agua destilada

Por lo tanto una vez realizados los cálculos pertinentes sabremos la cantidad necesaria de cada material para realizar un *impacco* de hidroxido de bario al 10% en una superficie de 10 m²:

1. **3,6kg** de polvo de hidróxido de bario
2. **32,4kg** de agua destilada
3. **9kg** de pasta de celulosa 1:1 *Arbocel*[®] *BC200+BC1000*

Total **45 kg** de pasta total

En el caso de grandes superficies es muy importante realizar este cálculo para preveer la cantidad de material necesario, para no quedarse escasos de mezcla preparada en plena jornada de trabajo. Pero como ya he recalado, estos cálculos son orientativos y por lo tanto es aconsejable tener siempre preparadas algunas bolsitas de "método clásico" por si el cálculo previsto no fuese suficiente y así poder preparar un poco más de mezcla en el momento, con las dosis ya preparadas.

Una vez tenido en cuenta la cantidad de material necesario se procederá a su preparación:

- I. En un bidón de cierre hermético de capacidad adecuada a la cantidad de mezcla necesaria¹⁶¹ se preparará la solución acuosa de hidróxido de bario a la concentración determinada. Se llenará por lo tanto de agua destilada hasta

¹⁶¹ Normalmente se emplean los comunes bidones azules de cierre hermético de bayesta de 150litros de capacidad.

alcanzar la cantidad calculada¹⁶². Se añade la cantidad de bario en polvo que corresponda a la concentración estipulada para la solución y se mezcla.

- II. Se añade parte de la pasta seca total calculada y se mezcla todo con la ayuda de un mezclador industrial que se aplica a un taladro grande.
- III. Una vez mezclados los ingredientes se añade el resto de pasta seca encima y se cubre con un film de melinex o de polietileno a contacto directo, con el fin de evitar que entre en contacto con el aire.
- IV. Se cierra el bidón herméticamente hasta el día siguiente (Sabino Giovanonni lo cierra incluso al vacío)
- V. Al día siguiente se añade el resto de la pasta seca mezclando de nuevo con el mezclador industrial (incorporado a un taladro) y ya está lista para su uso inmediato.
- VI. Se distribuye la mezcla en varios cubos (normalmente uno cada dos restauradores), manteniendo el bidón siempre cerrado mientras no se tenga que coger mas mezcla.

Independientemente de la metodología de preparación de la mezcla del *impacco* a seguir, si “*classica*” o “*premiscelata*”; ésta tiene que ser cuidadosamente amalgamada con las manos¹⁶³ (si se trata de grandes cantidades con la ayuda del mezclador eléctrico) para que la distribución del reactivo sea homogénea, protegiéndonos en todo momento, las manos con guantes debido a la causticidad del reactivo.

Como comentaba en líneas anteriores, es conveniente preparar adecuadamente la superficie a tratar el día anterior para obtener los mejores resultados del método. Después del lavado previo a toda la superficie, será recomendable aplicar doble capa de papel Japón en la zona a tratar también el día anterior (este paso es imprescindible sobre todo en la realización de

¹⁶² Si el agua destilada proviene de una columna desionizadora instalada en el propio andamio, se tendrá que abrir poco el grifo para permitir que la columna trabaje lentamente y el agua se desionice correctamente, precaución que se debe de tener en cuenta de todos modos, en cualquier operación en la que se use la columna que produce el agua destilada.

¹⁶³ En todo momento se tienen que usar guantes y proteger los ojos con unas gafas específicas con el fin de evitar salpicaduras, ya sea en fase de preparación como de aplicación.

impacchi de grandes dimensiones no siendo imprescindible si se tratan pequeñas zonas). Preparando la pared el día anterior no sólo se facilita las operaciones de aplicación en grandes superficies del *impacco* de hidróxido de bario, sino que además la solución acuosa de bario difundida por *impacco* se absorberá mejor y en profundidad al encontrar la superficie seca. Si se aplica la solución sobre el papel Japón mojado, la solución penetrará menos, debido en parte a que la superficie porosa estará parcialmente saturada por el agua, actuando más en superficie. Por lo tanto, para obtener un resultado efectivo del tratamiento en profundidad; cuando el papel Japón se aplique el mismo día, se tendrá que tener la precaución de esperar a que esté seco, así como del mismo modo, el “*bachino*” realizado alrededor de la zona delimitada, deberá estar completamente seco antes de la aplicación del *impacco*, para que absorba de modo satisfactorio el exceso de solución.

2. PREPARACIÓN DE LA SUPERFICIE PICTÓRICA

Se recomienda la aplicación de dos capas de papel Japón para proteger y evitar los posibles “pelados” a la hora de retirar el *impacco* (otro momento también crítico del proceso), aunque en algunas ocasiones puede recurrirse a una única capa de protección, según se valore en cada caso¹⁶⁴. Normalmente se aplica primero una capa de papel Japón de gramaje fino (nº.502), un poco sobrepuesta una hoja respecto a la otra, seguido de otra capa de gramaje más grueso (nº.508) también sobrepuestas entre ellas e intercaladas respecto a la capa inferior.

¹⁶⁴ El número de capas de papel Japón que se interpone al *impacco*, viene determinado por el estado de degradación de la propia película pictórica. Si es muy pulverulenta, se aplicaran varias capas, generalmente bastan dos. La utilidad principal de contar con varias capas es que, en el caso de peligro de pérdidas de partículas de capa pictórica, es posible retirar el *impacco* primero levantando la hoja de papel a directo contacto con la pasta de celulosa; pudiendo dejar la capa en contacto con la superficie, que protegerá la superficie pictórica, pudiendo ser retirada delicadamente en un segundo momento.

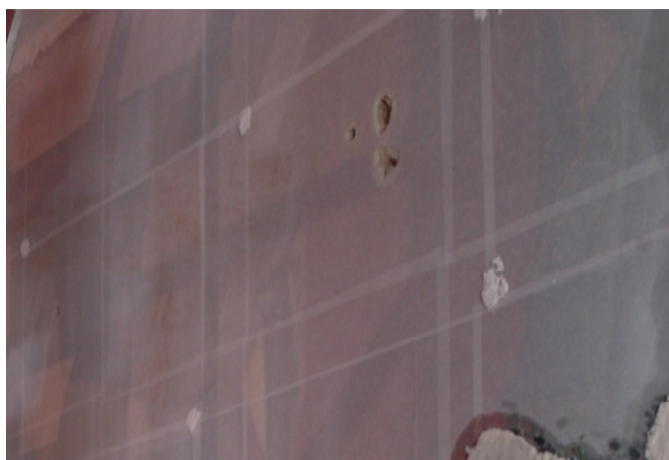


Fig 11. Detalle de un *impacco* en curso con solución de hidróxido de bario, se aprecia claramente la interposición entre hojas de la misma capa y la sucesiva capa ligeramente desfasada respecto a la inferior. Foto cedida por el sector de pintura mural del OPD.

Las hojas de papel Japón se aplicarán con la ayuda de pinceles anchos o brochas suaves impregnadas de agua. Se aplican con rapidez y, si es posible empezando de arriba abajo. Para asegurar que el papel se mantenga adherido a la pared hasta el día siguiente, se aplicarán pequeñas bolitas de pasta neutra (a modo de efecto “chinchetas”) teniendo la precaución de retirarlas en el momento de la aplicación de la solución a *impacco* de hidróxido de bario. De no ser así se corre el riesgo de que en ese punto preciso, no se produzca una buena carbonatación ya que la presencia de la pasta neutra inhibiría la difusión correcta del reactivo en ese punto¹⁶⁵. En previsión de una buena adhesión del *impacco*, se hacen pequeñas roturas frotando ligeramente el papel con el dedo creando varios “puntos de anclaje” para que no se corra el riesgo de que el *impacco* pueda caerse¹⁶⁶, también puede ser aconsejable aplicar una mezcla de agua con un poco de fibras de pasta de celulosa diluidas en ella y aplicarlo por toda la superficie protegida con el papel

¹⁶⁵ Precisamente aprovechando esta característica, las zonas que no van a ser tratadas con la solución de hidróxido de bario se protegen de este modo. Por ejemplo zonas doradas (e.g. auréolas), o zonas pintadas “a secco”, sensibles al poder gelificante del material orgánico y alcalino del hidróxido de bario.

¹⁶⁶ Cosa que puede llegar a pasar, y es por ello que se toman las precauciones pertinentes. Muy frecuente en aplicaciones en techos y bóvedas. En el caso de que esto ocurriese, se podría valorar el volver a aplicar el *impacco*, dependiendo de las horas de contacto que hubiese pasado en el momento de haberse desprendido.

Japón, creando una superficie mas rugosa contribuyendo a la adhesión del *impacco* y a impedir que éste se caiga.

Alrededor de la zona a tratar y a lo largo de todo su perímetro se realizará una banda de pasta neutra de unos 4 ó 5 cm con doble finalidad; por una parte saturar la porosidad de la superficie que circunscribe la zona y de este modo no dejar penetrar el reactivo en esta zona, evitando de este modo, la formación de posibles alones limítrofes a la zona del *impacco*, así como de velos blanquecinos de cristales de bario. Y por otra parte, esta banda neutra actuará de zona absorbente y recogerá los posibles cristales de carbonato de bario que a pesar de las precauciones tomadas se hubiesen formado en el límite de las “jornadas del bario”. Esta banda, que también se aconseja realizar en el *impacco* de carbonato de amonio (en la primera fase del método), en el caso del *impacco* de hidróxido de bario es imprescindible. El “*bachino*”¹⁶⁷ como así se le llama entre restauradores, se aplicará teniendo la precaución de dejar siempre un poco de papel Japón sobrante que sin embargo se mantendrá separado de la superficie¹⁶⁸.

¹⁶⁷ El “*bachino*” o cordón perimetral de pasta neutra, es muy útil también a la hora de hacer pruebas previas al tratamiento ya que de este modo se contornean claramente la zona delimitada.

¹⁶⁸ En el caso que incluso el “*bachino*” se sature de cristales de bario, serían recogidos en última instancia por este sobrante de papel del borde, es importante que este último fragmento no esté en contacto directo con la superficie para que quede la solución absorbida en el papel y no sobre la superficie pictórica.



Fig.12 Superficie preparada para recibir el impacco de solución acuosa de hidróxido de bario. En la imagen se puede apreciar la protección de papel Japón, fibras de pulpa de celulosa redistribuidas arbitrariamente sobre la superficie ya protegida, para aumentar la sujeción y puntos de pasta neutra aplicados sobre el papel Japón en puntos concretos para sujetar las hojas rectangulares de papel a modo de anclaje a la superficie una vez el papel se haya secado. Alrededor de la zona delimitada y protegida con papel, se aplica el "bachino" (protección perimetral de pasta neutro) que puede variar su ancho según conveniencia. Foto cedida por el sector de pintura mural del OPD

3. APLICACIÓN DEL *IMPACCO* DE SOLUCIÓN DE HIDRÓXIDO DE BARIO

Completado el paso previo, normalmente realizado el día anterior; se coge la mezcla de los cubos¹⁶⁹ (siempre con la manos protegidas con guantes) y se aplica rápidamente de abajo arriba¹⁷⁰. Se aplicará con la ayuda de las manos procediendo de igual forma que con el *impacco* de carbonato de amonio. Se extenderá una capa fina de unos 0,5 cm aproximadamente, compacta y homogénea, que deberá de ser del mismo grosor en toda la superficie del *impacco*, de tal modo que el resultado del tratamiento sea también homogéneo. Este punto es muy importante a tener en cuenta sobre todo cuando se trabaja en equipo, y son muchas manos las que intervienen. Se tiene que tener además, una extrema precaución en no dejar bolsas de aire. Entre la superficie pictórica y el *impacco*, debe haber absoluto y completo contacto. Por otra parte, hay que tener un especial cuidado con las posibles gotas de salpicaduras de solución que puedan caer involuntariamente en el momento de la aplicación, éstas deberán ser lavadas inmediatamente de la superficie, contrariamente precipitarían sobre la superficie.

La pasta impregnada de solución se aplica con movimientos cruzados de igual modo que se procede con el *impacco* de carbonato de amonio. Una vez aplicada la dosis sobre el muro (equivalente a la cantidad que cabe en una mano), se prensa bien contra la superficie y “*si fa camminare*”¹⁷¹ para asegurar una buena adhesión. Mientras se aplica, se van formando

¹⁶⁹ Los cubos contendrán la mezcla preparada o directamente en el momento (método clásico), o la que se vaya cogiendo de la pasta ya mezclada e impregnada de solución preparada el día anterior (método previamente mezclado)

¹⁷⁰ Como explicaré detalladamente en el apartado específico, excepcionalmente y debido a motivaciones de logística en la restauración de las pinturas de Agnolo Gaddi en la *Cappella Maggiore* de Santa Croce de Florencia, este orden de aplicación tuvo que ser necesariamente invertido. Para ello se tuvo que lidiar con una serie de inconvenientes que fueron superados magistralmente gracias a la preparación e indudable experiencia de los restauradores del sector de pintura mural del OPD: Fabrizio Bandini, Paola Ilaria Mariotti, Alberto Felici, y Maria Rosa Lanfranchi quien tuvo además el cargo de dirigir y coordinar la restauración de este ciclo pictórico. Ver : en este mismo capítulo “MI EXPERIENCIA ‘IN CANTIERE’” y “ENTREVISTA A LA DIRECTORA TÉCNICA DE LA RESTAURACIÓN DE LAS PINTURAS DE AGNOLO GADDI: MARIA ROSA LANFRANCHI” páginas 249-259

¹⁷¹ Ver metodología de aplicación del *impacco* de carbonato de amonio. Primera fase del método en las páginas 132-141

inevitablemente alones de la solución de bario en el papel Japón, es justo allí en dónde se tiene que proceder aplicando la siguiente dosis, para que no se produzca una carbonatación prematura en esta zona mojada cubriéndola de inmediato con la pasta del *impacco*. De no proceder de este modo, en esa zona se crearía una carbonatación superficial e impediría una buena absorción de la dosis de pasta de *impacco* aplicado posteriormente. El momento de la aplicación hay que realizarlo, como se deduce de la explicación, con gran agilidad, velocidad y destreza, pero a su vez pensando y razonando cada movimiento que se realiza, ya que cualquier pequeño error podría afectar seriamente al resultado del tratamiento.

Lo ideal es realizar zonas cubiertas por un gran *impacco* por varios motivos. Por una parte, cuanto mayor sea la dimensión del *impacco*, más lenta será la evaporación de la solución y por lo tanto se verá favorecida la gradual carbonatación en profundidad y formación de un óptimo retículo cristalino¹⁷². Por otra parte se obtiene un resultado más homogéneo y se evita la posible formación de alones en las zonas que delimitan el *impacco*. Si no se puede realizar un *impacco* único, se tendrá que realizar por zonas delimitadas contorneando figuras o colores. Los *impacchi* en tal caso deberían de ser de formas lo más irregulares posibles, en previsión a posibles alones y velos blanquecinos de cristalización que pudieran formarse en superficie¹⁷³.

Se deja actuar normalmente de 4 a 6 horas, este tiempo es relativo y variable. En realidad, el tiempo de contacto lo marcará el propio *impacco* junto a la capacidad de absorción del soporte mural, y se tomará la decisión del momento de retirarlo ayudados por la propia experiencia ya que se trata de una decisión muy empírica¹⁷⁴. El *impacco* se deberá quitar en el momento “justo”, y por lo tanto que no esté ni demasiado seco ni demasiado húmedo. El momento ideal se podría decir que es cuando la pasta del *impacco* está aparentemente seca en superficie, pero en realidad al tacto ligeramente húmeda; sin llegar nunca a dejarla secar completamente porque en tal caso, se corre el riesgo de producir pérdidas de capa pictórica

¹⁷² Cuánto más lenta sea la evaporación, mayores y más transparentes serán los cristales formados

¹⁷³ Precisamente con el fin de evitar estos inconvenientes se realizará el cordón perimetral de pasta neutra. Aún así cuántas mayores sean las precauciones tomadas en este aspecto mucho mejor.

¹⁷⁴ Si no se tuviese experiencia, es importante estar acompañado de profesionales que la posean

en el momento de quitarlo y se podría producir con cierta facilidad “pelados” del capa pictórica. Si se deja durante mucho tiempo, se corre el riesgo además que ya sea el papel, como la pasta de celulosa se adhieran demasiado a la superficie con el riesgo de llevarse parte de capa pictórica o pequeños gránulos de pigmento, e incluso que se reabsorba de nuevo el reactivo; hecho que conllevaría a que se produjese la carbonatación en el interior del *impacco*, en lugar de dentro del *intonaco* pictórico y por lo tanto a un resultado ineficaz. Por ello es sumamente importante saber y valorar cuándo es el momento justo de retirar el *impacco*, algo que sólo la experiencia, unido al sentido común nos guiará.

Si por el contrario el *impacco* se retira prematuramente, por lo tanto cuando está todavía demasiado húmedo, la solución que impregna la superficie, porque no ha penetrado del todo, ni ha completado su proceso de cristalización, se podría producir por contacto con el CO₂ del aire, velos blanquecinos irreversibles. De hecho cuando el bario carbonata rápidamente; como es el caso de una gota de reactivo que salpica accidentalmente mientras se aplica el *impacco*; es más fácil poder quitar el velo blanquecino formado puntualmente, porque precipita sin reaccionar con otras sustancias y adquiriendo una estructura amorfa. Sin embargo, en situaciones de *impacchi* retirados prematuramente, o cuando desafortunadamente cae accidentalmente¹⁷⁵, en realidad en estos casos la solución sí ha tenido tiempo de reaccionar con otras sustancias y de carbonatar correctamente; al menos de modo parcial. En estas circunstancias las pátinas blanquecinas que se podrían formar podrían resultar irreversibles. Por lo tanto, hay que valorar cuando se cae un *impacco* si se tiene que volver a aplicar o mejor no. Si un *impacco* se cae en las primeras dos horas y la superficie está todavía muy húmeda, siempre se aconsejará volver a aplicarlo para que la superficie saturada, y por lo tanto con mucho reactivo presente, en contacto con el aire no produzca velos blanquecinos.¹⁷⁶ En muchos casos los velos blanquecinos se manifiestan por

¹⁷⁵ Más frecuente en techos y bóvedas.

¹⁷⁶ A propósito del momento idóneo de retirar un *impacco* y de las consecuencias de hacerlo prematuramente, o por el contrario de modo tardío, existe un interesante trabajo de pruebas de laboratorio empíricas realizado por Laura Ciceri en los locales de la Fortezza da Basso del OPD y dirigidos por Maria Rosa Lanfranchi cuyos resultados se recogen en su tesina: *L'idrossido di bario e il suo utilizzo nel restauro. Dalle prime applicazioni alle ultime sperimentazioni*. del “Corso técnico di restauro dipinti murali, materiali lapideo e litoide” año académico 2002-2003, pp.57-80

“defecto” de tratamiento (poca cantidad de solución de hidróxido de bario), y por lo tanto por poca cantidad absorbida de la solución por parte del sustrato, repitiendo el tratamiento el problema puede resolverse seguramente.

4. CÓMO RETIRAR EL IMPACCO

El *impacco* se retirará levantando de una esquina; primero con cuidado de la capa de papel Japón a contacto directo con el *impacco*, acompañado de la pasta de celulosa; y verificando a su vez, que la hoja de papel que está en contacto directo con la superficie también se pueda desprender sin problemas. Si así fuese se retirará a la vez los dos estratos de papel¹⁷⁷ junto a la pulpa de celulosa del *impacco*. Si se presentasen dificultades o pérdidas de color durante esta acción, se retiraría primero la pasta de celulosa sólo con la primera capa de papel a contacto directo con el *impacco*, dejando sobre la pared, la que está en contacto con la superficie pictórica, que se retirará delicadamente en un segundo momento. Para ello y sólo si fuese necesario, se recurriría para retirar esta segunda capa, a la ayuda de una esponja muy escurrida tamponado con cuidado la zona (atención a este momento, ya que el uso del agua podría ayudar a hacer migrar el reactivo en superficie y afectar el resultado en profundidad del tratamiento, se deberá limitar su uso sólo si fuese estrictamente necesario). Normalmente el *impacco* se quita por fragmentos pequeños ya que la operación realizada de esta manera se controla mejor¹⁷⁸. Una vez quitado el *impacco* íntegramente se pasarán brochas suaves para eliminar cualquier residuo seco de celulosa. La superficie se lavará con agua destilada pasadas al menos 3 semanas, es importante respetar estos tiempos para no interferir en los procesos de reacciones en curso, sobre todo en la formación de sulfato de bario que completa y garantiza el proceso desulfatante tratamiento.

¹⁷⁷En algunos casos, en dónde la superficie pictórica no este muy disgregada, puede que se decida interponer un único estrato de papel Japón entre el *impacco* y la superficie pictórica.

¹⁷⁸ Si se encontrase dificultad en quitar la pasta del *impacco* debido a haberse retirado de modo tardío, se podría ayudar mecánicamente con ayuda de las manos o de espátulas, procediendo con movimientos delicados con la finalidad de rebajar el espesor del *impacco* hasta poder llegar a la segunda capa de papel Japón, y poder retirar las capas de protección de papel delicadamente, fuese necesario tamponado delicadamente con una esponja apenas humedecida, para no afectar con ello, en los procesos químicos desencadenados por la aplicación de la solución de hidróxido de bario.

5. DÓNDE REALIZAR LAS PRUEBAS PREVIAS DEL “BARIO”

Este es un punto sobre el que quiero hacer hincapié, ya que es fundamental la elección del punto en dónde realizar las pruebas previas a la aplicación. En dichas pruebas, no sólo se testará la efectividad de la solución de hidróxido de bario, la posible aparición de efectos indeseados, y por lo tanto su pertinente aplicación; sino que se podrá entender el tipo de absorción por parte de la superficie y calibrar el grado de humedad que tendrá que tener el *impacco*, así como la concentración necesaria de la solución de hidróxido de bario.

Es un pasaje muy importante en la programación de una campaña de *Ammonio-Bario*, precisamente porque se decide hacer el “bario” (o no hacerlo) en base al resultado satisfactorio de dichas pruebas, si así no fuese, lógicamente se debería renunciar a su aplicación. Esta claro que es una intervención que se debe de prever con antelación, no es un tratamiento que se pueda improvisar. Pero si las pruebas nos aportan resultados satisfactorios podemos aplicarlo con seguridad, todo lo que se verifique en sede de pruebas nos orientará a lo que será su aplicación (en el caso de que se decida hacerlo). La ventaja de este reactivo es que una vez aplicado y seco no sufre variaciones¹⁷⁹ ni amarillea como otras sustancias (sobre todo algunos polímeros sintéticos). Por lo tanto, una vez se tengan claras y se sea consciente de las problemáticas que posee la pintura mural objeto de intervención, se decidirá en dónde realizar dichas pruebas. Las zonas elegidas serán justo aquellas en las que ya se intuye que se puedan manifestar más complicaciones. Quien trabaja sobre una pintura mural conoce las problemáticas que se pueden manifestar, porque previamente ha seguido ya las fases de preconsolidación y de limpieza; y por lo tanto, conoce precisamente cuáles son éstas zonas más delicadas en dónde sería conveniente realizar las pruebas. El restaurador conoce las áreas más problemáticas..., las zonas más porosas,...sabe dónde ha quedado más suciedad por imposibilidad a veces de realizar limpiezas en profundidad...

Como sabiamente me aconsejaba Maria Rosa Lanfranchi, la sede de las primerísimas pruebas del “bario”; que deben de ser muy pequeñas (estamos hablando de centímetros

¹⁷⁹ Por supuesto sí sufrirá variaciones con el paso del tiempo. Si se realiza el tratamiento en exterior, debido a los agentes atmosféricos, como la lluvia, o bajo condiciones de fuerte contaminación; de algún modo puede “consumirse” el estrato recohesionado y reforzado por efecto del tratamiento. Sin embargo, de lo que sí podemos estar seguros es que, una vez seco nunca se verá afectado por un proceso de amarilleamiento.

cuadrados); "se tienen que hacer en las zonas más difíciles no en las zonas fáciles": en dónde hay residuos de suciedad por ejemplo, dónde se ha tenido que realizar una preconsolidación sin posibilidad antes de limpiar, por lo tanto será importante verificar en esta zona que no exista una sensibilidad del adhesivo preconsolidante hacia la acción del hidróxido de bario. Es justo allí en dónde se deben de realizar.

Se deberá hacer pruebas también en aquellos pigmentos que pueden presentar una sensibilidad por parte del reactivo. Por ejemplo en presencia de azurita, en donde no existiría el problema de la solubilidad del pigmento por la formación de complejos de cobre, como ocurre con las sales de amonio, pero sí se podría formar óxido de cobre por ejemplo, o pátinas blanquecinas debido a la alteración del aglutinante con que fue aplicada la azurita.

Por lo tanto, es en estas zonas que donde a priori se puede intuir, que podrían desencadenarse problemas en dónde debemos realizar pruebas. Si tenemos que tratar una pintura con fuerte sulfatación y disgregación de la pintura pictórica, merece la pena realizar pequeñas pruebas para testar este tipo de fenómenos antes de renunciar al tratamiento, que si funciona, ayudaría a resolver la sulfatación y daría cohesión de nuevo al intónaco pictórico.

Hay que señalar de todos modos, que la pruebas preliminares, que insisto deben de ser pequeñas (la sensibilidad del bario ya se ve en pequeñas porciones), pueden dar información confusa en otros términos. Maria Rosa Lanfranchi me señalaba al respecto que debido precisamente a sus reducidas dimensiones, será necesario en un segundo momento, realizar pruebas un poco más grandes sobre todo destinadas a calibrar los porcentajes de concentración de la solución; el tipo de absorción por parte de la pared, y por lo tanto el grado de humedad de la pasta del *impacco* (si tiene que estar más o menos mojado). Informaciones éstas que las pruebas de dimensiones reducidas no nos pueden dar.

En el caso de encontrarse ante una pintura con fuerte decohesión pero de un estrato de intónaco muy fino, es inútil aplicar una *impacco* muy mojado ya que la mayor parte de la solución, en lugar de ser absorbida por la pared, bajará hacia el suelo, con resultado poco efectivo del tratamiento y una acumulo de reactivo en la zona inferior, en este caso la

prueba que se realizará, será de un *impacco* fino y poco mojado. Sin embargo ante un intonaco muy receptivo, se realizará una prueba con un *impacco* grueso y bien húmedecido. Todas estas premisas dependerán lógicamente de la sensibilidad del restaurador en base al conocimiento de la obra de arte que habrá adquirido durante su trabajo. Pero es realmente importante dedicarle una particular atención a toda esta fase de pruebas, por que la decisión de realizar el tratamiento con hidróxido de bario, de la concentración de la solución a usar, así como dónde aplicarlo y en dónde no, se basará en el resultado de estas pruebas.

*"Bisogna andare a trovare proprio i problemi. Insisto, sai che una zona e rimasta meno pulita...prova lì il bario, al meno preventivi se viene male..o invece ti rendi conto che nonostante tutto viene bene, oppure non viene 'tanto male' da rinunciare"*¹⁸⁰.

Maria Rosa Lanfranchi me insistía en la importancia de la realización de estas pruebas. Está claro que el tratamiento se hace ante situaciones de sulfatación y decohesión, y por lo tanto ante la presencia de una superficie decohesa, en dónde es necesario un tratamiento desulfatante y consolidante. Por ese motivo, y ante la convicción de los restauradores fiorentinos que el tratamiento (si se reúnen las condiciones propicias para ser aplicado) es el mejor y más pertinente para la pinturas murales tradicionales de base carbonática. En zonas críticas, Lanfranchi sugiere que merece la pena hacer pruebas; a pesar de que *a priori* intuíamos que estamos ante zonas en donde se debería renunciar al tratamiento. En algunos casos podemos sorprendernos ante los resultados. Si así no fuese, al menos estamos convencidos, que si renunciamos al tratamiento, es porque estamos seguros de su imposibilidad de aplicación.

¹⁸⁰ Comunicación verbal de Maria Rosa Lanfranchi

V. PROBLEMAS MÁS FRECUENTES EN APLICACIÓN *IMPACCO BARIO*: MANCHAS Y VELOS BLANQUECINOS. INCOMPATIBILIDADES, INEFICACIA Y LÍMITES DEL METODO. CRÍTICAS. VARIACIONES

Los efectos indeseados manifestados después del tratamiento del “bario” se pueden atribuir a dos motivos principalmente: una incorrecta aplicación durante el proceso del método, o debido a aquellos casos en donde los reactivos del método son incompatibles con los pigmentos o materiales pictóricos de la superficie mural.

MANCHAS Y VELOS BLANQUECINOS

Ante esta frecuente y lógica preocupación por parte de los restauradores, Fabrizio Bandini¹⁸¹, restaurador que tiene una gran experiencia a sus espaldas; en sus explicaciones magistrales acerca del método y las aclaraciones a mis dudas, me transmitía con seguridad y rotundidad que los efectos indeseados; los temidos “velos blanquecinos”, y la aparición de posibles manchas amarillentas; no son tan frecuentes si el método viene aplicado correctamente y se tienen en cuenta debidamente las posibles incompatibilidades. La experiencia de aplicación del método *Ammonio-Bario* de Fabrizio Bandini adquirida durante años le hace transmitir esa seguridad y control del proceso cuando habla de él. En cuanto al cómo evitar la aparición de velos blanquecinos y posibles manchas, me tranquilizaba afirmando que su aparición no es tan frecuente si se toman las debidas precauciones. Desde luego su admirable seguridad y rotundidad cuando habla de ello, deriva de su larga experiencia y de un bagaje adquirido durante el ejercicio de su profesión, y por supuesto como no, de haber aprendido precisamente del “gran maestro Dini”, y de haberlo aplicado en infinitas ocasiones a lo largo de su carrera profesional¹⁸². Me insistía desde luego, en la importancia de conocer el método, sus reacciones, sus propiedades; tener absoluto conocimiento de la materia que se va a tratar, con el fin de evitar cualquier incompatibilidad por parte de los reactivos y los materiales constituyentes de la superficie pictórica a tratar.

¹⁸¹ Informaciones aportadas por el restaurador en comunicación verbal

¹⁸² Fabrizio Bandini se ha jubilado este otoño del 2015 de su cargo de funcionario ministerial, como restaurador jefe del sector de pintura mural del *OPD*, cargo que desempeñaba desde 1977; continúa su actividad docente en varias entidades privadas y regionales.

Su seguridad es tal, que incluso me afirmaba que al tratamiento se le ha atribuido siempre "una injusta mala fama". Me aclaraba que tomando las precauciones debidas esos efectos blanquecinos se pueden evitar y en otros casos incluso corregir, según sea el origen y la causa que lo haya podido provocar.

El hidróxido de bario se aplica a *impacco* precisamente para evitar que se formen patinas blanquecinas debido a una carbonatación sobre la superficie, en lugar del interior del *intonaco*. La propuesta de la aplicación por *impacco*, hizo que el tratamiento con hidróxido de bario fuese posible en pintura mural. El hidróxido de bario como consolidante de material lítico ya se conocía en el siglo XIX, pero a pesar de sus conocidas óptimas propiedades consolidantes estos métodos tuvieron que ser abandonados precisamente porque no se conseguía un tratamiento en profundidad, y principalmente por la precipitación del reactivo en superficie y consecuente aparición de patinas blanquecinas. La genialidad de difundir la solución a través del *impacco* fue propuesta por Dini, porque ya la había usado con éxito en la extracción de la *salnitro* abundante manifestada en los días sucesivos a las inundaciones (basílica de *Santa Croce* Noviembre 1966). El uso de la pasta celulósica fue realmente revolucionario y decisivo para poder volver a tener en cuenta este reactivo desulfatante-consolidante. A través de la pasta de celulosa se consigue difundir la solución en profundidad e impide contemporáneamente una carbonatación sobre la superficie. Es por ello, que en el momento de aplicarlo se hace hincapié en una aplicación cuidadosa y consciente con la obtención de máxima adherencia. El *impacco* no sólo es un medio de aplicación que facilita el tratamiento, sino que su uso es "imprescindible" para la obtención de un buen resultado. Igual de importante, será el momento en el que tiene que ser retirado el *impacco*, en este aspecto; como ya he explicado en líneas anteriores, retirar un *impacco* anticipadamente podría provocar la carbonatación de la solución en superficie y la formación de pátinas blanquecinas.

Muchas veces los velos blanquecinos no son debidos a la aplicación del segundo reactivo del método, sino que tiene su origen en la primera fase del método (i.e limpieza- desulfatación con *impacco* de carbonato de amonio). Es importante, como bien me aclaraba Fabrizio Bandini, que la fase de limpieza, cuando se debe de realizar un tratamiento con "bario" se

realice con mucha precisión. Las pátinas blanquecinas podrían aparecer después del *impacco* de hidróxido de Bario debido a un aclarado deficiente y una limpieza incompleta después de la aplicación del carbonato de amonio. Aunque por otra parte, como bien me apuntaba el propio Fabrizio, no podemos pensar que tenemos que limpiar “tanto” para obtener “un buen bario”, en este sentido el método *Ammonio-Bario* encontraría una limitación en su aplicación. Si no se pudiese limpiar correctamente para recibir el segundo reactivo, el hidróxido de bario no podría aplicarse. Hay que limpiar escrupulosamente la superficie, y retirar todas las sustancias incoherentes; como aquellas de origen orgánico que han sido reblandecidas por la acción gelificante del carbonato de amonio¹⁸³; así como los sulfatos de calcio diluidos y transformados en sulfato de amonio; como el carbonato de calcio de neoformación que se hubiese podido formar en superficie, fruto de la propia reacción del reactivo (carbonato de amonio) en presencia de sulfato de calcio en superficie¹⁸⁴. Por otra parte, no debería quedar residuo alguno de sulfato de calcio sobre la superficie, porque éste si sería responsable de los velos blanquecinos que se formarían con la aplicación del segundo reactivo (hidróxido de bario), y la consecuente formación de sulfato de bario insoluble de color blanquecino en superficie.

Es por todo ello que tenemos que plantearnos a priori, si la limpieza podrá llevarse a cabo de tal manera, que en la superficie no queden sustancias que puedan reaccionar con el hidróxido de bario; produciendo resultados indeseables tales como los nombrados velos blanquecinos o manchas amarillentas. En el caso de que la superficie no pudiese ser limpiada de modo adecuado para la recepción del segundo reactivo, el método encontraría una limitación en su aplicación. En este caso “el fin no justificaría los medios”. Si una superficie no soporta una limpieza adecuada, y no garantiza las condiciones requeridas para la

¹⁸³ Estas sustancias si no son eliminadas podrían verse alteradas por el bario formando compuestos insolubles. Como podría ser el caso de residuos de sustancias de origen oléico, que después del tratamiento del hidróxido de bario, pueden formar “jabones insolubles”, que se manifiestan como manchas amarillas irreversibles sobre la superficie. En estas zonas críticas es importante realizar pruebas previas.

¹⁸⁴ En cuanto a la formación del carbonato de calcio en superficie, insisto que cuando la superficie está todavía húmeda se presenta bajo forma de gel transparente e incoloro, y por lo tanto de fácil eliminación; tenemos que estar seguros de haberlo eliminado completamente, de lo contrario, una vez seco carbonataría y formaría pátinas blanquecinas. La aparición de dichas pátinas se atribuyen muchas veces erróneamente, a la acción del segundo reactivo.

recepción del segundo reactivo, el método no debería aplicarse. Bandini me insistía en este concepto y según sus propias palabras me decía *"Bisogna pulire bene per un sicuro buon risultato"*¹⁸⁵, pero por otra parte no se puede pensar en "limpiar mucho" si la superficie no lo permite con la finalidad de poder aplicar el hidróxido de bario. Según propias palabras del restaurador: *"non si puo pensare a pulire tanto per ottenere un buon bario"*.

Por lo tanto de todo lo anteriormente dicho se deduce, y hay que tener en cuenta para evitar efectos indeseados que:

- El momento de la limpieza es crucial, para obtener un buen resultado final en el tratamiento *Ammonio-Bario*, por ello, como ya he dicho cuando hablaba de esta fase, hay que aclarar y limpiar con detenimiento dedicándole, si fuese necesario, varios días después de haber retirado el *impacco* de carbonato de amonio, y repetir éste último tantas veces fuese necesario si la superficie pictórica lo permite. En cuanto a la importancia de la eliminación del sulfato de calcio en superficie quiero aclarar que no se trata sólo de una finalidad estética (velo blanquecino)¹⁸⁶; sino también porque en presencia de un alto porcentaje de sulfato de calcio, si estos no fuesen correctamente eliminados, la solución de hidróxido de bario reaccionaría con facilidad directamente con ellos formando sulfato de bario; debido a que el bario es muy reactivo a los iones de azufre, y por lo tanto formarían un nuevo compuesto iónico, que además sobre la superficie, se manifestaría como velo blanquecino. Con el agravante, que el exceso de solución destinado a formar los compuestos responsables del efecto consolidante: carbonato de bario ($Ba(OH)_2 + CO_2$) por una parte, y por otra, hidróxido de calcio ($Ba(OH)_2 + CaCO_3$) que acabará formando carbonato de calcio; se vería parcial o totalmente comprometido en la reacción con el sulfato de calcio ($CaSO_4 \cdot 2H_2O + Ba(OH)_2$); disminuyendo, o lo que sería peor, anulando el efecto consolidante que se pretende obtener, y por lo tanto obteniendo un resultado cohesivo del tratamiento ineficiente.

¹⁸⁵ Comunicación verbal de Fabrizio Bandini realizada personalmente en sus aclaraciones a mis dudas

¹⁸⁶ Como ya he citado anteriormente ver

Op cit BANDINI F., LANFRANCHI M.R, SENSERINI U. 2001, pp. 129-130

La eliminación parcial de sulfato de calcio, cuando existe una presencia masiva de esta especie salina, conllevaría a un resultado desulfatante satisfactorio, pero sin embargo a un resultado consolidante deficiente por lo anteriormente dicho. La mayor parte de la solución de hidróxido de bario estaría comprometida en el proceso desulfatante ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{Ba}(\text{OH})_2$: sulfato de amonio \rightarrow sulfato de bario) pero también en el proceso desulfatante mediante "pasivación" del yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{Ba}(\text{OH})_2$: sulfato de calcio bihidrato \rightarrow sulfato de bario). Sin formarse apenas los compuestos consolidantes que en la segunda fase se forman gracias al exceso de solución (BaCO_3 y parte de CaCO_3). En tal caso, si fuese posible, sería aconsejable repetir el *impacco* con el fin de obtener el efecto consolidante deseado.

- Como consecuencia de un tratamiento de "poco bario" podría suceder, que al no crearse el retículo cristalino homogéneo de carbonato, se verifique un efecto óptico blanquecino debido a la difracción de la luz. Esto podría ocurrir por poca cantidad de solución en exceso; que podría ser por un cálculo erróneo en la preparación de la mezcla o por los motivos anteriormente explicados: ante una masiva presencia de sulfatos de calcio, o por una insuficiente eliminación del yeso en la fase de limpieza-desulfatante, si ésta no se lleva a cabo completamente, el exceso de hidróxido de bario estaría comprometido en la reacción pasivante de los sulfatos de calcio, en lugar de carbonatar (BaCO_3) o de generar, por contacto con la propia matriz carbonática, hidróxido de calcio, que contribuirían ambos al efecto consolidante.

Repetiendo el tratamiento se completa el estrato de carbonato bario-cálcico obteniendo de este modo el estrato cristalino homogéneo deseado, por lo tanto transparente. Quería resaltar que según avanza el proceso de carbonatación, el estrato de carbonato es mas transparente debido a su completa formación cristalina.

- Otro de los efectos blanquecinos con los que no podemos encontrar al realizar el bario, es el producido por las gotas accidentalmente caídas durante la aplicación del *impacco*. Tenemos que tener mucho cuidado si estas gotas salpican sobre una zona mojada, ya que estas sí carbonatarían (para una buena carbonatación es siempre necesaria la presencia de agua) formando una zona marcadamente blanquecina que puede ser difícil de eliminar si no nos damos cuenta enseguida. Sin embargo, gotas

que salpican accidentalmente en una zona seca, no nos deberían preocupar tanto, ya que el bario suele formarse en estos casos de manera amorfa, por lo tanto no se crea el retículo cristalino homogéneo y coherente sino un polvillo de carbonato de bario poco coherente blanquecino (Matteini *et Moles* 1987)¹⁸⁷ que se podrá eliminar fácilmente sin acarrear grandes problemas siempre y cuando se elimine de la superficie.

- También pueden darse fenómenos de zonas blanquecinas debido a la presencia de sulfatos de magnesio ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$) en superficie, dando problemas de precipitación sobre la superficie, ya sea en fase de tratamiento con carbonato de amonio como con hidróxido de bario. De todos modos la presencia de sales de magnesio en superficie son poco frecuentes y están limitadas a un tipo de *intonaco*¹⁸⁸. Estas sales tienen apariencia de musgo con formaciones aghiformes agrupadas a modo de “flores blancas”. Gracias a su gran solubilidad (solubilidad del sulfato de magnesio: 269 g/litro a 20°, solubilidad del sulfato de calcio 2,4 g/litro a 20°) es posible en fase de limpieza poderlos eliminar con la ayuda de *impacchi assorbenti* neutros (1 parte di sepiolia y 2 partes de *Arboce!® BWW40*). En cuanto a la interacción con el carbonato de amonio, es importante, como en el caso de los sulfatos de calcio, que antes de

¹⁸⁷ MATTEINI M., MOLES A. “La metodologia del «Bario» in relazione ai problemi di solfatazione e di decoesione che interessano i dipinti murali”, en Atti del convegno *Il restauro nelle Opere d'Arte*. Accademia Nazionale Virgiliana di Scienze Lettere e Arti, Mantova 1987. Publ.Paolini Ed. 1987, pág 40.

¹⁸⁸ La presencia de sulfatos de magnesio esta relacionada con frecuencia a la composición magnésica de algunos *intonaci* realizados con *grassello* obtenido a través del proceso de “apagado” de la cal magnésica, producida de rocas calcáreas ricas en dolomita (dolomita: $CaMg (CO_3)_2$). Este porcentaje de magnesio en la composición del *intonaco* es el responsable de la posible formación de sulfatos de magnesio bajo condiciones específicas de humedad y presencia de gases contaminantes ambientales; dado que la magnesita presente ($MgCO_3$) resultado de la carbonatación de este tipo de cal, puede reaccionar con el anhídrido sulfúrico H_2SO_4 formando sulfato de magnesio ($MgSO_4$). Los últimos estudios realizados sobre la *Ultima Cena* de Leonardo da Vinci parecen confirmar un porcentaje de dolomita en la composición del *intonaco*, por lo tanto el uso de la cal magnésica por parte del pintor para la elaboración de éste estrato preparatorio. Datos aportados por comunicación verbal de Paola Ilaria Mariotti, restauradora de pintura mural del *OPD*, que junto a Maria Rosa Lanfranchi trabajan en la campaña diagnóstica y estudio de la célebre pintura del genio renacentista, junto a un equipo de restauradores lombardos. Este tipo de *intonaco* es precisamente muy frecuente en las pinturas del norte de Italia:

Para más detalles sobre el uso de la cal magnésica ver:

CRIVELLARO N. *Approfondimento della conoscenza del dipinto murale sito preso l'ex convento di Santa Caterina di Padova mediante indagini scientifiche e storiche-artistiche*. Tesi di Laurea. Dipartimento di Scienze Chimiche. Laurea in Scienze e Tecnologie per i Beni Archeologici e Artistici. Università di Padova.2010, pp.17-18

continuar con el tratamiento del hidróxido de bario estar seguros de haberlos eliminado en superficie para evitar la formación de compuestos prácticamente insolubles sobre ella (MgCO_3 : 0,1g/litro a 20°), que sin embargo formados en el interior contribuirán en parte, al efecto consolidante. Como ocurre con los sulfatos de calcio, ante una presencia masiva de estos sulfatos de magnesio, pudiera ser que el hidróxido de bario reaccionara principalmente con estos sulfatos y con el sulfato de amonio, no dejando posibilidad a la existencia de cantidad suficiente de hidróxido de bario en exceso, tan importante en el proceso consolidante de formación por carbonatación del retículo cristalino "entrelazado" de bario y calcio; y por lo tanto dicha situación llevaría a un resultado insuficiente por lo que al efecto consolidante se refiere (con sólo formación de MgCO_3), siendo sin embargo muy eficaz el resultado desulfatante.

Se recomienda para evitar dichas situaciones que los sulfatos de magnesio sean eliminados en gran parte, sino totalmente, del intonaco pictórico en las operaciones de limpieza antes de proceder con la aplicación del hidróxido de bario, ya sea por los procesos de extracción de sales convencionales (muy eficaces debido a su gran solubilidad) como por la acción del carbonato de amonio ($\text{Mg SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \rightarrow (\text{NH}_4)_4\text{SO}_4 + \text{MgCO}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$), que formaría sulfato de amonio, también soluble y fácilmente eliminable. De esta reacción se formaría también carbonato de magnesio de neoformación que contribuye a la acción cohesiva del tratamiento. Posteriormente, ya sea los sulfatos de amonio restantes como el porcentaje mínimo de sulfatos de magnesio que no haya sido posible ser eliminados en el interior, se transformarían, gracias al tratamiento con solución de hidróxido de bario, en dos compuestos inertes. Por lo tanto gracias a la transformación del ión del azufre en una sal cristalinoquímicamente compatible con el sustrato: sulfato de bario (BaSO_4). El exceso de hidróxido de bario; que en este caso¹⁸⁹ sí sería de cantidad suficiente para la formación de carbonato de bario y para generar hidróxido de calcio a expensas de la propia matriz carbonática, como sucede normalmente en el tratamiento, cumpliría con su acción cohesiva.

¹⁸⁹ Me refiero ante mínima presencia de sulfatos de magnesio o de su eliminación completa del *intonaco*.

Quisiera añadir que algunos de los efectos blanquecinos que se manifiestan después del tratamiento de hidróxido de bario por una limpieza insuficiente de la superficie en la primera fase, pueden ser en algunos casos, eliminados con ulteriores operaciones de limpieza y aclarado, pero para ello se deberá intervenir inmediatamente después de haber retirado el *impacco* de hidróxido de bario no respetando el principio fundamental de “no tocar” las superficie tratada hasta pasadas 3-4 semanas de su aplicación, para no interferir el proceso de carbonatación en profundidad de los compuestos responsables de la cohesión del intonaco. Interviniendo con aclarados de agua destilada podemos favorecer de nuevo, la migración de compuestos solubles presentes todavía en el intonaco y “arrastrarlos” en superficie. Este tipo de intervenciones provoca un efecto consolidante deficitario con tendencia a impedir que se cree en profundidad el carbonato de calcio y bario responsables de dicho efecto.

En otros casos para eliminar estas “indeseables” manchas se tiene que intervenir excepcionalmente y en situaciones realmente extremas, con métodos de naturaleza ácida, como podría ser, agua carbonatada o con la ayuda de sustancias como el peróxido de oxígeno (H_2O_2), que aunque neutralizadas seguidamente con solución de carbonato de amonio; estamos “atacando” de algún modo la formación del retículo cristalino de carbonato de bario-calcio en proceso de formación. Debemos ser conscientes en la realización de tales intervenciones y actuar de modo responsable, y asumir que en la zona tratada de alguna manera la acción ácida, habrá creando una zona deficitaria del efecto del tratamiento y por lo tanto se debería repetir la aplicación del hidróxido de bario¹⁹⁰ para obtener el resultado requerido en dicha zona.

¹⁹⁰ Este tipo de intervenciones de “urgencia” se tienen que llevar a cabo “*in extremis*”. Las manchas (amarillentas o marronastras) puede aparecer con frecuencia en el caso de que la pared esté impregnada en profundidad de sustancias orgánicas, de la propia composición del mortero, así como de sustancias aplicadas en intervenciones antiguas. Dichas sustancias pueden aflorar en superficie después de los tratamientos a *impacco*, debido a la aplicación y difusión hacia el interior de soluciones acuosas que disuelven estas sustancias internamente, para más tarde migrar en superficie avanzando con el frente de evaporación. Por ello es imprescindible prever esta posibilidad en sede de pruebas, así como conocer la composición del mortero, la historia de las intervenciones de restauraciones anteriores.

INCOMPATIBILIDADES, INEFICACIA Y LÍMITES DEL MÉTODO *AMMONIO-BARIO*.

LIMITES

Las limitaciones del método son varias, y por ello es fundamental conocer los reactivos principales, sus características y sus incompatibilidades con ciertas sustancias constituyentes de la obra pictórica que se debe tratar. Así como ser conscientes de posibles resultados ineficaces debido a la presencia masiva de algunos compuestos

1. El primer límite que se le atribuye a dicha metodología consolidante es que su acción es cohesiva y no adhesiva, por lo tanto podrá resolver situaciones de degradación a nivel microscopico, siendo completamente ineficaz, a la hora de resolver problemas de levatamientos o fisuras de índole macroscópico. Pero más que un límite, es un desconocimiento de la sustancia consolidante por parte del restaurador; ya que, la acción cohesiva, y no adhesiva, es una característica propia de los consolidantes inorgánicos. Muchas veces ante un efecto consolidante deficitario a nivel macroscópico, se le atribuye la causa a un mal resultado del método. Sin embargo, es índice de desconocimiento, por parte del operador, de los mecanismos de acción que se desencadenan en el método *Ammonio-Bario*, al que se le atribuye erróneamente como defecto o ineficacia, simplemente se trataba de un uso inadecuado. Se tiene que saber a priori, qué problema de degradación será capaz de subsanar y cuál no, en tal caso tendrá que ser resuelto diversamente. El hidróxido de bario, en cuanto consolidante inorgánico, por lo tanto de poder cohesivo, resuelve situaciones de degradación superficial y del interior del intonaco de carácter microscópico (polverulencia, esfoliación, disgregación) pudiendo dejar no resueltas situaciones de levantamientos superficiales pronunciados¹⁹¹. Por lo tanto dependiendo de la magnitud de la separación entre los fragmentos de reconjunción, el método puede ser efectivo o no. La

¹⁹¹ Este tipo de situaciones se deben de resolver en fase preconsolidante, sobre todo con el fin de no perder capa pictórica en las operaciones de limpieza. Aún así, después del tratamiento de hidróxido de bario se puede intervenir localmente con otro tipo de materiales, incluso recurrir al uso de resinas sintéticas si fuese necesario. El tratamiento tiene la ventaja de que no crea obstáculos a posteriores intervenciones con otros materiales. La operación inversa sin embargo, no podría ser realizada seguramente. Una pintura mural precedentemetne tratada con resinas sinteticas, no podría ser tratada con éxito con el tratamiento *Ammonio-Bario*, ya que la presencia de este *film*, obsacularizaría la correcta difusión de los reactivos en solución acuosa hacia el interior del intonaco.

separación entre capas del intonaco y superficie pictórica tiene que ser de orden microscópico para poder, a través del tratamiento *Ammonio-Bario*, restablecer el “*tejido cristalino coherente y estable*”¹⁹² entre las partes disgregadas del sustrato. En conclusión el hidróxido de bario, a través de la formación de carbonato mixto (de calcio y bario), es un óptimo consolidante para restablecer la micro cohesión de zonas disgregadas y pulverulentas; pero no posee características adhesivas, imprescindibles sin embargo para resolver levantamientos de orden macroscópico y problemas de fisuras, ya sean micro como macro.

Otras limitaciones del método están relacionadas con la acción de sus reactivos, debido a sus características sobre todo alcalinas. En cuanto al primer reactivo, el carbonato de amonio. Ya he enumerado sus limitaciones de uso, ante las situaciones en las que no se debe emplear¹⁹³, lógicamente tratándose del reactivo de la primera fase del tratamiento, las limitaciones del reactivo comportan una limitación lógica de la aplicación general del tratamiento *Ammonio-Bario* en su versión clásica. Algunas de estas limitaciones pueden ser superados modificando los agentes desulfatantes; en alternativa se puede proponer el uso de las resinas a intercambio iónico. Explicaré con mayor detenimiento su uso en líneas sucesivas.

A la acción alcalina, se suma la capacidad de reblandecer y gelificar sustancias orgánicas:

2. la “acción gelificante” del carbonato de amonio, de la que ya he hablado, puede ser una ventaja como agente de limpieza; y sin embargo, un inconveniente en el caso que el material orgánico forme parte de los materiales constituyentes ya que al reblandecer el material orgánico de las capas pictóricas conllevaría a la pérdida de capas pictóricas realizadas “*a secco*” con aglutinante orgánico.

Sin embargo en la *Cappella de Rei Maggi* de Benozzo Gozzoli (*Palazzo Medici-Riccardi*), se pudo demostrar los potenciales del hidróxido de bario. Ante la imposibilidad de usar el carbonato d’ammonio, debido precisamente a la técnica pictórica con retoques finales

¹⁹² *Op cit.* MATTEINI M., MOLES A.1987

¹⁹³ Ver páginas 109-110 de este mismo capítulo

realizados "a secco"; se hicieron algunas pruebas de limpieza con hidróxido de bario, aprovechando en este caso sus características alcalinas pero no gelificantes del material orgánico, hecho que hubiese depolimerizado el aglutinante orgánico de los retoques de "finitura a secco". Insiste Bandini que el problema del método muchas veces atribuido al hidróxido de bario, hay que atribuirlo precisamente a ese caracter gelificate del carbonato de amonio en presencia de sustancias orgánicas. Este problema ya lo tenía muy en cuenta el propio Dino Dini en el momento de aplicar el carbonato de amonio en pinturas con presencia de capas pictóricas realizadas "a secco" con aglutinante orgánico, y entre sus apuntes de su *diario di cantiere* se puede leer:

"l'ammonio fa gelificare il rosso e l'albume dell'uovo, cioè il legante del pigmento originario; è quindi opportuno che l'impacco sia lasciato il tempo esclusivamente necessario a rimuovere soltanto il beverone, per impedire lo scioglimento dell'uovo stesso"

3-Otra de las limitaciones del método *Ammonio-Bario* se basa en el poder alcalino de ambos reactivos (sales de amonio: bicarbonato amonio pH 8, y carbonato amonio pH10 e hidróxido de bario: pH13), y por lo tanto en general, no puede ser empleado en "*affreschi*" de técnica mixta ("*affresco*" + "*a secco*")¹⁹⁴, a no ser que los aglutinantes orgánicos empleados se hayan transformado en sustancia inorgánica (oxalatos) debido al proceso de mineralización de los mismos con el paso del tiempo.

Es indispensable entender la técnica pictórica de la pintura a tratar, queda claro que es un tratamiento que se aplica sin problemas en pinturas elaboradas a "*affresco*" (*buon fresco*), "*mezzo fresco*" y pintura "*alla calce*" (posible presencia insignificante de aglutinante orgánico). Como norma general, no debería aplicarse en pinturas murales de técnica mixta, y en presencia de lacas. Debido a la presencia de material de origen orgánico la alcalinidad

¹⁹⁴ Se entiende "*affreschi*" de técnica mixta aquellos que son realizados en una primera fase a "*buon fresco*" o "*mezzo fresco*" con retoques finales realizados "*a secco*" con el auxilio del uso de aglutinantes de origen orgánico. También llamada "tempera ausiliare" El poder alcalino de los reactivos por hidrólisis depolimeriza los aglutinantes orgánicos, reblandeciendo o solubilizándolos produciendo la pérdida de las capas pictóricas realizadas con dichas técnicas,

de los reactivos provocaría, por hidrólisis, la parcial o total depolimerización de la témpera (reblandecimiento, gelificación y disolución).

Paola Ilaria Mariotti, al lado de la cual he podido trabajar y con la cual, he podido y sigo teniendo el privilegio de poder conversar, contrarestar pareceres y transmitirle mis dudas; siempre me ha dicho que al contrario de lo que comúnmente se cree, no se debería excluir *a priori* el uso del *Ammonio-Bario* cuando debemos intervenir en una pintura "*a secco*" con aglutinantes orgánicos. Se deberán realizar las pertinentes pruebas de aplicación de los reactivos del método, así como por supuesto una exhaustiva campaña diagnóstica, analizando al detalle las capas pictóricas que deberán de ser tratadas con los dos reactivos alcalinos. Cuando tenemos que intervenir, por ejemplo, sobre una "*tempera grassa*"¹⁹⁵ la aplicación "del bario" es seguramente incompatible con la técnica pictórica ya que produciría inevitablemente la saponificación de los aglutinantes oleosos; sin embargo si debemos intervenir sobre una "*tempera magra*"¹⁹⁶, podemos tener la seguridad, que tomando las precauciones debidas y modificando si fuese necesario las concentraciones de la solución se podrá realizar "el bario" con óptimos resultados debido al proceso espontáneo de mineralización del aglutinante que se lleva a cabo debido al natural paso del tiempo y que hace que la superficie resista a la acción alcalina de los reactivos, incluso a la del hidróxido de bario (pH13). Este material polímero orgánico, originalmente utilizado como aglutinante por el artista (generalmente huevo, con o sin clara) es casi improbable encontrarlo hoy en día íntegro en la superficie pictórica; gradualmente, debido al paso del tiempo se empobrece y degrada. Con casi total probabilidad, dicho material, o lo que quede de él, se transforma en nuevos productos inorgánicos¹⁹⁷ demostrándose resistentes a cualquier acción alcalina, incluida la del hidróxido de bario. Un claro ejemplo es la aplicación

¹⁹⁵ Tempera realizada con pigmentos y aglutinantes magros, a la que se le añadían aditivos oleosos, normalmente huevo + aceites.

¹⁹⁶ Tempera realizada con pigmentos y aglutinantes magros, normalmente se usaba el huevo (entero o solo la yema, leche de higo, gomas y leche)

¹⁹⁷ CAMAITI M., FOMMEI C., GIAMELLO M., SABATINI G., SCALA A. "Trattamenti di superfici lapidee secondo antiche ricette:primi risultati sulla formazione di ossalati di calcio" en actas del congreso *Il International Symposium: The oxalate films in the conservation of works of art*. Centro CNR "Gino Bozza". 27-27 de Marzo.Milan.EDITEAM.sas.gruppo editoriale. 1996, pp.287-298.

del método ammonio-bario en *La Madonna delle Ombre*¹⁹⁸ de San Marco¹⁹⁹, realizado por Beato Angelico aproximadamente hacia el 1440, a su vuelta de su estancia en Roma. A propósito de dicha restauración, Fabrizio Bandini me recalca la importancia del hecho que Dino Dini empleara el método en una pintura mural realizada casi completamente “*a secco*” con aglutinante de huevo y colores muy delicados como el cinabrio y la azurita. El tratamiento de *Ammonio-Bario* se pudo realizar con éxito, pudiendo desulfatar la pintura y obteniendo la recohesión de la superficie requerida. Dino Dini, debido al pésimo estado de la pintura realizó las pruebas pertinentes y empleó un tratamiento que a priori se hubiese descartado por las características de la técnica pictórica. Esta intervención es la demostración de que la incompatibilidad tantas veces atribuida a la metodología del bario en pintura “*a secco*” no es siempre cierta, y demuestra el potencial del método que no se limita solo a la técnica estrictamente realizada a *affresco*. Como dice Bandini: “*una prova di quella non sempre veritiera ‘incompatibilita’ attribuita al bario...*”²⁰⁰ Otro ejemplo de este tipo de intervenciones se realizó en la restauración que concluyó en el año 2000, en la *Cappella Strozzi*. “*Vita di San Filippo e di San Giovanni Evangelista*” obra de Filippino Lippi realizada en 1502 en *Santa Maria Novella* Firenze. Estas pinturas de técnica mixta: “*affresco*” y “*a secco*” realizadas con tempera grasa con aglutinante de aceite de lino, y pigmentos sensibles al medio alcalino como el cinabrio y amarillo de Nápoles, pudieron ser desulfatadas y consolidadas con éxito con el método *Ammonio-Bario* a pesar de la técnica de ejecución.²⁰¹

¹⁹⁸Aunque no sería totalmente justo decir que es una obra íntegramente “*a secco*”, ya que los estratos preparatorios de la escena están realizados a “*buon fresco*”. Nombre atribuido a esta obra experimental del pintor que debe su nombre a los efectos de luz y sombra estudiados a partir de la fuente de luz que existe realmente al fondo del pasillo.

Sobre su restauración ver:

DINI D., SCUDIERI M. “Gli affreschi di San Marco nella Storia del Restauro” *Le Pitture Murali*. Opificio delle Pietre Dure e Laboratorio di Restauro di Firenze. Centro Di. Firenze Settembre 1990, pp. 278-284

¹⁹⁹ Se encuentra en la pared del pasillo del primer piso del convento entre la celda 25-26

²⁰⁰ Comunicación verbal.

²⁰¹ Realizada por Alberto Felice como restaurador privado junto a sus socios de la empresa S.A.R, antes de formar parte del grupo de restauradores del sector de pintura mural del *OPD*; se pudo realizar el tratamiento desulfatante consolidante aplicando ya sea carbonato de amonio como bicarbonato de amonio en varias

Lógicamente tanto el poder gelificante como el alcalino afectaran seriamente las zonas doradas, ya sea por el propio material, pero sobre todo por la sensibilidad alcalina de la preparación dónde se apoya la hoja de pan de oro, las láminas metálicas o polvos de oro de filigranas. En este caso, podríamos hablar de una verdadera incompatibilidad de las zonas doradas a los reactivos del método y es por ello que se protegen debidamente para que no se vean afectadas.

INCOMPATIBILIDADES

1-Como acabo de subrayar el método encuentra una clara incompatibilidad hacia las zonas doradas, y es por ello que se protegen con polímeros acrílicos²⁰², que se mantienen en la superficie hasta fin del tratamiento, momento en el que será retirado de la superficie dorada. Además antes de la aplicación del hidróxido de bario, estas zonas serán cubiertas con pasta de celulosa neutra (sólo impregnada de agua destilada).

2-Entre las incompatibilidades del método encontramos la de algunos pigmentos del cobre, como la azurita y la malaquita, estables al pH del hidróxido de bario pero notablemente sensibles a la acción disolvente del amoníaco fruto de la auto-descomposición del carbonato de amonio, formando compuestos cupro-amoniacaes muy solubles si entra en contacto con estos pigmentos, provocando la consecuente solubilidad de los mismos (como ya he explicado cuando hablaba de este reactivo en específico). Pero hay que precisar que este peligro existe sobre todo con la malaquita, mucho más sensible a la acción disolvente en la cual se excluye *a priori* el uso del carbonato de amonio²⁰³. Sin embargo en presencia de

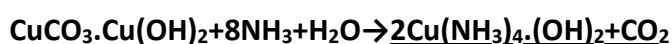
concentraciones y modalidades de aplicación y hidróxido de bario en *impacco* al 10% dejado a contacto durante 4-5 horas. El tratamiento fue aplicado sólo en la parte de la derecha, ya que la otra no presentaba problemas graves de sulfatación. Informaciones dadas por el propio restaurador. Para mas detalles ver:

CORTI L., FELICI A. PALLA G., BITOSI G., CASOLI A., CELLINI I., DEI L., LUNARDI R., MAURO M., MUCCINI U., "Pittura a fresco e scultura nella Firenze dei Medici : la Cappella Strozzi in Santa Maria Novella : studi, indagini diagnostiche e intervento conservativo". *Kermes*.Nardini Editori. Firenze n.51.Julio-Septiembre 2003

²⁰² Muy frecuente es el uso de ParaloidB72 en perlas secas, o ya diluido, producto éste último comercializado con el nombre de Acril30. Dicho polímero se aplica normalmente diluido al 15% en acetona.

²⁰³ **MATTEINI M., MOLES A.** "Aspetti critici del trattamento fondato sull'impiego di idrato di Bario" en *Le pitture murali.Tecnica, problemi, conservazione*.Centro Di Ed. Firenze. 1990, pp.297-302

azurita se pueden realizar pruebas modificando las concentraciones y tiempos de contacto así como emplear el bicarbonato en lugar del carbonato, de acción más blanda y pH inferior, lógicamente realizando pruebas pertinentes. La azurita es menos sensible a la acción amoniacal, sobre todo si ésta ha sufrido un proceso de mineralización²⁰⁴. El uso del bicarbonato en colores a base de cobre, se considera más apropiado ya que, la solución acuosa de este compuesto aporta por hidrólisis una menor concentración de NH₃, evitando la formación de complejos solubles cupro amoniacales. Será prudente de todos modos reducir también los tiempos de contacto.



Complejo soluble cupro amoniacal (cupro-terta-amonio)

El *Opificio delle Pietre Dure* a finales de los años 80 del siglo pasado pusieron a punto importantes variantes en el método fundadas en el uso de las resinas de intercambio iónico (Matteini *et al.*)²⁰⁵ en sustitución al carbonato de amonio, como agente desulfatante aprovechando la capacidad que poseen dichas resinas de capturar los iones del azufre, y como agente de limpieza gracias a la acción alcalina de las resinas a intercambio aniónico (el tipo de resina usada frecuentemente en alternativa al carbonato de amonio). En líneas sucesivas explicaré con más detenimiento las propiedades y características de dichas resinas.

INEFICACIA

Otra de las situaciones en las que tiene que ponerse una especial atención es ante la presencia de sales nitrato. La presencia de nitratos se entiende a veces como una incompatibilidad. En realidad no se trata de una incompatibilidad sino de un resultado ineficaz. La presencia de nitratos podría clasificarse dentro de las situaciones en donde el tratamiento se muestra ineficaz, algunas de ellas ya las hemos analizado:

²⁰⁴ La azurita puede demostrarse más resistente a la acción amoniacal, sobre todo si ha sido protegida en intervenciones anteriores y las sustancias orgánicas presentes (ya sea fijativos o aglutinante original) han sufrido procesos de mineralización (oxalatos)

²⁰⁵ *Op. cit.* MATTEINI M., NEPOTI M.R. 1996, pp.66-79

Incompatibilidad con presencia de algunas sales: Nitratos Sulfatos

a) La presencia de algunas sales solubles como son los nitratos²⁰⁶ puede conllevar a un resultado ineficaz de aplicación del método, sobre todo en el caso de fuerte presencia de sales nitratos, >4-5 % en peso (Matteini 1994). Una vez terminado el tratamiento del método, obtendríamos nitratos de bario, por lo tanto un compuesto soluble, no insoluble. El objetivo principal del tratamiento, como ya he reiterado, es el de obtener sustancias insolubles y cristalográficamente compatibles con el sustrato pictórico, y el nitrato de bario no reúne ciertamente estas características. El nitrato de bario es una sal higroscópica de solubilidad media. Esta solubilidad hace que se formen constantes procesos de cristalización, hidratación y re-cristalización que como en el caso de los sulfatos, el daño es mayor si el fenómeno se manifiesta como subflorescencia, o sea si los nitratos se forman debajo de la película pictórica.

Sin embargo los comunes nitratos que se encuentran normalmente como sales contaminantes en la pared donde reside el intonaco pictórico son sales muy solubles y de características deliquescentes²⁰⁷, por lo tanto con el fin de evitar la formación final de nitrato de bario; los nitratos deberán de ser eliminados casi en su totalidad, o al menos dentro de unos ciertos niveles, que no interfieran en el buen resultado y la eficaz acción ya sea desulfatante como consolidante.

El propio Dino Dini en San Marco, tuvo que combatir con una fuerte presencia de nitratos que se manifestaron en la superficie después de la aplicación del método en el "affresco" de la *Ultima Cena* de Sogliani. Después de la aplicación del carbonato de amonio y de difusión por *impacco* de la solución de hidróxido de bario, aparecieron nitratos de característica forma aghiforme que fueron retirados de la superficie mecánicamente a seco. En tal ocasión se decidió además, aplicar tributilfosfato para frenar momentáneamente el

²⁰⁶ SANDRI, TIZIANA. *La questione dei nitrati: problemi conservativi nei dipinti murali originati dalla presenza e cristallizzazione dei sali solubili, con particolare riferimento ai nitrati*, Tesi de diploma Scuola di Alta Formazione *Opificio delle Pietre Dure*, Firenze, 1990. Testo consultable en la biblioteca del *Opificio delle Pietre Dure*, con sede en Via degli Alfani. Firenze

²⁰⁷ Tendencia a licuar, manifestarse como sustancia líquida.

frente de evaporación de los nitratos para poder realizar un segundo tratamiento de hidróxido de bario²⁰⁸. La aplicación del tributilfosfato fue experimentada por primera vez con éxito en la “*Ultima Cena*” de Taddeo Gaddi en *Santa Croce* como ya he explicado en los episodios narrados entorno a las inundaciones de Florencia, en el capítulo 1 de la presente tesis dedicado en específico a la historia de la *scuola fiorentina*. En tal ocasión fue empleado para poder realizar las operaciones de arranques, en esta sin embargo, fue usado por primera vez para permitir consolidar *in situ* la pintura afectada de contaminación de nitratos²⁰⁹. En realidad esta metodología aplicada a modo de “urgencia” no es resolutive en cuanto a que la contaminación de nitratos perdura en el muro, pero sí permite que el hidróxido de bario no reaccione con los nitratos, formando nitratos de bario de media solubilidad.

b) Sulfatos como ya he explicado en varias ocasiones en este capítulo; razonando sobre las varias reacciones del método *Ammonio-Bario*; ante situaciones de masiva presencia de sulfatos de calcio, como también, sulfatos de magnesio estos deben de ser eliminados casi en su totalidad durante las operaciones de limpieza y desulfatación (los sulfatos de magnesio son además muy solubles); si así no fuese, la solución de hidróxido de bario, altamente propensa a reaccionar con los iones del azufre, reaccionaría mayoritariamente con dichos sulfatos transformandolos en sulfato de bario, sin dejar solución en exceso para completar el efecto consolidante del método. Por lo tanto el resultado del método sería insuficiente bajo el aspecto del efecto consolidante del método sin embargo sí se obtendría una acción desulfatante.

²⁰⁸ La naturaleza de esta sustancia hace que en la actual visión de los procesos desulfatantes y consolidantes sea una sustancia no tenida en cuenta; sin embargo en la historia de la restauración desempeño una función esencial.

²⁰⁹ **VVAA.** *Le Pitture Murali*. Opificio delle Pietre Dure e Laboratorio di Restauro di Firenze. volumen dirigido por Cristina Danti, Mauro Matteini, Arcangelo Moles. Centro Di. Firenze Settembre 1990, pág278

VARIACIONES DEL MÉTODO

Para superar ciertas incompatibilidades, a finales de los años 80' del siglo pasado el *OPD*, puso en marcha una serie de estudios para encontrar alternativas de aplicación al método clásico *Ammonio-Bario*. Estos estudios se basaron principalmente, en la sustitución del reactivo principal de la primera fase desulfatante del método; que representa la fase preliminar e indispensable en el proceso completo del tratamiento.

El carbonato de amonio era el reactivo que creaba mayores problemas ante determinadas situaciones por una clara incompatibilidad con los materiales constituyentes de la superficie pictórica; no tanto por su poder alcalino, ya que el del hidróxido de bario posee un pH mayor²¹⁰, sino por su capacidad de rebladecer y gelificar sustancias orgánicas que puede afectar a los materiales pictóricos constituyentes; y la disolución de los pigmentos de cobre, debido a la acción amoniacal del carbonato de amonio, que forma junto a los pigmentos de dicha naturaleza, compuestos cupro-amoniacaes ejerciendo una acción acomplejante que acaba disolviendo el pigmento.

Entre las variaciones más acertadas, encontramos el uso de Resinas a Intercambio Iónico (I.E.R). El uso de estas resinas en sustitución del carbonato de amonio ha permitido llevar a cabo el proceso desulfatante con éxito en circunstancias en donde hubiese sido inviable el uso del carbonato de amonio:

RESINAS A INTERCAMBIO IÓNICO I.E.R=ion Exchange resins

Se trata de polímeros de naturaleza polistirénica de estructura reticulada²¹¹ que se comportan como intercambiadoras de iones²¹² capaces de unir a la estructura una cantidad

²¹⁰ En el caso que una superficie pictórica no soportara los niveles básicos del carbonato de amonio (pH 9) mucho menos soportaría el poder alcalino del hidróxido de bario (pH13). En ese caso el tratamiento sería inviable.

²¹¹ Característica que las hace insolubles en agua y otros disolventes.

²¹² Revolucionario descubrimiento por parte de E.L.Adams y B.A. Adams que en 1935 descubrían la capacidad de algunas resinas sintéticas de intercambiar iones. Ver:

de iones, ajenos a ellas, equivalente al mismo número de iones unidos a la propia estructura. El polímero de estructura reticular tridimensional, está formado por cadenas largas de hidrocarburos que poseen, secuencialmente, cadenas cortas laterales constituidas por grupos que se ionizan fácilmente en presencia de agua, dotando a la resina características polielectrolíticas²¹³. Las resinas a intercambio iónico se hinchan ligeramente en presencia de agua pero son insolubles en ella y en la mayoría de los disolventes.

Según el tipo de iones que se formen por disociación en agua, podemos dividir las resinas en dos grandes grupos: las catiónicas y las aniónicas; con comportamientos completamente opuestos; secuestran cationes las primeras y por lo tanto ácidas, y aniones las segundas por lo tanto básicas. Después de la disociación no pueden alejarse, porque el contra-ión pertenece a dicho polímero sólido e insoluble, y por lo tanto no tiene posibilidad de difundirse libremente en la disolución. Sin embargo sin presencia de agua las resinas no poseen actividad ionizante y por lo tanto carecen de capacidad intercambiadora.

Se encuentran en comercio bajo forma de micro-esferas, se trata de un reactivo en estado sólido que no contamina el sustrato pictórico porque no puede penetrar en la porosidad del mismo. Por lo tanto no deja residuo en el interior del *intonaco*, aspecto muy positivo a tener en cuenta. Sin embargo esta característica, que resulta por una parte una gran ventaja, es por otra su mayor límite. Me refiero lógicamente que ante una presencia de sales contaminantes en el interior de un *intonaco*, en este caso su acción será nula y por lo tanto el resultado desulfatante ineficaz. La acción de las resinas es superficial y sólo por contacto, obteniendo resultados poco satisfactorios en situaciones de sulfatación que se manifieste bajo forma de subflorescencias salinas. Su frente de acción termina, cuando la acción de intercambio con la superficie en contacto se ha agotado. La elección de resinas de granulometría mas fina puede contribuir a la obtención de un efecto más homogéneo; pero en el caso de porosidad muy abierta se aconseja valorar la posibilidad de interponer papel

OETER, MARTINA. *Pulitura di pitture murali e materiali lapidei con resine a scambio ionico.* Tesis de licenciatura en Conservación y Restauración de material pétreo y pintura mural de la *Fachbereich Restaurierung und Konservierung von Kunst und Kulturgut.* Universidad de Köln. Alemania. 1991. Pág. 44

²¹³ Polielectrolito: cualquier polímero que posea grupos electrolitos. Estos grupos se disocian en disoluciones acuosas

Japón el cual debería de ser de gramaje muy fino para no inhibir la acción de la resina (que se establece por contacto). De todos modos este tipo de modalidad comportaría tiempos más largos de aplicación y la posibilidad de tener que repetir el tratamiento, por lo tanto se tiene que valorar los pros y los contras en cada caso específico.²¹⁴

En los últimos años, debido afortunadamente, a un ligero descenso de los valores de contaminación ambiental, el yeso presente en las superficies murales es menor y se presenta con frecuencia como depósito superficial. Por lo tanto las resinas son una buena alternativa desulfatante al carbonato de amonio, en aquellos casos en donde el carbonato de amonio presente claras incompatibilidades, o en aquellos casos en donde se prefiera una acción superficial con menos aporte de agua. De hecho, para la preparación de las resinas basta poca cantidad de agua, la suficiente para “activarlas” (producir la disociación de sus iones) y crear una mezcla que pueda ser extendida sobre la superficie²¹⁵, al no tratarse de una disolución la mezcla no penetra ni contamina el sistema mural, pero sin embargo, la cantidad mínima de agua aportada a la mezcla tendrá tendencia a ser absorbida por la porosidad del sustrato, que cuanto mayor sea la porosidad mayor será la absorción. Este es un aspecto a tener en cuenta ya que las resinas actúan sólo en presencia de agua. Su actividad cesa, cuando el agua, agente mediador en el cual están disociados los iones, se haya evaporado, o haya sido absorbida por la propia superficie porosa. Esta característica podría enmascarar el verdadero motivo de una errónea convicción de ineficacia de las resinas en determinadas ocasiones; cuando en realidad su ineficacia podría derivar de la falta de agua. Podemos poner remedio a este inconveniente evitando su evaporación cubriendo la mezcla²¹⁶. Para evitar la absorción por parte de la superficie, podría ser

²¹⁴ Ver Pruebas comparativas de aplicación en:

MATTEINI M., MOLES A., OTER M., TOSINI I. “Resine a scambio ionico nella pulitura dei manufatti lapidei e delle pitture murali: verifiche sperimentali e applicazioni” en Actas del Congreso de estudios *La Pulitura delle superficie della Architettura*, Bressanone 3-6 luglio. Italia. Libreria Progetto Editore Padova. 1995, pp. 283-292

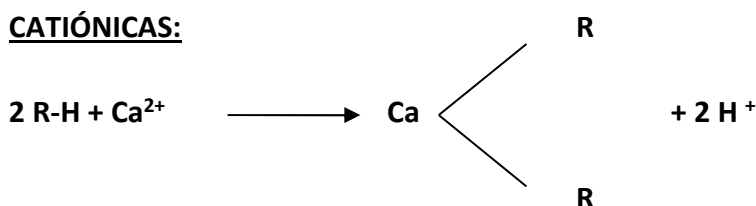
²¹⁵ Puede interponerse un estrato de papel Japón, pero lógicamente la acción por contacto disminuye.

²¹⁶ Es por ello que para alargar el tiempo de evaporación puede ser útil cubrir la zona en donde se han extendido las resinas mezcladas con agua, con un impacco de pasta de celulosa y agua destilada, o con materiales que retengan mayor tiempo el agua en la superficie. Como el *Tecnotex*[®], empleado por Giacomo Dini en la reciente restauración en la *Crocifissione e Santi* en el proceso de aplicación de las resinas aniónicas realizada en el convento de San Marco. Ver imágenes páginas 195-219 en éste mismo capítulo

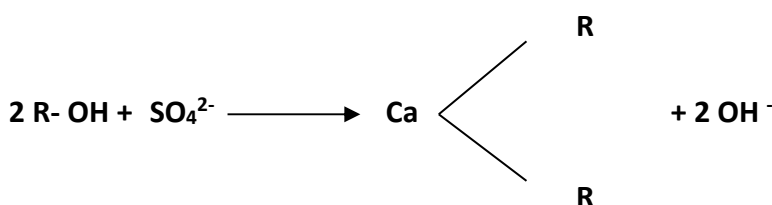
suficiente saturar la porosidad pasando una esponja embebida en un poco de agua (siempre que la materia lo permita), antes de la aplicación de la mezcla de las resinas.

Mecanismo de intercambio iónico es el siguiente:

CATIÓNICAS:



ANIÓNICAS:



En pintura mural el uso mas corriente es el tipo aniónico (A.E.R *anion exchange resins*), descartando normalmente las resinas catiónicas por su clara naturaleza ácida. Sin embargo, en situaciones puntuales teniendo en cuenta su capacidad intercambiadora de cationes y por lo tanto secuestrante del ion Ca^{2+} , pueden ser de gran ayuda en casos concretos, una vez que realizadas las pruebas pertinentes nos aseguren que su uso no comprometa la matriz carbonática (CaCO_3) del sustrato pictórico²¹⁷.

²¹⁷ Puede ser útil, tomando las debidas precauciones, su uso en particulares circunstancias como la eliminación de algunas pátinas muy resistentes; concreciones de carbonato de calcio o la presencia de oxalatos de calcio de coloración ocre-marronastra. En la restauración de una pintura flamenca del siglo XV, obra de Chiaravalle en Milano, se retiró con éxito una zona tenaz de un encalado que cubría dicha pintura. En tal ocasión se mezcló a las resinas un porcentaje de sepiolita para mitigar su posible interacción con la superficie pictórica.

Independientemente de su acción desulfatante, la acción alcalina de las resinas aniónicas, contribuirá a la limpieza superficial de la pintura mural, ya que ejercerá también una acción de disolución superficial de la suciedad depositada y de posibles fijativos presentes de naturaleza orgánica, ya sea de origen protéico como graso.²¹⁸

Las resinas a intercambio iónico fueron empleadas por primera vez sobre una pintura mural en los frescos de Masaccio de la *Cappella Brancacci*²¹⁹, en tal ocasión se provó también añadir a las resinas, un porcentaje de solución de carbonato de amonio con el fin de aumentar sus capacidades sobre todo desulfatantes, pero que claramente aumentaban también las limpiadoras. Añadir solución de carbonato de amonio a las resinas aniónicas aumenta la eficacia del tratamiento desulfatante, ya que contribuye a la disolución del sulfato de calcio. Al transformarse en un sulfato más soluble, las resinas “capturan” el ion de azufre (SO_4^{2-}) con más facilidad. Este tipo de combinación, sigue usándose hoy en día con buenos resultados. De todos modos, hay que tener muy presente que la presencia de carbonato de amonio no debe superar un cierto porcentaje²²⁰ ya que, la acción secuestrante del ion del azufre podría verse interferida por una presencia considerable de iones carbonato (CO_3^{2-}), lo que podría desviar la acción intercambiadora de la resina y “capturar” los iones carbonato, en lugar de los de azufre, que son los que sin embargo pretendemos eliminar de la superficie para obtener el resultado desulfatantes.

Sin embargo, en la reciente restauración de la *Crocifissione e Santi* de la sala Capitular de San Marco, obra del Beato Angélico, se propuso para la eliminación de los oxalatos de calcio que se había formado sobre un manto de un fraile. Una vez realizadas las pruebas con resinas catiónicas, a pesar de que la acción sobre los oxalatos era satisfactoria, el resultado era inadmisibile para la superficie pictórica, teniendo que desestimar su uso. Ver apartado dedicado a esta restauración en páginas sucesivas.

²¹⁸ **PIZZIGONI G, MASSA V., FALCONE E**, “Pulitura di superfici lapidee e pittoriche mediante resine scambio-ioniche” en Actas del Congreso de estudios *La Pulitura delle superficie della Architettura*, Bressanone 3-6 luglio. Italia. Libreria Progetto Editore Padova. 1995, pp. 212-217

²¹⁹ **PIZZIGONI G, MASSA V., PASETTI A.** “La pulitura desulfatante di superfici carbonatiche sviluppo di un procedimento innovativo” en Actas del Convegno di Studi. *Il Cantiere della Conoscenza. Il Cantiere del Restauro*. 27-30 junio 1989 Bressanone. Libreria Progetto editore Padova. 1989, pp381-391

PIZZIGONI G., GIOVANNONI S., PARRINI P.L. “La pulitura degli affreschi della Cappella Brancacci” en Actas del Convegno di Studi. *Il Cantiere della Conoscenza. Il Cantiere del Restauro*. 27-30 junio 1989 Bressanone. Libreria Progetto editore Padova. 1989, pp.393-401

²²⁰ Porcentajes máximos del 5% de presencia de agua satura de amonio en la mezcla, valores superiores pueden anular la acción desulfatante.

Otro de los casos-estudio muy interesante en cuanto a la diversificación de modalidades de aplicación del método *Ammonio-Bario* fue la emblemática restauración²²¹ del ciclo pictórico de "*La Leggenda della Vera Croce*" de la Basilica de San Francesco, realizadas por Piero della Francesca entre el 1452-1466. La restauración que finalizó en 1992, fue muy compleja debido principalmente al grave estado de conservación de la pintura de naturaleza polimérica. La técnica pictórica mixta empleada, "*affresco*" y técnica "*a secco*", realizada con una "*témpera magra*" y "*témpera grassa*"; técnica más propia de una pintura sobre tabla de la época que de una pintura mural. En esta ocasión, también las resinas aniónicas fueron una buena alternativa a la incompatibilidad de la acción del carbonato de amonio, incompatible ya sea a la técnica pictórica empleada (aglutinantes de origen orgánico), como a algunos tipos de pigmentos que se encontraban presentes en algunas zonas de la superficie pictórica²²².

La restauración de la *Cappella dei Rei Maggi* de *Benozzo Gozzoli*, realizada entre los años 1459-1460 aprox.²²³ es otro ejemplo de técnica mixta en donde el uso de las resinas fueron usadas con éxito.

Estas dos intervenciones son los casos más emblemáticos que se realizaron en los primeros años de aplicación de las resinas cuando fueron lanzadas al mercado. Actualmente su uso está ya muy difundido entre los restauradores y es una válida alternativa en determinadas ocasiones.

²²¹ Restauración cuya coordinación técnica fue llevada por el entonces restaurador estatal Sabino Giovannoni del *OPD* y Silvio Lazzeri de la *Soprintendenza de Arezzo*. En esta restauración Giovannoni pudo demostrar su maestría y su capacidad de resolver con ingenio algunas modificaciones técnicas. Entre ellas en esta ocasión aplicó caseinato de bario como preconsolidante a través de jeringuilla bicomponente, con tal de mezclar los componentes *in situ* y no antes. Y propuso por primera vez la preparación del *impacco* de hidróxido de bario "*premiscelato*" la tarde anterior a la aplicación del *impacco*, debido a la gran superficie a tratar, cerrando el bidón que contenía la mezcla, no sólo herméticamente sino que además lo cerró creando en vacío

²²² En otras zonas si se pudo emplear carbonato de amonio en *impacco* de pasta de celulosa y sepiolita. Ver: **CENTAURO G., MORIONDO LENZINI M.** a cura di, *Piero della Francesca ad Arezzo. Problemi di restauro per la conservazione futura*, Atti del Convegno Internazionale (Arezzo 7-10 Marzo 1990), Venezia, Marsilio Ed. 1993
BENSI P., Osservazioni sulla tecnica pittorica dei dipinti murali di Piero della Francesca, in Piero della Francesca ad Arezzo, *op. cit.* 1993

²²³ **ACIDINI LUCHINAT C., DANTI C., MATTEINI M., MOLES A., BANDINI F. et al.**, *La Cappella dei Magi. Le pitture murali*, en *Restauri nel Palazzo Medici Riccardi. Rinascimento e Barocco*, volumen dirigido por C. Acidini Luchinat, Cinisello Balsamo (Milano), Silvana Editoriale. 1992, pp. 50-93

En cuanto a su aplicación; una vez creada la mezcla, que se obtiene añadiendo un poco de agua a las microesferas hasta obtener una consistencia apta para ser extendida. Como he apuntado también, eventualmente se puede añadir un porcentaje mínimo de carbonato de amonio (5% máximo); se aplica sobre la superficie ayudándose de un pincel. Puede aplicarse interponiendo una hoja de papel Japón, que puede facilitar su eliminación, aunque la presencia de este estrato de papel, como ya he explicado en líneas anteriores podría minimizar la acción por contacto propia de estas resinas. Los tiempos empleados en su aplicación, pueden variar, pero los tiempos de contacto más comunes suelen ser de aproximadamente 60 minutos, aunque puede que sea preferible realizar aplicaciones mas cortas y repetir la aplicación. Pasado el tiempo de contacto se retira la mezcla y se lava la superficie con agua destilada.

Por último, quisiera subrayar la existencia de otra sustancia desulfatante, que puede ser empleada en ciertas ocasiones puntuales, aunque no pueda considerarse en realidad una verdadera alternativa a la primera fase del método desulfatante *Ammonio-Bario* como lo pudieran ser sin embargo las resinas intercambiadoras de iones, ya que su uso conlleva una atención especial.

Aún así se trata de una sustancia desulfatante y como tal quisiera nombrarla brevemente. El EDTA *trisódico*²²⁴, en solución acuosa, posee propiedades complejantes y de disolución de muchos iones metálicos, su acción desulfatante puede ser mayor incluso que el carbonato de amonio pero tiene una gran limitación, es una sustancia que, contrariamente al carbonato de amonio, deja residuo sódico en el sistema poroso. Es por ello que en alternativa al carbonato de amonio las resinas intercambiadoras de iones son óptimas en este sentido, ya que no dejan residuo debido a la imposibilidad de penetrar en el *intonaco*. Sin embargo el exceso de reactivo, en el caso del uso del EDTA, queda como contaminante en el *intonaco* y por lo tanto después de su aplicación se debe llevar a cabo un exhaustivo

²²⁴ El *bisódico* se debe de excluir completamente en intervenciones sobre pintura mural debido a su acidez con un pH5, muy agresivo para el carbonato de calcio y por supuesto para las capas pictóricas. Sin embargo el EDTA *tertrasódico* puede ser usado en ciertas ocasiones, y siempre que la sustrato lo permita, considerando su fuerte poder alcalino pH 10 (eliminación de concreciones calcáreas, oxalatos de calcio o caseinato de calcio)

lavado para su eliminación. Hay que tener en cuenta que su eliminación puede ser llevada a cabo en profundidad con mayor facilidad sobre material lapídeo, pero no en pintura mural, en dónde existe la presencia de una superficie pictórica y no se pueden realizar lavados por inmersión como si se puede proceder sin embargo en los materiales líticos. Por lo tanto, es una sustancia que puede ser utilizada en casos concretos aprovechando sus capacidades acomplejantes pero teniendo en cuenta su gran inconveniente de dejar residuo sobre el material, por lo que se deberán tomar las precauciones oportunas²²⁵ para minimizar este problema. Podría ser en ciertas ocasiones muy eficaz para casos concretos de limpieza de superficies pictóricas murales, como puede ser la eliminación de pátinas de oxalatos de calcio formadas sobre superficies pictóricas²²⁶, o concreciones calcáreas; en ese caso sería más eficaz el uso de EDTA tetrasódico por su pH de mayor poder alcalino (pH10), siempre que la superficie lo permita.

Por último quería apuntar brevemente otros usos que se que se han experimentado con el hidróxido de bario, no como reactivo principal del tratamiento *Ammonio-Bario*, sino para otras operaciones de restauración aprovechando las características de la sustancia. Entre ellos destacaría el uso como preconsolidante, bajo forma ya sea de caseinato de bario²²⁷, como de “agua de bario”²²⁸, variando tiempo de contacto y dilución. También el hidróxido

²²⁵ Como puede ser su uso a través de geles soportantes, como pudiera ser el *Carbopol*®.

²²⁶ **MATTEINI M.** “Consolidanti e protettivi di natura minerale in uso sui manufatti di interesse artistico ed archeologico costituiti da materiali porosi” Incontri di Restauro 3 – Trento, 25-27 Febbraio 1999, pp 63-65

²²⁷ Mediante jeringuilla bicomponente, intervención realizada “*La leggenda della Vera Croce*” (1452-1466). Basilica de San Francesco de Arezzo, como ya he comentado anteriormente. Y restauración de las pinturas de Ghirlandaio de Santa Maria Novella.

²²⁸ Soluciones de concentraciones muy bajas. Puede ser aplicada *a impacco* o por medio de papel Japón.
MATTEINI M. *The conservation of wall paintings*. Ed Santa Cather Marina del Rey, California; The Getty conservation Institute. 1987, pp 137-148.

BANDINI F., BOTTICELLI G., GIUGGIOLI G., SENSERINI U. *Pitture murali: un metodo di preconsolidamento del colore*, in “OPD Restauro” n.3. Firenze 1991, pp. 176-180.

VETTORI, SIMONE. *Metodologie di Restauro delle Pitture Murali. Problemi di consolidamento inerenti la superficie pittorica. Aggiornamento sull'argomento.* Tesi di diploma del curso de restauro de dipinti murali del Opificio delle Pietre Dure e Laboratori di Restauro. Firenze 1995. Consultable en la biblioteca del Opificio delle Pietre Dure. pp.41-44

de bario ha sido empleado como protectorio del retoque final en pinturas expuestas en exterior con ótimos resultados²²⁹.



Fig. 13 detalle de la fachada Palazzo Mellini Fossi en el que se utilizó solución de hidróxido de bario como protectorio del retoque. Foto realizada en agosto 2015

CRÍTICAS Y CONCLUSIONES

A pesar de los casi cincuenta años de aplicación del método, todavía a día de hoy se mantienen vivas algunas críticas infundadas ya desde los primeros años de su aplicación:

Estas críticas se basan principalmente en la posible formación de velos blanquecinos y otro tipo de manchas; oclusión de la porosidad y la irreversibilidad del método,

Por lo que a los velos blanquecinos y manchas se refiere, sobre todo amarillentas o marronastras, como hemos visto, están vinculados a aplicaciones incorrectas o inapropiadas del método. Siguiendo las recomendaciones y precauciones debidas pueden ser evitadas y en algunas ocasiones también eliminadas de la superficie una vez se hayan manifestado. Estas críticas normalmente son por parte de restauradores que han aplicado incorrectamente el método. O que han considerado el hidróxido de bario como un común consolidante, sin tener en cuenta que su uso forma parte de un conjunto razonado de pasos a seguir con "normas" aplicativas muy precisas. Otro tipo de crítica, se basa en la reducción

²²⁹ DANTI C., GIOVANNONI S., LALLI C., LANFRANCHI M., MATTEINI M., MOLES A., NEPOTI M.R., *Il restauro della facciata dipinta da Giovanni Stalf su disegno di Francesco Salviati nel Palazzo Mellini Fossi a Firenze, prima parte (con un intervento di E. Schwarzenberg)*, in "OPD Restauro" n.8, 1996, Firenze 1997, pp.133-144.

BANDINI F., MARIOTTI P.I., "La reversibilità del ritocco pittorico sulle pitture murali particolarmente esposte agli agenti atmosferici" Actas del Convegno di Studio La reversibilità nel restauro. Riflessioni, Esperienze percorsi di Ricerca. 1-4 de julio . Bressanone2003

de la permeabilidad al agua debido a la reducción de la porosidad una vez finalizado el tratamiento. En realidad sí es cierto que el nuevo retículo cristalino que se forma en las cavidades disgregadas "entrelazándose" al ya existente, reducirá la porosidad, pero sin llegar nunca a la oclusión del poro. En cualquier caso la hidrofilia y la permeabilidad del agua, condiciones necesarias para una buena conservación de la obra, serán respetadas. Esta reducción de la porosidad, que hace sin embargo que el sustrato pictórico adquiera un aspecto seguramente más semejante al sustrato original, antes de su degradación. Por ello la disminución de los poros (nunca la completa oclusión), obtenida después del tratamiento, no supondrá ningún inconveniente a la superficie tratada desde el punto de vista de la conservación. El tratamiento inorgánico una vez finalizado garantiza las condiciones de un sistema "abierto"

Este nuevo tejido cristalino formado produce un ligero aumento de contraste de los colores, respecto al aspecto pre-intervención; pero dentro de unos límites aceptables y principalmente debido a que antes de la intervención el efecto blanquecino de la propia sulfatación da un aspecto más apagado y de tonalidad fría, y de aspecto a veces ligeramente "enharinado"; como por otra parte hay que tener en cuenta que las sustancias incoherentes depositados en la superficie antes de ser restauradas pueden variar el aspecto cromático de ésta. Subsanaando la superficie disgregada, los colores pierden este efecto blanquecino y aumentan en consecuencia el contraste de la cromía, seguramente más parecido al original. El tratamiento de ambos reactivos provoca por una parte la desulfatación y por otra, la formación de un retículo transparente. Por lo tanto, no es la sustancia que provoca este ligero contraste, sino la variación de las condiciones físico-ópticas de la superficie; ya que la luz, encontrándose con un retículo homogéneo producirá una difracción de la luz ordenada (luz difusa), no siendo así cuando la luz incide sobre una superficie disgregada. De todos modos las variaciones cromáticas se pueden controlar en fase de pruebas, gracias a la ayuda de un colorímetro, realizando medidas antes y después de la limpieza y una vez finalizado el tratamiento; para valorar si el cambio de contraste es aceptable dentro de unos límites de normalidad.

En cualquier caso la principal crítica que ha tenido durante todos estos años el tratamiento, se basa en la irreversibilidad del proceso; aunque sinceramente este debería de ser un aspecto ya superado a día de hoy. La reversibilidad en la restauración, es un concepto que se basa en los principios “*brandianos*”, que en la época en el que fueron defendidos tenía su pertinente justificación. En la teoría de la restauración actual, este concepto, sobre todo por lo que respecta a las operaciones de consolidación en pintura mural, se entiende que ni siquiera en teoría los tratamientos de fijación o consolidación resultan en realidad reversibles. Los tratamientos de fijación y consolidación se realizan por impregnación del intónaco pictórico a través de sustancias, sean o no reversibles. La reversibilidad es un concepto que por supuesto hay que tener en cuenta en líneas generales, pero tiene mayor importancia la durabilidad del material, y sobre todo la plena compatibilidad²³⁰ físico-química del material aplicado con el sustrato a tratar²³¹. En el caso de la pinturas murales la sustancias aplicadas se difunden e impregnan a lo largo de la porosidad del sustrato, por lo tanto, cualquiera que sea la sustancia que se introduca; sea o no reversible; resultará en la práctica de todos modos irreversible. Por lo tanto la crítica de la irreversibilidad del tratamiento pierde fuerza analizando la acción de cualquier sustancia consolidante, ya que irreversible puede llegar a ser una sustancia de por sí reversible, que una vez aplicado sobre el intonaco pictórico se convierte en un tratamiento “irreversible”, en cuanto imposible de eliminar (al menos en su totalidad).

Sí es cierto que la *scuola fiorentina* siempre tendrá preferencia por los materiales inorgánicos, a pesar de su irreversibilidad, por su plena convicción de compatibilidad, durabilidad y eficacia de los tratamientos realizados con este tipo de materiales constatada durante estos años científica y empíricamente y avalada además por las múltiples intervenciones aplicadas con éxito.

²³⁰ La compatibilidad fue demostrada a nivel científico por Lewin y Baer y la durabilidad lo constatan los casi cincuenta años que han pasado desde los primeros tratamientos, su efecto perdura todavía a día de hoy gracias precisamente a la compatibilidad químico-física del retículo cristalino formado con el ya existente.

²³¹ **MATTEINI M., MOLES A.** “Aspetti critici del trattamento fondato sull’impiego di idrato di Bario” en *Le pitture murali. Tecniche, problemi, conservazione*. Centro Di Ed. Firenze. 1990, pp.297-302

“Il ‘bario’ è effettivamente un trattamento non reversibile ma tale condizione viene ampiamente compensata dalle altre qualità materiche in questo contesto prioritarie: compatibilità col substrato, minima modifica delle proprietà superficiali di questo, durabilità temporale elevata, piena tollerabilità di futuri nuovi trattamenti”²³²

Esta claro que es un método que suscita a la polémica y algunos profesionales del mundo de la conservación y la restauración se valen de ella para crear una estéril batalla creando dos grandes frentes: profesionales a favor del uso de las resinas sintéticas, o aquellos que están a favor de las metodologías inorgánicas. No se trata de eso, hay que perfeccionar las metodologías de la conservación y desarrollarlas en base a las necesidades de la materia a restaurar. Unas u otras pueden ser empleadas en diferentes situaciones, sin dejar a parte ninguna de las dos e incluso en combinación de ambas.

Es cierto que la *scuola fiorentina* tiene una marcada preferencia por las metodologías de consolidación a través del uso de sustancias de base inorgánica²³³; pero de hecho no descartan las resinas sintéticas y las consideran apropiadas cuando su uso es pertinente en ciertas situaciones, eso sí, intervenciones localizadas y limitadas. Sobre todo en pintura mural realizada con técnica mixta a óleo, o sobre témpera no mineralizada por el paso del tiempo. Por otro lado, las resinas sintéticas encuentran un amplio uso en las operaciones preconsolidantes cuando las metodologías inorgánicas no pueden satisfacer el poder adhesivo requerido, ya que, como ya he apuntado, carecen de él. Como bien reconocen los propios restauradores fiorentinos las resinas sintéticas *“sono state la salvezzaa di molte pitture”*²³⁴.

Por el contrario, no acepta la elección en primera instancia, de las resinas sintéticas como consolidantes; elección a veces muy tentadora por su simplicidad de aplicación. Hay que analizar en cada caso la real necesidad de la pintura mural y cuál es la metodología que

²³² *Op. cit.* MOLES A., MATTEINI M. 1990, pág298

²³³ También es cierto que la basta producción de pintura mural de este territorio es pintura mural de técnica tradicional en donde los materiales inorgánicos encuentran un terreno pertinente para su uso por la plena compatibilidad de los materiales.

²³⁴ *Op. cit.* BOTTICELLI 2008, pág133

mejor puede subsanar la degradación, según sea su tipología y origen. En algunos casos el uso de resinas puede ser, sin embargo, la única solución²³⁵.

En algunas ocasiones, el uso de resinas sintéticas empleadas en intervenciones anteriores, ha permitido, previa eliminación parcial²³⁶, la aplicación del método *Ammonio-Bario* en situaciones en donde hubiese sido imposible aplicarlo²³⁷, funcionando en esos casos, como barrera protectora; ya sea, el poder alcalino de los reactivos, como de la capacidad del carbonato de amonio de reblandecer sustancias orgánicas; convirtiéndose, en este caso, en un indispensable aliado. Por citar algunas de las intervenciones en donde los restauradores del *OPD* han podido llevar a cabo con éxito el método *Ammonio-Bario* “gracias” a la presencia de resinas acrílicas sobre la superficie (procedentes de intervenciones anteriores); me gustaría citar la restauración de “*La leggenda della Vera Croce*” de Piero della Francesca en Arezzo y la restauración de las pinturas de Parmigianino en Fontanellato, Parma. Dos ejemplos en donde la presencia de un estrato de Paraloid B72 “permitió” la aplicación del método desulfatante consolidante. (Bandini, Lanfranchi)²³⁸.

Lo que es realmente importante es valorar en cada momento si el tratamiento *Ammonio-Bario* es pertinente y sobre todo, necesario. No tenemos que olvidar que es un tratamiento ante todo desulfatante con acción también consolidante, y por lo tanto la presencia de sales contaminantes nos hará declinarnos por la elección de este método respecto a otros, al menos en fase de pruebas, para verificar si se manifiestan contraindicaciones por parte de la superficie pictórica y comprobar que se puede aplicar. Sigue siendo el tratamiento desulfatante más eficaz e idóneo en superficies realizadas con técnicas pictóricas

²³⁵ Ver entrevista a Maria Rosa Lanfranchi en páginas sucesivas, en cuanto a la intervención de la azurita en la *Cappella Maggiore* de Santa Croce.

²³⁶ Para permitir que a través de las microfisuras creadas a modo de interrupciones del film pudiesen penetrar las soluciones.

²³⁷ Debido a la incompatibilidad de algunos pigmentos o superficies, la presencia mínima de un estrato de un polímero acrílico ha permitido en algunas ocasiones el uso del tratamiento, ya que en parte la superficie estaba protegida por el polímero parcialmente eliminado.

²³⁸ Ver **DANTI C., BANDINI F., LANFRANCHI MR.** et al, “Parmigianino a Fontanellato. Il Restauro dell ‘Storie di Diana e Atteone” (‘Intervento di restauro e problemi di metodo di intervento’) en *OPD Restauro*.nº12. 2000, pp.31-45

tradicionales que resistan el medio alcalino al que viene sometida la superficie durante el tratamiento.

Sin duda la función más importante del método es la de conseguir eliminar y neutralizar los sulfatos que degradan y ponen en peligro la conservación de la superficies pictóricas murales, transformándolos en material cristalográficamente compatible, transparente e inerte. Por lo tanto ante una fuerte sulfatación y decohesión de la superficie pictórica de una pintura mural, este método aplicado correctamente; en situaciones donde lógicamente no se presenten incompatibilidades; es el tratamiento que mejor satisface y garantiza dichas operaciones.

Quisiera añadir que la compatibilidad físico-química del tratamiento *Ammonio-Bario*, a pesar de ser un tratamiento irreversible, permite que la superficie pueda ser tratada de nuevo²³⁹, cosa que sin embargo no se puede decir de las resinas sintéticas que tienen la tendencia a obstruir los poros del intónaco pictórico, no permitiendo la introducción de otras sustancias en intervenciones futuras.

Otra de las críticas que se le atribuye al tratamiento es su gran aporte de agua. Efectivamente, se aplica por difusión de dos soluciones acuosas saturadas en donde la presencia de soluto es relativamente baja respecto a la del agua. Luego sí es cierto que se tiene que tener en cuenta el porcentaje de agua que se aporta al muro, y el tiempo que tarda en evaporarse completamente, ya que podría desencadenar otros procesos disolutivos. Este un aspecto que se tiene que valorar en cada situación y tomar las debidas precauciones.

La desulfatación y consolidación con el tratamiento combinado de carbonato de amonio y hidróxido de bario, es una metodología que hay que aplicarla conscientemente; el restaurador tiene que ser conocedor de las propiedades de los reactivos que aplica (así como el disolvente empleado) y de los mecanismos de acción de las reacciones químicas que se desencadenan con dichas sustancias. No puede ser como bien dice Guido Boticelli una

²³⁹ El caso más reciente y emblemático por lo que representa es la reintervención en la *Crocifissione* de la Sala Capitolare di San Marco del Beato Angelico, primer tratamiento de "Bario" (5 de febrero 1969) realizado por Dino Dini y en el que ha reintervenido su nieto Giacomo Dini en 2014.

“*semplice operazione meccanica*”²⁴⁰ sino que el restaurador tiene que estar comprometido física y mentalmente en cada fase del proceso desde las primeras pruebas hasta el final del tratamiento.

A propósito de cuanto dicho creo pertinente citar las palabras de Cristina Danti, directora del sector de pintura mural del *OPD* hasta el año 2007, por la que siento gran admiración y respeto. Es a ella a quién debo el haber sido acogida por primera vez, en el año 2000, en los proyectos de restauración que estaban llevando a cabo los equipos de restauradores de dicho sector. Pudiendo de este modo, trabajar junto a ellos entre otras intervenciones en *Palazzo Pitti* durante casi 3 años consecutivos en las pinturas y decoraciones realizadas por *Ciro Ferri* en la *Sala di Saturno* de la *Galleria Pallatina*, que pertenecen al conjunto del proyecto completo de *Pietro de Cortona*, para la decoración de “*Le Sale dei Pianeti*” de la *Galleria*. Sus palabras, siempre sabias, son la demostración de la unión entre la metodología y la *scuola fiorentina* (representada institucionalmente por el *OPD*). Cristina Danti hace hincapié precisamente, en la importancia de la creación del “*nuevo carbonato de calcio*” que se crea gracias a la aplicación del método, calcio de neoformación al que tanto he hecho mención en esta tesis. La importancia basilar en el proceso de consolidación de este compuesto es primordial, de igual importancia incluso mayor, que la del carbonato de bario, y algunos estudios de materiales consolidantes se dirijen precisamente en esta línea de estudio (Baglioni et al 2003).²⁴¹

“*Di norma la metodologia in uso nel nostro Istituto procede al consolidamento della superficie mediante idrossido di bario in soluzione che interagisce con una precedente e insistita applicazione, in fase di pulitura di carbonato di ammonio anch’esso in soluzione. Tale operazione consente di ottenere il duplice scopo di bloccare gli effetti dei solfati e, nello*

²⁴⁰ *Op. cit.* BOTTICELLI G. 1987, pág. 52

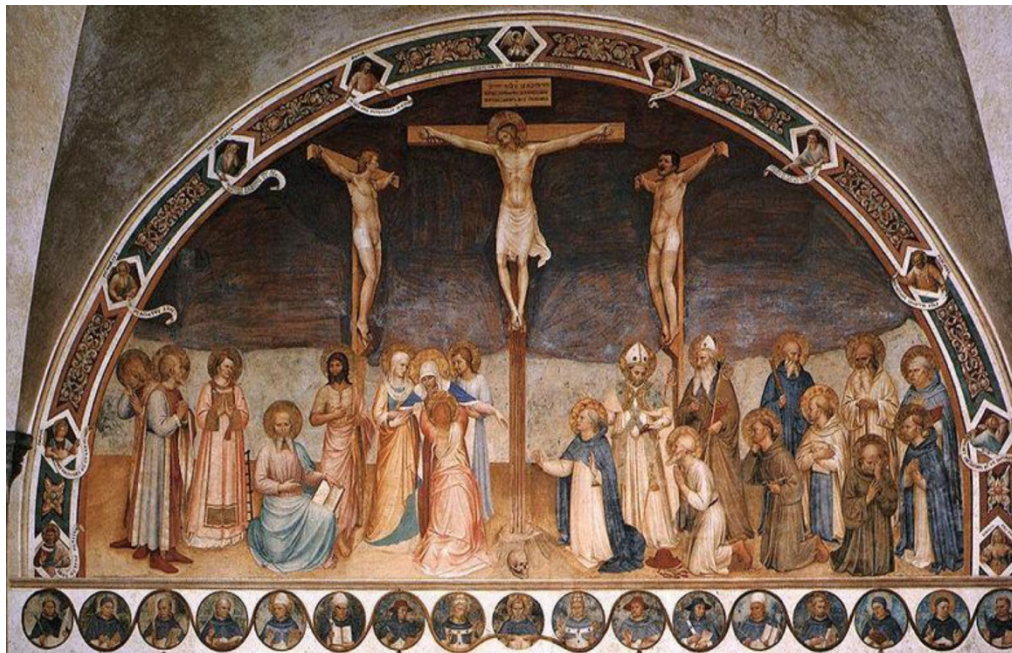
²⁴¹ Las nanopartículas de hidróxido de calcio se sintetizaron hace ya mas de 15 años con el fin de obtener la misma sustancia que dio origen al intonaco pictórico debido a su absoluta compatibilidad, debido a los inconvenientes de aplicarlo bajo forma de “agua de cal” se nanodimensionó y se consiguió cambiar el disolvente dispersante de agua a alcohol para mejorar sus prestaciones aplicativas. Este argumento lo afrontaré en el próximo capítulo

BAGLIONI P., CARRETTI E., DEI L., GIORGI R., “Nanotechnology in wall painting conservation”, en *Self Assembly*, B.H.Robinson, Ed *IOS Press*, 2003, pág 44

*stesso tempo, di ricreare nuovo carbonato di calcio al posto di quello trasformato in solfato espulso dall'intonaco sotto forma di cristalli"*²⁴²

VI. CASOS PRACTICOS

A) SAN MARCO. Del Primer 'Bario' de 1969 a la última restauración del 2014. CROCIFFISSIONE E SANTI DE BEATO ANGÉLICO. SALA CAPITOLARE.



INTRODUCCIÓN

"Restaurare un'opera già restaurata, specialmente da un maestro del restauro come Dino Dini è operazione delicata e complessa" (Cristina Acidini Soprintendente per il Polo Museale Fiorentino 19 de junio del 2014), si además esa obra se trata de una pintura mural del maestro Fray Angélico (Beato Angelico), la complejidad y la delicada intervención aumenta.

²⁴² Ver **DANTI C., BANDINI F., LANFRANCHI MR.** et al, "Parmigianino a Fontanellato. Il Restauro dell 'Storie di Diana e Atteone" ('Intervento di restauro e problemi di metodo di intervento') en *OPD Restauro*.nº12 2000, pp.31-45

Esto es lo que sintió su nieto Giacomo Dini²⁴³ cuando se puso delante de la obra restaurada por su abuelo para afrontar este nuevo reto. Mezcla de respeto y emoción que el propio Giacomo me ha confesado que sintió cuando le encargaron, la manutención extraordinaria de la obra en el año 2011. Dicha intervención consistió en un principio en un trabajo de limpieza superficial, y sin embargo derivó más tarde, en una intervención de restauración completa debido a la manifestación de un fenómeno de sulfatación que se había presentado de nuevo, perceptible a simple vista pero que fue confirmada por los resultados obtenidos en la exhaustiva campaña diagnóstica realizada entre el 2011 y el 2012 aprovechando la intervención de limpieza superficial.

Giacomo Dini empezó a trabajar hacia los años 80' con su abuelo mientras contemporáneamente acababa sus estudios de restauración²⁴⁴. Actualmente puede sentir el orgullo y satisfacción de haber completado, en junio del año pasado (2014), la restauración de la obra emblemática de beato Angélico, que había sido a su vez, restaurada por su propio abuelo en época “post-inundaciones”, siendo un ejemplo basilar para la historia de la restauración, ya que se trató del primer ejemplo de aplicación del revolucionario método *Ammonio-Bario (Dini-Ferroni)*.

Realmente estamos ante un “caso de manual”. La “*Crocifissione dell’Angelico del capitolo*”²⁴⁵. Este fresco que en el 1967 presentaba una fuerte degradación (con fondo completamente repintado y con una superficie invadida de moho y eflorescencias salinas) fue restaurado con éxito; entre finales de los años 60 principio de los 70; gracias a la nueva metodología ideada por dos personajes extraordinarios que han dejado una huella imborrable en el desarrollo de las metodologías inorgánicas. Con la metodología ‘del Bario’;

²⁴³ Restaurador privado. Empresa: *Dini Restauri*

²⁴⁴ Giacomo Dini, (con el que tuve el privilegio de trabajar en Siena en el año 1997) se ha formado bajo las enseñanzas de su abuelo. Del 1981-1984 ha frecuentado el *Istituto per L’Arte e il Restauro “Palazzo Spinelli”*, en donde cursó sus estudios como restaurador. Durante los años de su formación, desde el año 1981 hasta el 1989, Giacomo Dini trabajó en la empresa dirigida por su abuelo en calidad de colaborador familiar, entrando en contacto desde muy joven con el método *Ammonio-Bario*. Aprendió también las técnicas de arranque que con maestría ejecutaba su abuelo, así como todas las fases de la restauración necesarias en la intervención de pinturas murales.

²⁴⁵ Como así la llaman también, añadiendo del “capitolo”, para diferenciarla de la otra *crocifissione* muy famosa también de Beato Angelico, en la que se representa a San Domenico que se arrodilla a los pies de la Cruz claustral, ésta está en el claustro (en la pared del fondo según se entra por el acceso principal al museo).

gracias a conseguir transformar las sales solubles dañinas en sales insolubles transparentes e inertes; fue posible mantener la pintura en su pared original sin necesidad de tener que recurrir a las operaciones de arranque de “*strappo*” y “*stacco*”. Técnicas que como ya he descrito en el capítulo de la *scuola fiorentina* (cap.1) eran las únicas técnicas consideradas en la época, como únicas para salvar las pinturas murales degradadas.

La puesta a punto de esta revolucionaria metodología se debe en gran parte a la perseverancia e insistencia de Dino Dini en rechazar en esa ocasión (debido a la fuerte sulfatación y fragilidad de la superficie pictórica, como ya descrito en el capítulo 1) la entonces difusa técnica de “*strappo*”, que él usaba con frecuencia en ese mismo periodo para afrontar otras intervenciones de pinturas degradadas. En esta ocasión se tuvo que buscar una alternativa, y es así como entre el químico y el restaurador idearon un método a partir del uso de dos reactivos que consiguieran completar la acción desulfatante y consolidante.

Como ya he explicado en el capítulo dedicado a la *scuola fiorentina*, a principios de diciembre del 1967 La “*Crocifissione e Santi*”, presentaba una superficie con múltiples levantamientos y numerosas pérdidas de color debido al fenómeno de fuerte sulfatación que afectaba toda la superficie, pero sobre todo, se había desarrollado sin piedad en la zona derecha de la escena. Esta situación de degradación llevó a investigar y a confeccionar el método desulfatante al que se le unía, como he aclarado en páginas anteriores, la acción consolidante. Hay que destacar que las operaciones de restauración en este *affresco* de los años 60-70, duraron varios años no sólo por su complejidad sino porque esta pintura mural, como otras del convento, se convirtió en una auténtica sede de pruebas empíricas y diagnósticas: se iniciaron las primeras intervenciones en el 1967 y se completó la restauración en el año 1974 con la fase de retoque pictórico.²⁴⁶

²⁴⁶ Par mayores detalles sobre la restauración de esta pintura mural y otras pinturas del convento de San Marco ver:

DINI D., “Un nuovo metodo di intervento nel restauro degli affreschi dal diario di Dino Dini in DINI D. *Gli affreschi del Beato Angelico nel convento di San Marco a Firenze. Rilettura di un capolavoro attraverso un memorabile restauro*. Allemandi, Torino 1996

DINI D., SCUDIERI M., “Gli affreschi di San Marco nella storia del restauro degli affreschi” en *Le pitture murali. Tecniche, problemi, conservazione* volumen dirigido por Cristina Danti, Mauro Matteini y Arcangelo Moles. Centro Di, Florencia. 1990, pp269-287



Fig.14 Detalle del retrato de San Raimon de Penyafort. Medallón que se ubica en la franja inferior horizontal del affresco con retratos de los santos del árbol genealógico del orden dominico. Se percibe la evidente sulfatación presente en la superficie pictórica antes de la intervención de los años 68-74.

El buen resultado obtenido en la emblemática intervención se ha mantenido durante todos estos años, y se ha tenido sobre la pintura un constante control. Sin embargo, sí es cierto que en los últimos años, se había detectado la aparición de velos blanquecinos, sobre todo en la zona inferior derecha, la misma zona crítica de la restauración de los años 69-74²⁴⁷,

²⁴⁷ Entonces la hipótesis era que se debía a la presencia de una escalera al otro lado de la pared, y a la posibilidad del agua empleada para su limpieza. En realidad, lo que hay al otro lado de la pared es el rellano de una escalera con una estructura interna completamente cerrada y poco ventilada en donde puede que se formen humedades, lo que hace que sea una zona más susceptible a la formación de sales solubles. Además la superficie de la propia pintura, resulta ser, según el estudio realizado en la reciente campaña diagnóstica con la termografía, la zona más fría en donde la condensación se puede formar con facilidad, contribuyendo con todo ello al fenómeno de sulfatación. Más información sobre las causas y otras conclusiones basadas en los estudios realizados en ésta última campaña diagnóstica, dirigida por Mauro Matteini, serán publicados en el nuevo volumen coordinado por Magnolia Scudieri que se editará próximamente.

además de la presencia de polvo depositado durante estos años que otorgaba un tono grisáceo a toda la obra.

Después de la intervención de Dino Dini, se han realizado durante estos años transcurridos varias campañas diagnósticas puntuales para controlar y verificar el estado de conservación de la pintura, para confirmar la eficacia y durabilidad en el tiempo del método *Ammonio-Bario*.

A distancia de 20 años podemos constatar, a través de las fichas de análisis químicos que se encuentran en el laboratorio del *OPD*, que se realizaron pruebas para verificar la presencia del carbonato de bario en la pintura. El análisis de las muestras tomadas en 1987 tenía como objeto conocer la distribución del carbonato de bario para valorar la profundidad que el tratamiento *Ammonio-Bario* puede alcanzar. El laboratorio científico del *OPD* se ocupó de realizar las pruebas diagnosticas a partir de las muestras tomadas por Carlo Lalli en tres puntos de la pintura a diferentes milímetros de profundidad, localizados en la zona baja a la derecha de la pintura (medallones con retratos del árbol genealógico de la orden dominica). Los resultados confirmaron que la eficacia del tratamiento se había manifestado en los 3-3,5 primeros milímetros de *intonaco* pictórico. Gracias a la sugerencia de Martina Urzi; que previamente había consultado para su trabajo de investigación bibliográfica destinado a la realización de su tesis de licenciatura²⁴⁸; tuve acceso directo a dichas fichas en el laboratorio científico del Opificio delle Pietre Dure y las pude analizar y razonar gracias a la ayuda de Carlo Lalli²⁴⁹.

²⁴⁸ *Op.cit.* **URZI M.** 2014.pág 2

²⁴⁹ Visita al laboratorio científico en agosto 2015

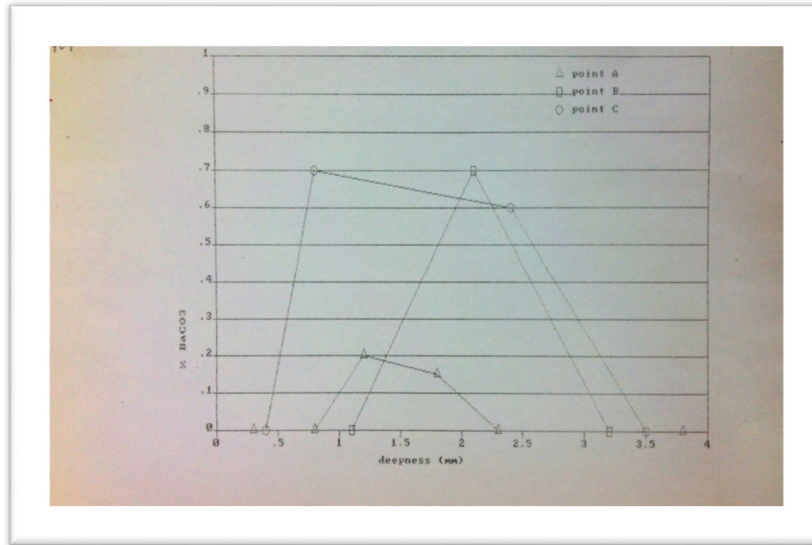


Fig.15 Representación gráfica de los tres puntos de muestras tomadas en 1987 y el porcentaje de $BaCO_3$ en relación a la profundidad de la toma de muestras realizadas por Carlo Lalli. Imagen cedida por Martina Urzi

**OPIFICIO DELLE PIETRE DURE
E LABORATORI DI RESTAURO**
Via degli Altani, 78 - 50121 FIRENZE - Tel. 055-43994

LABORATORIO CHIMICO

numero scheda S. 707

Elenco campioni

A - tra i primi due tondi a destra guardando, appena sotto il cerchietto inciso a graffito sopra una grossa stuccatura - area con pittura bianca

- A	- film pittorico fino a	0.30 mm
- A1	- "	" " 0.85 "
- A2	- "	" " 1.2 "
- A3	- "	" " 1.8 "
- A4	- "	" " 2.3 "
- A5	- "	" " 3.8 "
- A6	- "	" " 5.9 "
- A7	- "	" " 8.75 "
- A8	- "	" " 11.0 "

B - sotto la mano destra del tondo di S. Domenico in una mancanza (priva di film pittorico)

- B	- fino a	1.1 mm
- B1	- "	" " 2.1 "
- B2	- "	" " 3.2 "
- B3	- "	" " 5.0 "
- B4	- "	" " 7.0 "
- B5	- "	" " 9.9 "

C - posizione idem B, 1 cm. più in alto e a sx. - Area con film pittorico bianco

- C	- film pittorico fino a	0.4 mm
- C1	- "	" " 0.8 "
- C2	- "	" " 1.6 "
- C3	- "	" " 2.4 "
- C4	- "	" " 3.5 "
- C5	- "	" " 6.3 "
- C6	- "	" " 10.5 "

Fig.16. Toma de muestra realizada por Carlo Lalli en 1987, actual Director-coordinador del Laboratorio científico del OPD, para la realización de un análisis cuantitativo de la presencia de carbonato de bario en función de la profundidad del intonaco pictórico. Imagen cedida por Martina Urzi

**OPIFICIO DELLE PIETRE DURE
E LABORATORI DI RESTAURO**
Via degli Alfani, 78 - 50121 FIRENZE - Tel. 055/470991

LABORATORIO CHIMICO

numero scheda **S. 707**

RISULTATI DELLE ANALISI

Utilizzando la metodica di analisi per cromatografia ionica descritta nell'allegato scheda G. 152, si sono ottenuti i seguenti risultati sui campioni in oggetto riportati anche nel grafico allegato.

Tali risultati sono tabulati nel seguente schema:

camp.	peso camp. mg.	vol. di attacco (cc)	profondità	BaCO ₃ % in peso su totale
A	3.3	1	0.3	0.0
A1	18.1	2	0.8	0.0
A2	25.7	2	1.2	0.2
A3	19.7	2	1.8	0.15
A4	23.2	2	2.3	0.0
A5	55.0	5	3.8	0.0

camp.	peso camp. mg.	vol. di attacco (cc)	profondità	BaCO ₃ % in peso su totale
B	25.8	2	1.1	0.0
B1	26.8	2	2.1	0.7
B2	39.9	2	3.2	0.0
C	4.8	1	0.4	0.0
C1	21.0	2	0.8	0.7
C2	27.0	2	2.4	0.6
C4	44.2	4	3.5	0.0

l'analista
dr. Isetta Tosini
Il Direttore del
Laboratorio Scientifico
dr. M. Matteini

Fig.17 Resultados de la Cromatografía iónica realizada por Isetta Tosini del Laboratorio Científico del OPD. La presencia de BaCO₃ según la muestra y profundidad. Imágen cedida por Martina Urzi

Los resultados de la época no permitieron de todos modos obtener informaciones precisas sobre los materiales y el estado de conservación de la obra, así como datos relevantes a destacar. Comentando y analizando recientemente dicha campaña diagnóstica con el propio Carlo Lalli me aclaraba que en realidad los resultados obtenidos dieron una información de algo que ya se preveía, y por lo tanto fueron resultados poco relevantes porque no aportaron información novedosa. Con el análisis de estas muestras lo que en realidad se esperaba encontrar era el carbonato de bario más en profundidad, sin embargo no fue así. Carlo Lalli me señalaba en agosto 2015, en una visita al Laboratorio científico, que años más tarde (en el 1991) se realizó otra campaña diagnóstica, en donde también se realizaron tomas de muestras. Estuvimos comentando ambas campañas y buscando en los archivos las fichas técnicas originales. De la lectura de la ficha técnica del 1991, se deduce que en esa

ocasión la motivación de la toma de muestras fue para descartar la posible manifestación de un nuevo fenómeno de sulfatación, ya que se estaban verificando zonas de aspecto blanquecino. Esta era una ocasión muy interesante para valorar después de casi 20 años del tratamiento si otros fenómenos de sulfatación volvían a afectar la obra. Como señalan en la ficha técnica los propios químicos, Matteini y Moles, hay que destacar que el “bario” tiene un carácter curativo pero no “preventivo”²⁵⁰, por lo tanto si los procesos que determinaron la sulfatación del 67’ continua con el tiempo²⁵¹, la “enfermedad” se podría desarrollar de nuevo. Los químicos ya contaban con ello y en el informe de la ficha aconsejaban, que si pasados unos años hubiese sido considerado necesario, el tratamiento, podría volverse a repetir²⁵². Del resultado de los análisis del 1991, se descartaba sin embargo la posibilidad de un nuevo proceso de sulfatación en curso. De las conclusiones que se leen en la ficha técnica firmada por los entonces directores del laboratorio químico: Matteini y Moles, en esa ocasión los velos blanquecinos se atribuyeron a la posibilidad de un efecto de opacidad debido posiblemente al aglutinante del retoque pictórico. Se confirmaba la ausencia de sulfato de calcio, a través de análisis de espectrofotometría IR , por lo que se desestimó la posibilidad de tener que repetir el tratamiento desulfatante aplicado por primera vez en esta misma obra y puesto a punto en los años 69-74. Los datos que se recogen en esta ficha también hablan de presencia de oxalatos de calcio, que podrían estar relacionados con los encontrados en la reciente restauración por Giacomo Dini. En esa ocasión se realizó un mapa de la real distribución del carbonato de bario así como del sulfato de bario gracias al análisis a través de microscopio electrónico de barrido (SEM) y sonda EDXA. Se confirmaba la presencia notable de carbonato de bario ya sea en superficie, como en los primeros 15 μ y

²⁵⁰ *Scheda di analisi chimiche e stratigrafiche.nº S1023.Laboratorio científico OPD*

²⁵¹ Sobre todo los procesos que se desencadenan debido a la contaminación atmosférica. En aquellos años la situación de la composición atmosférica de las áreas urbanas empeoraba considerablemente años tras año y existía una lógica preocupación de nuevos fenómenos de sulfatación, actualmente debido a las medidas de prevención tomadas con el fin de limitar la contaminación ambiental, los valores de sustancias nocivas en las áreas urbanas ha descendido ligeramente.

²⁵² Esta es una de las ventajas del tratamiento. En la última intervención de Giacomo Dini, finalizada en 2014, el tratamiento *Ammonio-Bario* se ha efectuado de nuevo.

35µ, del orden de 50%, 15% y 9% respectivamente; mientras por parte del sulfato de bario en el mismo intervalo los valores eran de 1% e incluso menos²⁵³.

CAMPAÑA DIAGNÓSTICA 2011-2012

En el año 2011 la pintura fue objeto de nuevos estudios y de análisis de control debido a los nuevos signos de degradación que se había manifestado. Se puso en marcha una campaña diagnóstica llevada a cabo por el *Istituto de Fisica Applicata “Nello Carrara” del Consiglio Nazionale delle Ricerche (IFAC-CNR)* y contemporáneamente se realizó una intervención de “manutención extraordinaria” con operaciones que en un principio se limitaron a una limpieza general de la superficie pictórica y que sirvió además para poder valorar de cerca el estado de conservación de la misma, con un atento examen visivo por parte del restaurador Giacomo Dini que en todo momento estuvo apoyado por la campaña diagnóstica en curso. Durante dichas operaciones se pudo constatar que la intervención de finales de los años sesenta y principios de los setenta, había mantenido la eficacia bajo el concepto de la conservación, con excepción de una cierta fragilidad de las zonas doradas o de retoque y de micro levantamientos localizados puntualmente, principalmente verificados en los trajes de los santos a la derecha de la cruz; y en las zonas pintadas con tierra verde²⁵⁴, localizadas en la cenefa decorativa de motivos vegetales y geométricos que corona la escena. Resultaba, sin embargo, muy difusa la presencia de pátinas blanquecinas que alteraban la cromía original, y que resultaba bastante invasiva a bajo el aspecto estético. Por lo tanto las

²⁵³ Hay que recordar que la presencia de sulfato de bario deriva principalmente de la reacción del hidróxido de bario con el sulfato de amonio (fruto de la transformación del sulfato de calcio con la aplicación de carbonato de amonio) que no ha sido eliminado completamente en las operaciones de limpieza-desulfatante; al ser una sustancia muy soluble se elimina fácilmente en las operaciones de aclarado y es en gran parte absorbida por el propio *imaccco*; por lo tanto, no es de extrañar la presencia mínima en porcentaje reflejado en las pruebas diagnósticas. La mínima presencia de este compuesto no es índice de poca efectividad del tratamiento *Ammonio- Bario*, sino todo lo contrario, se deduce que en esa zona examinada la presencia de sulfato de calcio pudo ser eliminada en gran parte con las operaciones desulfatantes, el sulfato de amonio restante fue convertido en sustancia insoluble gracias a la acción del hidróxido de bario; por lo tanto el objetivo desulfatante del tratamiento fue conseguido con éxito.

²⁵⁴ Levantamientos que se producen con frecuencia en las zonas pintadas con este pigmento debido a su alta higroscopicidad derivada de su rico contenido en silicatos, que hacen que sea sensible al contenido de agua absorbida por el propio pigmento. Además de los silicatos y aluminatos de hierro, el pigmento contiene magnesio y potasio, además de celadonita y la glauconita, responsables de su coloración verde. Ver:

FELLER R.L *Artists' pigments, a handbook of their history and characteristics*, vol.1, Cambridge 1986, pág.141

investigaciones diagnósticas se dirigieron a profundizar en la búsqueda de las posibles causas.



Fig.18 Zona derecha de la escena en donde se apreciaban alones blanquecinos, dichos alones son más evidentes en los mantos oscuros; debido al nuevo proceso de sulfatación en curso confirmado durante la campaña diagnóstica.

Como queda claramente documentado en el trabajo de investigación realizado por Anna Mazzinghi²⁵⁵, se estudió escrupulosamente (pasados cuarenta años desde la última restauración Dino Dini) el estado de conservación de la pintura mural. Las primeras observaciones de los velos blanquecinos así como los evidentes pequeños y múltiples puntos blanquecinos hicieron sospechar a simple vista que se estaba desencadenando un nuevo

²⁵⁵ MAZZINGHI, ANNA. *La Crocifissione Capitolare del Beato Angelico in San Marco: contributi delle analisi XRF alla campagna diagnostica preliminare ai nuovi restauri*. Tesis de licenciatura. Università degli Studi di Firenze. Polo Scientifico di Sesto Fiorentino. 2012

ataque de sulfatación. Bajo una atenta observación, se podía además identificar, no solo pequeños levantamientos, sino también pérdida de capa pictórica debido al crecimiento de los cristales salinos formados debajo de la película pictórica (sublforescencias) que en su proceso de hidratación y cristalización habían acabado rompiendo la superficie pictórica. El fenómeno de sulfatación se manifestaba en toda la superficie pictórica pero principalmente, la zona que presentaba una situación más preocupante era en mayor medida de nuevo la parte derecha de la escena.

En la campaña diagnóstica se realizaron diversas pruebas con el fin de comprender la naturaleza exacta de las sustancias salinas que afectaban la superficie y poder hacer una hipótesis de las posibles causas para con todo ello poder establecer la modalidad de intervención de restauración así como de prevención futura de nuevos fenómenos de degradación. En dicha campaña diagnóstica, que se realizó en los años 2011-2012, se efectuaron varios análisis de tipo no invasivo con las siguientes técnicas:

- Fotografías de luz visible y rasante, realizadas por Luca Lapi.
- Fotografías al microscopio, macro, realizadas por dott.ssa Bracci e Donata Magrini
- Espectroscopia de reflectancia mediante fibra óptica (FORS). Marcello Picollo
- Espectroscopía infraroja por transformada de Fourier (FTIR portátil). Marcello Picollo
- Reflectografía infraroja de la imagen Bartolozzi y Casini
- Fluorescencia ultravioleta de la imagen por dott. Poggesi, Casini y Stefagnoli
- Espectroscopia de fluorescencia de rayos-X (XRF) por dott.Lorenzo Giuntini y Anna Mazzinghi
- Termografía realizada por dott.Olmi

Además de estos análisis no destructivos realizados *in situ*, se efectuaron varias tomas de muestra para realizar secciones estratigráficas, que fueron sucesivamente analizadas al microscopio óptico y al microscopio electrónico e microsonda (SEM-EDS).

Los resultados obtenidos de las medidas tomadas bajo el análisis XRF, realizados con un espectrómetro de alta sensibilidad por el laboratorio LABEC (*LABoratorio di tecniche nucleari*

per l'ambiente e i Beni Culturali) del INFN (Istituto di Fisica Nucleare) de Florencia²⁵⁶, contribuyeron a una mejor comprensión de estado de degradación que caracterizaba la pintura pudiendo aportar además datos sobre los materiales y la técnica pictórica del artista²⁵⁷.

Al igual que en los resultados de los análisis realizados en 1987, a pesar de tratarse de metodologías de diagnóstico diferentes, se constatan también las huellas dejadas por el tratamiento de *Ammonio-Bario* realizado por de Dino Dini. En casi la totalidad de los puntos analizados con el espectrómetro se encuentra la presencia de bario, hecho que se confirma por la presencia característica de este elemento en el área de pico del espectro (área de pico del bario 4,46 KeV²⁵⁸). Se puede además detectar mayor o menos intensidad, en relación a las zonas en donde se realizaron variaciones de concentraciones de la solución de hidróxido de bario, así como en correspondencia de las zonas en donde el *impacco* de bario fue aplicado de nuevo. De hecho entre las figuras de los santos analizados, resulta ser la de San Francisco allí en donde se encuentra mayor presencia de bario. Se trata de la figura también más retocada, índice de que era su vez la más degradada y por lo tanto en donde el tratamiento con el hidróxido de bario a formado mas carbonato y sulfato de bario; hecho que corresponde plenamente con lo que escribía el propio Dino Dini en su diario. Contrariamente, en las zonas del fondo, las medidas tomadas han verificado poca presencia de bario, de hecho Dino Dini, realizó en esa zona *impacchi* de concentraciones muy bajas.²⁵⁹

²⁵⁶ Dicha aparato permite distinguir elementos y discriminar otros, este espectrómetro es de alta sensibilidad hacia los elementos de bajo-Z, elementos que se encuentran en las pinturas realizadas "a buon fresco". El "Z", se refiere al número atómico, o número de protones presente en el núcleo de un elemento.

MIGLIORI, A., BONANNI, P., CARRARESI, L., GRASSI, N., MANDÒ, P.A "A novel portable XRF spectrometer with range of detection extended to low-Z elements" X-Ray Spectrom. 40. 2011, pp.107–112

²⁵⁷ Contemporáneamente a la campaña diagnóstica de la *Crocefissione e Santi*, se han realizado otras medidas y estudios realizados con la misma técnica XRF, de otras dos obras de Beato Angélico que se encuentran en el convento de San Marcos (*Madonna delle ombre* y *Annuciazione*), pudiendo realizar un estudio comparativo de las tres obras y de su técnica pictórica.

Ver:

MAZZINGHI A, RUBERTO C., CASTELLI L., CZELUSNIAK C, FEDI M.E., GELLI N., GIUNTINI L., PALLA L., TACCETTI F., MANDÒ P.A. "XRF Analyses on three mural paintings by Beato Angelico" en: *VIII Congresso Nazionale di Archeometria Scienze e Beni Culturali: Stato dell'arte e prospettive* Bologna 5 - 7 Febbraio 2014

²⁵⁸ kiloelectron volts

²⁵⁹ *Op. cit* **DINI D** 1996, pág 75

A través de la técnica de XFR, se puede realizar medidas puntuales en un área de pequeñas dimensiones; característica particular de ésta técnica que se reveló muy útil para poder tomar medidas en el interior de las “pústulas” de la zona mayormente degradada. Esta instrumentación posee una alta sensibilidad hacia los elementos ligeros, de bajo número atómico (bajo-Z) siendo por lo tanto muy interesante su estudio. Anna Mazzinghi realizó un estudio de relación S/Ba (azufre/bario) para determinar la presencia de mayor cantidad de S (azufre) dentro y fuera de la “pústula”, y poder llegar a la conclusión de si la presencia de azufre era debido a un nuevo fenómeno de sulfatación o si por el contrario, la relación de S/Ba (azufre/bario) se mantenía, era índice que el azufre en este caso, derivaba de residuos de sulfato de bario del tratamiento de hidróxido de bario realizado hacia años. Aunque como bien dice Mazzinghi la interpretación de los datos no era siempre tarea fácil, las mayores dificultades de interpretación derivaban de la pérdida de material en la capa pictórica que causaba una menor absorción de los rayos-X característicos del azufre.

“Le puntinature sono causate dai cristalli di gesso che si formano, si accrescono fino a rompere lo strato pittorico. Con la perdita del materiale pittorico, questo non fa più da schermo ai raggi X degli elementi dell’intonaco che prima venivano assorbiti, per tanto spesso vediamo anche un aumento dei conteggi di zolfo (in stesure chiare) anziché una diminuzione della quantità riscontrata in un punto interno rispetto a quella in uno adiacente alla pustola”²⁶⁰

²⁶⁰ Op. cit. MAZZINGHI A. 2012, pág 81



Fig.19 Nombre de los santos del área en donde A.Mazzinghi realizó las medidas XRF. Foto cedida por Martina Urzi²⁶¹

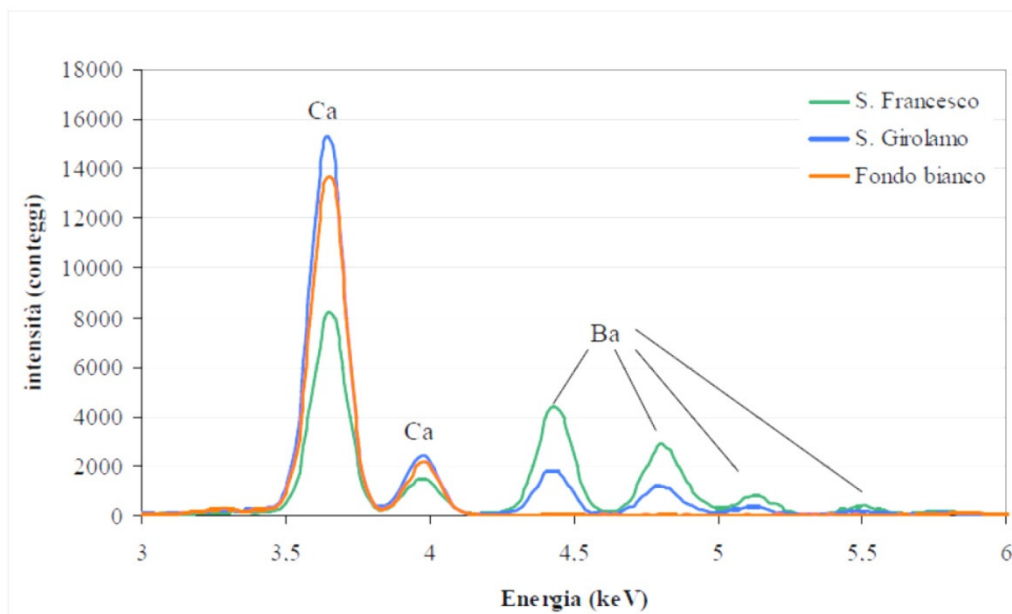


Fig.20 Comparación entre los espectros de San Francesco, donde los rayos x del bario son más intensos; de San Girolamo, menos intensos, y del fondo blanco, en donde se detectan rayos X de dicho elemento. Gráfico cedido por Martina Urzi²⁶²

²⁶¹ Op. cit. URZI M. 2014, pág 111

²⁶² Op. cit. URZI M. 2014, pág 111

Todos los datos recogidos en la campaña diagnóstica y sus conclusiones, contribuyeron a determinar el tipo de degradación y sus posibles causas. Se confirmó que la obra se veía afectada de nuevo por un nuevo fenómeno de sulfatación²⁶³.

Giacomo Dini después de afrontar la campaña de manutención en la que realizó una limpieza superficial de la obra²⁶⁴; pudo valorar que estas simples operaciones no bastaban para resolver las problemáticas que se iban revelando durante la campaña de manutención y pruebas científicas. El *affresco* sufría de nuevo un fenómeno de sulfatación, y los análisis también lo confirmaban. Giacomo Dini junto a Mauro Matteini²⁶⁵ y Magnolia Scudiere, tomaron la decisión de afrontar una intervención de restauración con operaciones desulfatantes y consolidadantes que se revelaban en este caso fundamentales.

En el año 2013 gracias a la Fundación *Friends of Florence* fue posible iniciar el proceso de restauración, que se basó principalmente en una fase desulfatante y de limpieza realizada con resinas a intercambio iónico, seguido de un tratamiento de solución de hidróxido de bario, que completó la desulfatación y restituyó cohesión a la superficie recuperando además la intensidad cromática típica de las pinturas murales a “*buon fresco*” de Fray Angélico.

Las operaciones realizadas a la pintura mural siguieron la marcada metodología que caracteriza la *scuola fiorentina*. Se articuló en una primera fase desulfatante, realizada con resinas intercambiadoras a las que se le añadió un porcentaje de carbonato de amonio, que resultaron muy efectivas debido a que la sulfatación era presente sobre todo en superficie; seguida de una segunda fase en la que fue aplicado el *impacco* de hidróxido de bario. Las operaciones en suma fueron las siguientes:

²⁶³ Todos los datos recogidos en dicha campaña de diagnosis científica realizada por IFAC-CNR al igual que las conclusiones serán facilitadas con detalle en un próximo volumen monográfico de la restauración de la *Crocifissione e Santi*, que se publicará próximamente, publicación que dirige la Dott.ssa. Magnolia Scudiere.

²⁶⁴ Realizada con pinceles suaves y tamponando simplemente con agua, con la que consiguió retirar sobre todo polvo y sustancias incoherentes depositadas en la superficie debido al paso de los años

²⁶⁵ Director actualmente del laboratorio químico del CNR-ICV

PROCESO DE RESTAURACIÓN²⁶⁶

En agosto del 2015 tuve el privilegio de poder estar delante de la obra maestra de Fray Angélico junto a Giacomo Dini, el restaurador me explicaba con emoción lo que había representado para él dicha intervención de lógica carga emotiva e importancia profesional. Me explicó en tal ocasión con todo detalle el proceso de restauración y las problemáticas que se habían verificado en dicho proceso delante de la obra, además de mostrarme y explicarme con paciencia numerosas imágenes que ilustraban paso a paso el proceso de restauración²⁶⁷.

En cuanto a la técnica de ejecución, Dini me destacaba que se encontraron con un *intonaco* extendido de modo atípico respecto a la técnica usual del maestro. Se trata de una superficie poco homogénea, en donde con luz rasante se percibe claramente la irregularidad de la superficie, normalmente plana y lisa en los otros frescos del pintor realizados en el mismo convento; puede que en esta ocasión el pintor lo realizara de manera apresurada, sin detenimiento, posiblemente por falta de tiempo. Con la acción de alisado del *intonaco* el pintor favorecía la migración en superficie de mayor cantidad de hidróxido de calcio; sin embargo en esta ocasión al no realizar esta operación se aprecia una superficie en donde los gránulos de arena son más evidentes y la cantidad de hidróxido de calcio carbonatado en superficie es menor en comparación a otras obras realizadas por el mismo Fra' Angelico. Esta característica del *intonaco* pictórico de la *Crocifissione* se percibe a simple vista y se hace más evidente en las fotografías realizadas con técnica macro²⁶⁸.

²⁶⁶ Todos los datos técnicos aportados me han sido facilitados por el propio Giacomo Dini.

²⁶⁷ Agradezco desde estas líneas la disponibilidad demostrada en todo momento por Giacomo Dini así como la generosidad al haberme facilitado fotos y datos técnicos, y haberme autorizado la publicación de las imágenes que aparecen en este apartado. Una explicación exhaustiva por parte de Giacomo Dini con todos los datos técnico-científicos y aplicativos de todo el proceso de restauración se expondrá en la próxima publicación dirigida por Magnolia Scudieri de la que ya he hecho mención anteriormente.

²⁶⁸ Imágenes realizadas por el equipo de fotógrafos del *Istituto de Física Applicata “Nello Carrara” del Consiglio Nazionale delle Ricerche (IFAC-CNR)* que no puedo incluir en esta tesis por estar inhibidas hasta ser publicadas en el próximo volumen dirigido por Magnolia Scudieri, aconsejo su consulta para ver claramente lo que estoy describiendo.

Giacomo Dini me enfatizaba otra de las particularidades de la técnica pictórica del *affresco*; como es el uso de tres tipos de preparación diferente en las zonas en donde extendió la azurita. En el fondo de la escena, el maestro distinguió dos zonas, una con preparación de “*morellone*”²⁶⁹ y otra zona cerca del horizonte con preparación de “*bianco di calce*”²⁷⁰. El tercer tipo de preparación en “*nero di carbone*” lo encontramos en el fondo de los medallones de la franja horizontal que ocupa de lado a lado de la pared debajo de la escena principal²⁷¹.

A pesar de la sulfatación en curso, Giacomo Dini se encontró con un óptimo estrato carbonatado, sin duda el tratamiento de los años 60-70 había reforzado la superficie haciéndola menos vulnerable pero no inmune a los efectos contaminantes. La sulfatación presente en la obra se trataba sobre todo de yeso de depósito proveniente de partículas atmosféricas. Antes de afrontar la limpieza y desulfatación de la superficie pictórica, se tuvieron que realizar operaciones de preconsolidación puntual sobre todo en tierra verde de la cenefa semicircular que enmarca la escena en donde eran evidentes pequeños y numerosos levantamientos. Para dicha operación resultó muy útil el uso de las nanopartículas de hidróxido de calcio empleadas sin diluir ulteriormente en alcohol, usándolo puro se pudo recohensionar los micro levantamientos en algunos casos incluso con

²⁶⁹ Mezcla de pigmentos rojo de sinopia y negro que en su manuscrito *Cennino Cenni* sugiere como color preparatorio para los mantos de la Virgen y como preparación para todos los fondos de azurita de modo tal que adquiriesen mayor profundidad.

CENNINO CENNINI, *Il Libro del'Arte*, capLXXXIII, edición revisada por F: Brunetti, Vicenza 1971, p.92, n.1.(manuscrito del año 1390)

²⁷⁰ Se cree en la hipótesis de que Fra' Angélico ideara estas dos tipos de preparación para el cielo con la finalidad de crear un efecto de profundidad a la escena, como ya he comentado en este mismo capítulo.

²⁷¹ A propósito de la intervención de reintegración pictórica de estos medallones, Giacomo Dini me comentaba la dificultad que ha encontrado a la hora de unificar la tonalidad de la azurita de las zonas en donde ha tenido que retocar las abrasiones de capa pictórica. No pudiendo realizar un retoque de sensibilización del color tratado de modo individual en cada medallón, debido a la fuerte variación de tonalidad azul de unos a otros, se limitó a retocarlos a veladuras con un bajo tono sensibilizado a la misma tonalidad de la preparación de negro carbón. En cuanto al retoque de estos medallones, resaltar que el rastro de las inscripciones no originales que eliminó Dino Dini e su restauración, han sido sin embargo ligeramente sensibilizadas como testigo de la intervención precedente a la de Dino Dini.

una sola aplicación²⁷². También se tuvo que realizar operaciones preconsolidantes, así como de protección en las zonas doradas con la aplicación de polímero acrílico²⁷³.

Una vez realizadas las operaciones propedéuticas a la limpieza, y realizadas las pruebas pertinentes, se procedió con la limpieza de la superficie que se basó inicialmente en *impacchi* absorbentes realizados con pasta de celulosa impregnada de agua destilada, seguidos de aplicación de resinas de intercambio iónico, en las zonas en donde no se manifestaban “pústulas”, y resinas a intercambio aniónico mezcladas con carbonato de amonio en las zonas de mayor sulfatación. A dichas acciones desulfatantes se procedía de nuevo con *impacchi* absorbentes (pasta de celulosa+agua destilada).

Añadir solución de carbonato de amonio a las resinas aniónicas puede ser de gran ayuda, ya que aumenta la eficacia del tratamiento al contribuir en la disolución del sulfato de calcio. Al transformarlo en un sulfato mas soluble (sulfato de amonio), las resinas intercambiadoras “capturan” con más facilidad el ion de azufre. Es importante respetar el porcentaje de carbonato de amonio²⁷⁴ a añadir al mezcla ya que si se supera se inhibe el intercambio eficaz del tratamiento. Como explicaba en páginas anteriores en el apartado dedicado a dichas resinas, el tratamiento desulfatante se basa precisamente en el intercambio entre el ion de azufre y las resinas y si se supera la cantidad de carbonato de amonio, se corre el riesgo de producir un intercambio mayor entre el ion calcio y las resinas, en lugar de producirse con los iones del azufre de los sulfatos que pretendemos eliminar de la superficie a través de la acción de las resinas intercambiadoras.

²⁷² Aplicándolo puro se puede provocar con más facilidad la formación de velos blanquecinos, en esta ocasión fue posible emplearlo sin tal inconveniente ya que su uso fue puntual, sólo a la cenefa geométrica pintada en tierra verde, G.Dini me comentó que algún velo blanquecino que se formó en superficie se pudo eliminar fácilmente con papel Japón y agua destilada.

²⁷³ Paraloid B72

²⁷⁴ Normalmente se usan soluciones de carbonato de amonio de concentraciones bajas que no deben de ser superadas. En la *Cappella Brancacci* se usó por primera vez las resinas intercambiadoras, la composición del *impacco* de resinas aniónicas en esa ocasión fue la siguiente: 66% de resinas en polvo, 30% de agua destilada, 4% de carbonato de amonio con un tiempo de aplicación de entre 30 a 45 minutos. Un estudio comparado sobre la eficacia de las resinas intercambiadoras de iones con y sin carbonato de amonio lo encontramos en la parte experimental de la tesis de Martina Oeter:

OETER, MARTINA. *Pulitura di pitture murali e materiali lapidei con resine a scambio ionico.* Tesis de licenciatura en Conservación y Restauración de material pétreo y pintura mural de la *Fachbereich Restaurierung und Konservierung von Kunst und Kulturgut.* Universidad de Köln. Alemania. 1991, pp.95-212

La aplicación de la mezcla de resinas aniónicas con solución de carbonato de amonio se realizaba en dos aplicaciones consecutivas de 20 minutos cada una. De este modo se obtenían mejores resultados que realizando una sola aplicación de 40 minutos. Procediendo con dos aplicaciones lo que se conseguía era renovar los puntos de contacto asegurando un mayor intercambio del ion de azufre con las resinas. Para que las resinas actuaran correctamente durante ese tiempo, que como ya he explicado, actúan por contacto y mientras haya presencia de agua²⁷⁵, Giacomo Dini aplicó encima de las resinas extendidas sobre la zona a tratar, una tela de *tecotex*[®], para mantener la superficie humedecida durante más tiempo.

En fase de limpieza se probó a eliminar las pátinas de oxalato que se habían verificado puntualmente en la pintura, para ello se realizaron varias pruebas con EDTA, con oxalato de amonio²⁷⁶ y con resinas de intercambio catiónicas. La metodología que funcionó fue la de resinas catiónicas, pero debido a su agresividad ácida sobre la superficie pictórica se decidió dejar las pátinas de oxalato a pesar de los antiestéticos velos opacos que producía sobre la superficie pictórica. Cuando Giacomo Dini ya se había resignado a tener que mantener estas pátinas de oxalato, después de realizar el *impacco* de hidróxido de bario el efecto opaco se volvió transparente. Según palabras del propio restaurador: “el bario nos hizo este regalo”.

²⁷⁵ Los procesos de intercambio iónico tiene lugar solamente en soluciones electrolíticas, por es necesario el uso de agua.

²⁷⁶ Mauro Matteini propuso la aplicación de oxalato de amonio, para probar a recrear el retículo de oxalato de calcio, y de algún modo “regenerar” el oxalato de la pintura, intentando crear un retículo transparente para eliminar el efecto opaco que creaban las pátinas de oxalato sobre la pintura. De todos modos las pruebas realizadas no fueron satisfactorias. Recordar que fue el mismo Mauro Matteini a proponer el uso del oxalato de amonio en restauración de pintura mural, aunque con fines protectivos como explico en el anexo de este capítulo. Mayores detalles sobre estas pruebas se expondrán en el monográfico dedicado a esta restauración de próxima publicación.



Fig. 21 Limpieza desulfatante zona derecha, figura San Pedro Mártir. Momento en el que Giacomo Dini retira la capa de tecnutex pasados los 20 minutos de aplicación. En la imagen se aprecia las tres capas de aplicación del "impacco": Papel Japón sobre la superficie pictórica la mezcla de resinas intercambiadoras con solución de carbonato de de amonio y por ultimo recubiertas con una tela de tecnutex®.



Fig. 22 Limpieza desulfatante zona derecha, figura San Pedro Mártir. Giacomo Dini retirando la mezcla de resinas intercambiadora junto al papel Japón.

Después de realizar las pruebas de *impacco* de hidróxido de bario en la zona derecha de la pintura, y valorar los resultados satisfactorios obtenidos, Giacomo Dini junto a Mauro Matteini y Magnolia Scudieri, decidieron hacer extensivo el tratamiento a toda la escena. En un principio se pensaba sólo aplicar en la zona derecha de la pintura mural ya que era esta la que presentaba el fenómeno de sulfatación preocupante. Giacomo Dini me explicaba que se encontró con una superficie poco homogénea, con un retículo cristalino discontinuo y por lo tanto una superficie de porosidad muy diversificada, todo ello debido probablemente a las

varias y diversas aplicaciones de diferentes concentraciones de hidróxido de bario que se aplicaron en la intervención de su abuelo. Tenemos que pensar, como bien me apuntaba Giacomo, que la intervención de su abuelo duró unos seis años, y fue la primera pintura en donde se experimentó y aplicó el método *Ammonio-Bario*, por lo tanto al tratarse de un caso-estudio, se testaron y probaron varias concentraciones y tiempos de aplicación. Es por ello, a pesar de que no era necesaria la acción desulfatante del hidróxido de bario²⁷⁷, que decidieron realizar el tratamiento extensivo a toda la pintura para unificar el retículo cristalino superficial de la misma aprovechando la acción cohesiva del retículo de carbonato de bario y calcio que se forma con la aplicación de la solución acuosa de hidróxido de bario.



Fig. 23 Pruebas de *impacco* de solución de hidróxido de bario en la zona derecha de la escena. San Juan Guariberto y San Pedro Mártir.

Los *impacchi* de hidróxido de bario fueron realizados con una concentración de solución de hidróxido de bario al 10% y con la metodología de preparación previamente mezclada el día anterior²⁷⁸. Los *impacchi* fueron realizados siguiendo las figuras y protegiendo el contorno de

²⁷⁷ La sulfatación del resto de la escena se trataba de una sulfatación superficial de depósito que pudo ser eliminada satisfactoriamente con las resinas intercambiadoras.

²⁷⁸ “*non come lo faceva il mio nonno*” como me recalco personalmente Giacomo Dini haciendo alusión a la metodología clásica que puso a punto su abuelo.

la zona delimitada para "bariare"²⁷⁹ con pasta neutra, llamado comúnmente "bachino"²⁸⁰. También se aplicó pasta neutra en las zonas doradas a modo de protección. Los tiempos de contacto fueron de entre 3 y 5 horas. Giacomo Dini me explicó que la zona de la derecha al ser más absorbente, debido a una porosidad más abierta, el *impacco* de hidróxido de bario lo podía retirar pasadas 3-4 horas; mientras la zona de la izquierda, los *impacchi* los podía dejar actuar de 4 a 5 horas.

Pasado 1 mes aproximadamente, se lavaba la zona y se verificaba realizando las pruebas de absorción²⁸¹, que la carbonatación se había llevado a cabo correctamente, creando el retículo cristalino homogéneo requerido.

²⁷⁹ En jergo usado para indicar la zona destinada a recibir el tratamiento de solución de hidróxido de bario.

²⁸⁰ Giacomo Dini me confirmó que su abuelo ideó esta franja de pasta de celulosa neutra con la finalidad de recoger el exceso de solución de bario que puede migrar por difusión mas allá de la "giornata del bario", en ese caso la solución por acción directa con el CO₂ puede provocar efectos blanquecinos del carbonato de bario precipitado en superficie. Me explicaba Giacomo que en un principio su abuelo usaba ovata de algodón.

²⁸¹ Pruebas empíricas de absorción realizadas simplemente mojando la zona con una esponja. Posteriormente se realizaron las pruebas científicas de absorción con el "método della spugnetta".

"Metodo della spugnetta" o "metodo della spugna di contatto": la absorción del agua por parte de las superficie porosa se mide a través de *spugnette* (pequeñas esponjas), una metodología puesta a punto por OPD (Rizzi M 2000) y recientemente perfeccionada por el ICVBS de CNR de Florencia (Tiano P 2004), se demuestra muy útil en la práctica *in situ* para medir la capacidad de absorción de una superficie porosa antes y después de las intervenciones de restauración. Propuesto como alternativa al "método de la pipeta" (NorMaL 43/88) o al el método que utiliza la "pipetta di Karsten", muy difundido en los países norte-europeos desde hace años.

Metodología:

Con esponjas de material sintético de dimensiones constantes de sección circular (5,0cm) se impregnan con una cierta cantidad de agua. Pesadas con básculas de alta precisión a la centésima del gramo, se mantienen por un tiempo constante (15 minutos) en contacto con la superficie porosa ejerciendo una precisa y constante presión. Trascorrido el tiempo de contacto se pesan nuevamente; la disminución de peso indicado en porcentaje, considerando el peso bruto inicial de cada *spugnetta* será el agua absorbida por la superficie. La cantidad de agua absorbida (WA) se calcula por lo tanto por la diferencia de peso de la *spugnetta* antes y después de su aplicación.

El diámetro de la huella dejada por la esponja y el tiempo necesario para que desaparezca pueden ser medidos y en algunos casos puede completar la información obtenida por el método.

Paralelamente otra esponja de idénticas dimensiones impregnada de agua y pesada, se deja en contacto sobre una superficie no absorbente (placa de vidrio). Se calcula la pérdida de agua (porcentaje) por evaporación. Con dicho valor se corrigen las medidas de cada *spugnetta* obteniendo de esta manera la real absorción del agua por parte de la superficie porosa. Ver:

MAIRANI A., MATTEINI M., RIZZI M. "L'Eterno Padre" di Baccio Bandinelli: fondamenti e tecniche del trattamento di protezione ad ossalato di calcio artificiale di una scultura marmorea, OPD,12.146-150pp. 2000

TIANO P., PARDINI C. "Valutazione in situ dei trattamenti protettivi per il materiale lapideo. Proposta di una nuova semplice metodologia". Arkos-Scienza e Restauro,5. 2004, pp.30-36 ..



Fig. 24 Aplicación de papel Japón. Foto cedida por Giacomo Dini.



Fig. 25 Aplicación de pasta neutra en el contorno de la zona de aplicación del impacco de hidróxido de bario ("bachino"), y en las zonas doradas a proteger.. La zona del manto de San Giovanni Guarlberto y San Pedro mártir, fue excluida del impacco porque había sido ya tratada en fase de pruebas mostrada en fig.23. Imagen cedida por Giacomo Dini



*Fig. 26 Aplicación del impacco de pasta de celulosa con solución acuosa de hidróxido de bario al 10%.
Imagen cedida por Giacomo Dini*



Fig. 27 Aplicación completa del Impacco de solución acuosa de hidróxido de bario. Imagen cedida por Giacomo Dini

La última fase de la intervención de restauración sobre la *Crocifissione* fue la fase de retoque pictórico. Giacomo Dini tuvo que volver a hacer el retoque pictórico en algunas zonas en dónde su abuelo ya había realizado esta operación, debido a las intervenciones de limpieza de la nueva restauración que eliminaron parte del retoque de Dino Dini, dado el carácter reversible de los materiales empleados. Tuvo también que reintegrar con retoque pictórico múltiples y pequeños puntos en correspondencia a las zonas sulfatadas de la escena, y en las zonas pintadas con tierra verde de la cenefa decorativa semicircular. El retoque pictórico se realizó con pigmentos en polvo diluidos en agua y caseinato de amonio como aglutinante, con criterio diferenciable realizado con tonalidad bajo tono (“*sotto tono*”). No se tuvo que realizar ninguna intervención con “*selezione cromatica*” propia de las zonas en donde existen pérdidas de soporte pictórico. Si hubiese habido pérdida de soporte y consecuente estucado, en tal caso sí se hubiese retocado con dicha técnica propia de la *scuola fiorentina*.



Fig. 28 Giacomo Dini en fase de retoque pictórico.

B) EXPERIENCIA “IN CANTIERE”. CAPPELLA MAGGIORE BASILICA DI SANTA CROCE. “LE STORIE DELLA VERA CROCE” DI AGNOLO GADDI. CAMPAÑA ‘DEL BARIO’ OTOÑO DE 2008. APLICACIÓN DE IMPACCO DE SOLUCIÓN DE HIDRÓXIDO DE BARIO DE GRANDES DIMENSIONES.



Fig. 29 Fachada principal de la basílica franciscana de Santa Croce de Florencia. Agosto 2015

I. INTRODUCCIÓN

La decoración de las paredes de la *Cappella Maggiore* de la basílica de *Santa Croce*, de Florencia fueron realizadas por Agnolo Gaddi, hijo de Taddeo; su belleza y maestría es fruto del conocimiento de la técnica y estilo de la pintura “*giottesca*”²⁸², transmitida por su padre

²⁸² Sobre la actividad pictórica de Agnolo Gaddi :

CIPOLLARO C, *Agnolo Gaddi e la Leggenda di Santa Croce. La Cappella Maggiore e la sua decorazione pittorica*, CB. Cartei & Bianchi Edizioni, Foligno. 2009, pp13-43

FROSININI C, “Agnolo Gaddi” en *La Sacra Cintola nel Duomo di Prato*, Florencia 1995, pp225-233

Taddeo Gaddi principal discípulo de Giotto²⁸³. Este ciclo pictórico realizado a finales del *Trecento*, narra *Le Storie della Vera Croce*, historias muy conocidas por el orden franciscano y por la familia Alberti, “*comittenti*” de la capilla²⁸⁴ que encargó la decoración de sus paredes. Dicha iconografía era muy conocida en Europa y fue muy representada entre los siglos XIII y XVI; las historias de la *Vera Croce* están inspiradas en la obra de la *Leggenda Aurea* de Jacopo da Varagine²⁸⁵.

En el momento en el que se pudo montar el andamio y analizar de cerca el estado de conservación de la pintura mural, se pudo constatar la fuerte degradación²⁸⁶ de los poco más de 800 m² de pintura mural, que desde abajo no se podía percibir en su plena extensión e importancia. Por lo que a la capa pictórica se refiere, el cuadro diagnóstico era la siguiente: sedimentación incoherente de partículas de polvo y suciedad en general sobre ella²⁸⁷; una fuerte y difundida sulfatación con pérdidas de material pictórico (“cráteres”) y falta

²⁸³ Por otra parte es importante destacar que Cennino Cennini fue a su vez, alumno de Agnolo Gaddi, y su *Libro dell'Arte* es reflejo fiel de la técnica pictórica aplicada en las paredes de la *Cappella Maggiore* por el pintor, herencia directa de la técnica de Giotto. Ver:

BANDINI F. “Confronto tra la tecnica pittorica di Agnolo Gaddi nella Cappella Maggiore di Santa Croce e i precetti del *Libro dell'arte* di Cennino Cennini” en *Agnolo Gaddi. La Cappella Maggiore*. Silvana Editori. 2015. pp 271-283

²⁸⁴ Acerca del mecenazgo de la familia Alberti y de su papel de comitentes en la decoración de la capilla se puede consultar :
Op.cit. **CIPOLLARO C.** 2009, pp.13-43.

²⁸⁵ Escrita por el padre dominico Jacopo da Varagine (Varazze 1228-Genova 1297), fue una obra muy difundida y conocida en toda Europa durante esos siglos por su precoz disponibilidad del texto traducido del latín a las lenguas “vulgares”: italiano, francés, español, alemán, checo e inglés

²⁸⁶ De una gravedad comparable a la sulfatación que afectaba la superficie pictórica a finales de los años 60 que tanto impresionaban de *La Crocifissione* de la sala del Capitolio de San Marco. Según propias palabras de Maria Rosa Lanfranchi: “*Il fenomeno della solfatazione raggiungeva una diffusione e una gravità pari a quelle condizioni che tanto ci impressionavano nelle fotografie tratte dal Capitolio di San Marco di Firenze prima dell'intervento degli anni Sessanta che diede l'avvio alla metodologia ammonio/bario*”
Comunicado de prensa :Ufficio Stampa: Rosi Fontana, Press & Public Relations, fine art, antiques & cultural events

²⁸⁷ Sobre el ciclo pictórico no se había hecho ningún tipo de intervención de restauración ni de manutención desde el 1947, a parte un pequeño control efectuado después de las inundaciones del 1966, llevado a cabo casi seguramente por Dino Dini y su taller, como parece deducirse de las últimas investigaciones de archivo realizadas por Chiara Cappuccini, ver publicación monográfica de la restauración del ciclo pictórico:
CAPUCCINI CH. “I documenti antichi sui restauri della Cappella Maggiore” en *Agnolo Gaddi e la Cappella Maggiore di Santa Croce a Firenze. Studi in occasione del restauro*. Obra dirigida por Cecilia Frosinini. Silvana Editoriale 2014, pp. 47-55

de cohesión que se manifestaba con característicos micro levantamientos puntiformes (“pústulas”) a lo largo de la superficie; descamación, alteración cromática, y pérdidas de fragmentos de superficie pictórica así como alteración de los retoques pictóricos de todas las intervenciones realizadas a lo largo de los siglos anteriores, la última la restauración había sido realizada entre el 1946- 1947²⁸⁸

Durante esos casi 60 años transcurridos desde la última intervención, el estado de degradación había incrementado notablemente, como por otra parte en la mayoría de los ciclos pictóricos de la ciudad, debido casi seguramente al aumento de la contaminación atmosférica y con ello de la presencia de óxidos de azufre²⁸⁹ en el ambiente. Estas condiciones había derivado en una contaminación del sustrato poroso con yeso de depósito²⁹⁰, que junto a las fluctuaciones termo-higrométricas²⁹¹ había contribuido a desencadenar el fenómeno de sulfatación, produciendo con ello, múltiples y pequeños levantamientos puntiformes (“pústulas”) característicos de dicho fenómeno, y pérdidas de capas pictóricas en forma de “pequeños cráteres”. La sulfatación era el fenómeno de degradación que más preocupaba en el estado general de conservación del entero ciclo

²⁸⁸ Según el registro del taller de la Ditta Benini, la restauración empezó en 1946. Ver:

GUERRIERI F., GORI S., PETRUCCI F., TESI V., *La bottega dei Benini. Arte e restauro nel Novecento*, Assessorato alla cultura. Edizioni Polistampa, Florencia 1998, pág.188

²⁸⁹ anhídrido sulfuroso SO₂ y anhídrido sulfúrico SO₃

²⁹⁰ El CaSO₄, de la atmósfera se había depositado en las paredes y por efecto de las condiciones ambientales y de la porosidad del mortero, aún no siendo muy soluble, había llegado a penetrar en el interior.

²⁹¹ Durante dos años, aprovechando la estructura del andamio de la restauración se tomaron mediciones de los valores de humedad y temperatura, constatando las fuerte excursión térmica entre el invierno y el verano con temperaturas mínimas de hasta 9°C en invierno, y máxima de 29°C en verano; con contenido de humedad relativa de hasta el 80% en ciertos períodos del año.

Ver:

LANFRANCHI M.R. “La Capella Maggiore di Firenze:l’intervento di conservazione per la decorazione dipinta” en *Agnolo Gaddi. La Capella Maggiore. Studi in occasione del restauro*. Obra dirigida por Cecilia Frosinini. Silvana Editoriale.2014, pp.185-201

pictórico, realizado con la técnica a “*buon fresco*”²⁹² y “*a secco*”²⁹³, con numerosas zonas realizadas en lámina metálica; como vestidos, armaduras y aureolas principalmente²⁹⁴.

Excluyendo la pequeña intervención realizada después de las inundaciones de Florencia del año 1966, principalmente en la zona inferior²⁹⁵, el ciclo pictórico no había sufrido ningún tipo de intervención ni operación de restauración desde la realizada por el taller de Amadeo Benini en el año el año 1947. En el 2005 iniciaba las operaciones de montaje del complejo y sofisticado andamio he iniciaban los primeros estudios del *Opificio delle Pietre Dure* sobre el estado de conservación y la realización de pruebas diagnósticas²⁹⁶ para establecer el

²⁹² La paleta de colores empleados en la técnica a “*buon fresco*” en las pinturas de la Cappella Maggiore es de ocre y tierras, blanco de cal, negro vid y “*giallorino*” o amarillo de estaño y plomo, su producción estaba vinculada a la industria del vidrio (consejado por Cennini para cualquier técnica pictórica, aunque de difícil molienda: *Il Libro dell’Arte cit, cap. XLVI, pp. 95, 250, 252*)

²⁹³ Los pigmentos asociados al uso de aglutinante orgánico de la técnica “*a secco*” en el ciclo pictórico eran: “*biacca*” (Albayalde: carbonato básico de plomo), azurita, malaquita, lapislazuri, laca roja, cinabrio (vermellón) y minio

²⁹⁴ Para más detalles sobre la paleta de colores y la técnica pictórica del ciclo pictórico empleada por Agnolo Gaddi y su taller en la Cappella Maggiore ver en el volumen monográfico dedicado a la restauración de las pinturas murales de la capilla *Op.cit. Agnolo Gaddi. La Cappella Maggiore Studi in occasione del restauro. 2014:*

MARIOTTI P. I. “La tavolozza di Agnolo Gaddi nelle Storie della Vera Croce”, pp 251-271

BANDINI F. “Confronto tra la tecnica pittorica di Agnolo Gaddi nella Cappella Maggiore di Santa Croce e i precetti del *Libro dell’arte* di Cennino Cennini”, pp 271-283

Para las zonas realizadas en lámina metálica ver:

LANFRANCHI M. R. “L’applicazione delle lamine metalliche nelle Storie della Vera Croce” pp 235-251

²⁹⁵ La capilla del Altar Mayor (*Cappella Maggiore*) está construida en un plano alzado según el nivel general de la planta de las naves principales de la basílica. Las aguas de las inundaciones afectaron solamente la zona inferior decorada con un falso marmoleado, sin verse afectado el ciclo pictórico. Dicha intervención fue realizada por el taller de restauración de Dino Dini.

²⁹⁶ Junto al Laboratorio Científico del *OPD* que dirige y coordina Carlo Lalli; se involucraron otras instituciones, universidades y varias instituciones directamente vinculadas al *Centro Nazionale di Ricerca*. Para informaciones sobre la campaña diagnóstica ver:

LANFRANCHI MR., LALLI CG., LANTERNA G., GALEOTTI M., CAGNINI A., ANDRASCH D, INNOCENTI F., MOLES A., RIZZI M., TOSINI I. “La Cappella Maggiore della Basilica di Santa Croce a Firenze: la fine di un restauro, l’inizio di una cura. *OPD. Restauro n°24. 2012. pp 81-82*

Un trabajo completo con informaciones y los resultados de las pruebas científicas se presentarán en el nuevo volumen monográfico de carácter técnico-científico de próxima publicación dedicado a la restauración de “*Le Storie della Vera Croce*”, complemento del ya citado *Agnolo Gaddi e la Cappella Maggiore di Santa Croce a Firenze. Studi in occasione del restauro* (2014).

protocolo de intervención sobre el ciclo pictórico y poder iniciar la restauración. Las labores de restauración concluyeron en el año 2011²⁹⁷.



Fig. 30 Ejemplos de la sulfatación sobre la superficie pictórica. En forma de "cráteres" cuando el cristal del sulfato ya ha roto la superficie pictórica y de "pústulas" cuando el cristal, presente debajo de la superficie pictórica todavía no ha ejercido la suficiente presión de hidratación para producir la rotura sobre la superficie pictórica pero si la fuerza suficiente para conseguir formar levantamientos puntiformes.



²⁹⁷ Para mayores informaciones sobre la restauración del ciclo pictórico consultar en el volumen monográfico ya citado dedicado a las pinturas murales:

LANFRANCHI M.R "La Capella Maggiore di Firenze: l'intervento di conservazione per la decorazione dipinta " en *Agnolo Gaddi e la Cappella Maggiore di Santa Croce a Firenze. Studi in occasione del restauro* obra dirigida por Cecilia Frosinini .Silvana Editoriale.Florenca.2015

Así como el próximo volumen de la misma editorial, al que hago alusión en la nota anterior.



II.OBJETIVO

La finalidad de participar en la obra de restauración, en concreto en la campaña ‘del bario’ fue principalmente la de vivir de cerca la aplicación del hidróxido de bario, todos los pasos a seguir en su preparación y aplicación, con todas las consideraciones y precauciones que hay que tener en cuenta. En particular, la aplicación de la solución de hidróxido de bario en este ciclo pictórico resultaba concretamente interesante debido a las grandes dimensiones de los *impacchi* aplicados. De hecho en cada escena lateral de la capilla se trató en únicos *impacchi* (40m² aprox. cada una), realizados uno por día, en una única campaña. Por lo tanto, esta

claro que resultaba realmente interesante participar en una intervención de tal envergadura dadas sus dimensiones; y por las peculiaridades operativas a afrontar. Todo ello me ayudaría sin duda a profundizar sobre el estudio y aplicación de consolidantes inorgánicos y en concreto en el método *Ammonio-Bario*, investigación destinada a la redacción de la presente tesis doctoral. Para ello solicité una ayuda económica al Ministerio de Cultura, la cual me fue concedida y me permitió colaborar junto a los restauradores del *OPD* en dicha campaña. La dirección técnica de la restauración del ciclo pictórico de *Agnolo Gaddi*, estaba encabezada por la restauradora Maria Rosa Lanfranchi, la cual me acogió en el “*cantiere*”, gracias a la autorización de la Dott.ssa. Frosinini, en calidad de directora del sector de pintura mural del *OPD*, para participar en la campaña de bario que se realizó en el otoño del 2008.

Esta era sin duda una ocasión verdaderamente única y así lo viví en todo momento. Hay que recordar que el tratamiento *Ammonio-Bario* se realiza cuando se presentan unas condiciones de degradación concretas y los materiales constitutivos de la superficie pictórica deben ser compatibles con los reactivos a aplicar en dicho tratamiento.

A pesar de mi relación y colaboración como *stagista* con el *OPD* desde hacía años²⁹⁸, no se había presentado hasta ese momento la posibilidad de poder participar en una campaña de bario de tal magnitud. Habiendo solo participado en la aplicación del hidróxido de bario en zonas puntuales. Con esta experiencia única, pude profundizar en los aspectos técnico-aplicativos del tratamiento *Ammonio-Bario*, y más concretamente en la segunda fase del método, la aplicación de los *impacchi* impregnados de la solución acuosa de hidróxido de bario; así como aclarar algunas dudas científicas de las reacciones que se producen en los

²⁹⁸ Había participado anteriormente, (desde el año 2000) en varias intervenciones llevadas a cabo por el *OPD*; entre otras participé en los trabajos de:

-Reubicación en la pared, de la zona inferior arrancada y colocada sobre soporte de vetro-resina de la pintura al fresco de “*La Trinità*” de Masaccio y en el estucado de dicha parte, en la Iglesia de Santa Maria Novella de Florencia (la escena de la muerte había sido montada en un panel de *masonite* independiente por Leonetto Tintori en la anterior restauración).

-Estucado y reintegración pictórica de las pinturas murales del siglo IV de la capilla de *Santa Agnese* de la Iglesia del *Carmine*.

-Restauración de la decoración mural de estucos y pinturas a *affresco* del siglo XVII de Ciro Ferri de la sala de Saturno, que pertenece al conjunto de “Salas de los Planetas” diseñadas, y pintadas algunas de ellas, por Pietro da Cortona de la *Galleria Pallatina de Palazzo Pitti*.

procesos químicos que se desencadenan con dicho tratamiento desulfatante y consolidante, y profundizar en su estudio.



Fig. 31 Detalle de zona sulfatada y técnica de incisión de zona que albergaba lámina dorada (actualmente perdida)

III.MI EXPERIENCIA “IN CANTIERE”

Después de un periodo de investigación bibliográfica en la biblioteca científica del OPD, en la *Fortezza da Basso*, y en la Biblioteca central del OPD en *via degli Alfani*, sede principal del Instituto acerca de los consolidantes inorgánicos, en particular el método *Ammonio-Bario*, el oxalato de amonio y las nanopartículas de hidróxido de calcio. En septiembre del 2008 empecé a frecuentar las obras de restauración de las pinturas murales de la *Cappella Maggiore*. Había tenido la oportunidad y el privilegio de visitar las obras en varias ocasiones subiéndome al imponente andamio, pudiendo seguir como “observadora” las intervenciones que se venían haciendo desde el año 2005.

Pero esa vez era diferente iba a ser parte activa de la campaña del bario, la más grande realizada en el ciclo pictórico y que completaría además, el tratamiento del bario en las pinturas de la *Cappella Maggiore*, ya realizado en otras zonas de la capilla en momentos anteriores durante la restauración del ciclo pictórico.

Me impresionó desde el primer momento el orden y disciplina con el que se trabajaba, además del silencio y respeto. Se estaba trabajando en una basílica, lugar de culto y lugar de

interés turístico-cultural, por lo tanto se convivía con la presencia constante de público y feligreses.

A pesar de las muchas personas que trabajaban en la estructura compleja del sofisticado andamiaje (andamio de 7 pisos con ascensor y sistema de agua destilada canalizada en cada piso) el ambiente de trabajo era armonioso y coordinado.

La jornada de trabajo empezaba muy pronto, era imprescindible estar dotados de la ropa de trabajo requerida. Cada uno tenía bien adjudicado su cometido.

En cuanto al orden establecido que se había seguido hasta el momento para la aplicación del *impacco* de hidróxido de bario en la *Cappella Maggiore*, fue en orden progresivo según se avanzaba con las operaciones de la limpieza y disolución de las sales sulfato. Las primeras zonas tratadas en campañas anteriores, fueron las pilastras con los santos en tabernáculos, entre las ventanas bíforas, y después las pilastras ubicadas hacia la fachada. Posteriormente la fachada externa en la zona alta y las cenefas decorativas en la bóveda. Por último, la campaña del 2008 en la que se completó el tratamiento del ciclo pictórico realizando las escenas laterales de la capilla, la pared norte y sur; y las plementerías pintadas de la bóveda, realizadas estas últimas, en pequeños *impacchi* para evitar que se pudiesen caer.

En general en toda la capilla se procedió de tal modo que la limpieza se realizaba en primavera, y la aplicación de la solución de hidróxido de bario en otoño, cuando el muro es más receptivo a absorber la solución, pasadas los meses del período estivo.



Fig.32 Aplicación de *impacco* de bario en las zonas altas de la capilla



La parte más compleja y que requirió un mayor esfuerzo operativo fue precisamente la aplicación de los *impacchi* de las seis escenas de las paredes laterales, que miden más de 40m² cada una, y se trataron como ya he dicho con un único *impacco*, realizando todas las operaciones la misma jornada; ya sea la aplicación como el retirado del mismo, pasadas las horas requeridas. Dichas escenas se realizaron íntegramente en la campaña de otoño del 2008 a la cual participé.

Antes de decidir aplicar la solución de hidróxido de bario se realizaron las pruebas de bario pertinentes para calibrar el tipo de absorción por parte del muro y la concentración adecuada de la solución a emplear. Las pruebas eran también necesarias para comprobar por su puesto su eficacia y comprobar que no se verificasen efectos indeseados, principalmente en aquellas zonas en donde en fase de limpieza se había manifestado mayores problemáticas: como por ejemplo la posible afloración de sales nitratos, y las manchas amarillas de naturaleza orgánica. Es justo en esas zonas más problemáticas en donde se realizaron las pruebas de bario, ya que era en esas zonas en donde potencialmente se podían verificar mayores complicaciones.



Fig.33 Pruebas "de bario". Izquierda prueba grande con "bachino" y doble capa de papel Japón. Derecha pequeña prueba con doble capa de papel Japón.

Una vez establecida la concentración y el grado de humedad que debía de tener el *impacco* se procedió con las operaciones previas a la aplicación del tratamiento.

Se tenía que preparar para ello, tanto las zonas a tratar, como la mezcla necesaria para la realización del *impacco*. En esta ocasión debido a las grandes dimensiones y a la exactitud de la concentración que garantiza la preparación previamente mezclada; como afirma Maria Rosa Lanfranchi²⁹⁹; se optó por preparar la mezcla el día anterior a la aplicación del *impacco* con la modalidad de preparación "*premiscelata*"³⁰⁰.

El equipo de trabajo se dividía en dos grupos; restauradores que se encargaban de preparar la superficie pictórica a tratar por una parte; y restauradores que se ocupaban de preparar el material necesario y realización del la mezcla de la solución acuosa de hidróxido de bario y pasta de celulosa.

²⁹⁹ Ver entrevista incluida en el apartado sucesivo de este mismo capítulo.

³⁰⁰ Ver página 147-151 de este mismo capítulo para explicación de todos los pasos de esta modalidad de preparación.

PREPARACIÓN DEL *IMPACCO*

Se preparaba la mezcla para el *impacco* con la modalidad “*premiscelata*” (previamente mezclada), y además, una cantidad extra preparada con la modalidad “clásica”³⁰¹, pesando y preparando las dosis de los ingredientes principales, conservados separadamente en pequeñas bolsas a modo de reserva, en el caso que la cantidad prevista al metro cuadrado no fuese suficiente.

Se había establecido un cálculo orientativo de la cantidad de material necesario, siguiendo un cálculo *standard*, que se basa en la previsión de 4,5 kg de pasta de mezcla total por m². Cada escena medía 40m² aproximadamente, por lo tanto se necesitaban 180 kg totales de mezcla, de los cuales hay que tener en cuenta que el 20% corresponde a pasta de celulosa seca y el resto a solución acuosa de hidróxido de bario.

En general, la concentración empleada para casi toda la capilla fue del 10% de solución de hidróxido de bario, salvo algunos puntos concretos que se realizó al 5% y alguno limitado al 3%.

Para obtener una concentración de la solución al 10%, se introducían 40 litros de agua destilada en un bidón de capacidad suficiente para contener la mezcla total, a los que se añadían 4 kilos de hidróxido de bario en polvo ³⁰² mezclado a conciencia, para sucesivamente añadir la pasta de celulosa de dos tipos, a partes iguales: *ArboceI*[®] *BC200* y *ArboceI*[®] *BC1000* (1:1)³⁰³. Para poder mezclar bien estas grandes cantidades de material nos ayudábamos de un mezclador que se incorporaba a un taladro eléctrico. Cuando estábamos bien seguros de haber mezclado suficientemente, se añadía una capa de pasta de celulosa seca, se cubría con un plástico de polietileno, y se cerraba herméticamente. Al día siguiente

³⁰¹ Ver página 142-147 de este mismo capítulo para explicación detallada de éste tipo de preparación

³⁰² Carlo Erba[®]

³⁰³ Siguiendo el cálculo matemático estipulado por Maria Rosa Lanfranchi como modelo orientativo para la previsión de material necesario para cada *impacco*; en base al cálculo en peso, por comodidad operativa, se comprobó durante la preparación cuál sería el cálculo de la pasta de celulosa (*ArboceI* *BC200* [®]+*ArboceI* *BC1000* [®] 1:1) en volúmenes ya que de este modo se simplificaba la preparación en el andamio. La cantidad de pasta a añadir correspondía a 12 medidas de jarras medidoras de plástico de capacidad de 2 litros, de las que se usan comúnmente en el andamio para diversas operaciones. Al día siguiente de todos modos, si la mezcla estaba demasiado “mojada” se añadía mayor cantidad.

antes de su aplicación era importante mezclar de nuevo los ingredientes, ya que con frecuencia parte de la solución de hidróxido de bario tiende a acumularse en el fondo del contenedor, por otra parte la pasta seca añadida encima de la mezcla, que en parte durante la noche había absorbido la solución, debía mezclarse homogéneamente al resto.

Paralelamente, otra parte del equipo de restauradores, se encargaba de preparar el material del *impacco* según la metodología “clásica”, para ello se pesaban y preparaban en bolsas individuales, por un lado de 2 kg de pasta humedecida con sólo agua³⁰⁴, formando bolas con las propias manos escurridas al punto requerido de humedad; y por otro se pesaba 200g de polvo de hidróxido de bario, que se conservaba también en pequeñas bolsas. Estas dosis, como ya he dicho, servían como material de reserva, debido a que a pesar de los cálculos realizados, estos son orientativos debido a las numerosas variables (absorción de la pared, aplicación de mayor o menor grosor del *impacco*....) y por lo tanto podría darse el caso, que la cantidad preparada no fuese suficiente. De este modo se tenían ya preparadas, a modo preventivo, las dosis para mezclar en el momento si fuese necesario. La ventaja de tener preparadas las dosis en bolsas individuales a modo de reserva era que, en el caso que no se tuviese que usar, se podían guardar para la jornada de bario siguiente. Sin embargo el posible excedente de pasta ya mezclada se tenía que tirar; de este modo se evitaba el derroche de material que teniendo en cuenta las dimensiones del *impacco* y de toda la superficie pictórica total de la capilla, eran aspectos importantes a tener en cuenta. En general los cálculos realizados fueron casi siempre correctos y en algunos casos se tuvo que recurrir a las dosis de reserva. Muy pocas veces se tuvo que tirar material ya mezclado de solución de hidróxido de bario y pasta de celulosa³⁰⁵ por no haber sido utilizado.

³⁰⁴ La pasta de celulosa estaba en remojo al menos desde el día anterior.

³⁰⁵ Como afirmará también Maria Rosa Lanfranchi en la entrevista transcrita en el apartado sucesivo



Fig.34 Preparación de solución de hidróxido de bario con pasta de celulosa previamente mezclada el día anterior a la realización del impacco.



Fig.35 Preparación de dosis separadas siguiendo la metodología "classica" de preparación de material para realización del impacco de solución de hidróxido de bario. Se preparan en pequeñas bolsas de plástico bolas de 2kg de pasta de celulosa ya humedecida, y en otras bolsas se preparan dosis de 200gr de hidróxido de bario en polvo.

1. PREPARACIÓN DE LA SUPERFICIE PICTÓRICA

Contemporáneamente a la preparación del material del *impacco* de hidróxido de bario. Otro grupo de restauradores se encargaba de preparar la superficie pictórica que iba a recibir el *impacco*. Para ello se controlaba la superficie de nuevo para comprobar que estuviese perfectamente limpia, realizando un control exhaustivo de las zonas que se iban a “bariar”³⁰⁶, la superficie tenía que estar perfectamente limpia y ausente de cualquier tipo de residuo o polvo.

Se aplicaba sobre la superficie pictórica previamente lavada, doble estrato de papel Japón, la primera capa con papel de gramaje fino (nº 502) y la segunda capa de gramaje más grueso (nº508), teniendo la precaución de intercalar las hojas de tal modo que quedasen desfasadas para evitar que se pudiese formar una zona de acumulación de papel; lo que podría crear una zona de porosidad marcadamente diferenciada, dejando posibles huellas verticales u horizontales después del tratamiento.

La zona protegida con papel Japón debía superar la zona delimitada a recibir el *impacco*, y superar a su vez la protección perimetral que bordeaba la zona que va a ser tratada. Una vez aplicado el papel Japón se procedía a la aplicación del “*bachino*”. Esta protección perimetral de pasta neutra, que normalmente es de unos 5 cm, en la *Cappella Maggiore* se tuvo que aplicar con un ancho superior, 10-15cm, sobre todo en la parte inferior que delimitaba la escena a tratar, con la escena inferior que no estaba tratada por los motivos que expondré más adelante³⁰⁷.

³⁰⁶ Adaptación personal del término usado por los restauradores florentinos “*bariare*”, cuando se hace referencia a la zona destinada a recibir la solución de hidróxido de bario.

³⁰⁷ Como ya explicaré en páginas sucesivas éste fue un caso excepcional de aplicación del hidróxido de bario en donde se aplicó la pasta del *impacco* de arriba abajo y no al contrario. En los procesos normales del tratamiento del bario, al proceder con la aplicación de abajo arriba, en el momento de realizar un *impacco* en un plano superior, la zona inferior al *impacco* está ya tratada. En el tratamiento *Ammonio-Bario* de la *Cappella Maggiore* no fue así por eso se debieron tomar precauciones específicas.



Fig.36 Preparación de la superficie de los “pilastris” de la pared norte destinada a recibir el impacco de hidróxido de bario. Momento de aplicación del “bachino” perimetral sobre la superficie ya protegida por papel Japón aplicado con agua y sujetado adicionalmente con puntos de ancoraje realizados con pasta neutra, con el fin de evitar que caiga dicha protección.

Como precaución para que el papel Japón no se cayese se aplicaban en las esquinas de las hojas del papel Japón pequeños puntos de pasta de *Arbocel*[®] humedecida en forma de pequeños botones, otra de las precauciones a tomar, era la de realizar alguna pequeña rotura de manera arbitral, frotando ligeramente con los dedos³⁰⁸ así como la de salpicar un poco de fibras de celulosa de modo casual.

Una vez colocado todo el papel Japón y el “*bachino*” se procedía a la protección de las zonas doradas con pasta neutra, como podían ser las aureolas, en dónde se debía de proteger la zona de la acción del reactivo, a pesar de haber sido ya protegidas antes de la limpieza con polímero acrílico³⁰⁹.

³⁰⁸ Si existiese algún agujero por pérdida de soporte mural, en ese punto también hay que romper el papel Japón y adherirlo bien hacia el interior de la hendidura, para asegurar la sujeción del papel Japón en ese punto.

³⁰⁹ Acril30 al 15% en acetona, nombre comercial del Paraloidya diluido, en lugar de en perlas(Paraloid B72)



Fig. 37 Imagen en donde se puede apreciar una aureola protegida con pasta neutra (de color blanco), rodeada de impacco de solución acuosa de hidróxido de bario (color amarillento).

2. JORNADA DE APLICACIÓN DEL IMPACCO DE BARIO

Al día siguiente se procedía a aplicar el *impacco* de la solución acuosa de hidróxido de bario. La jornada empezaba muy pronto, se tenía que preveer el tiempo de aplicación del *impacco*, el tiempo de espera de absorción por parte de la pared y secado del *impacco* al punto requerido, así como de las operaciones de retirado del mismo.

En la campaña de otoño del 2008 se realizaron las seis escenas principales ubicadas en los dos laterales de la capilla del altar mayor, dos en alto en forma de lunetos y las cuatro restantes de forma rectangular. La zona alta de la capilla, a excepción de la superficie pictórica que cubre las plementerías de la bóveda³¹⁰, había sido ya tratada el otoño anterior.

³¹⁰ Pintadas en azurita, únicas zonas que no fueron tratadas con el método *Ammonio-Bario*

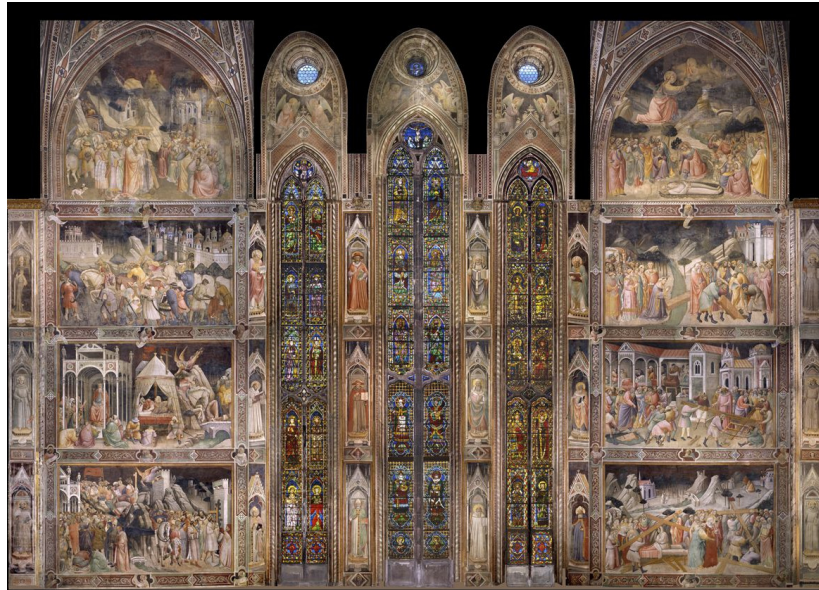


Fig. 38 Planimetría de las paredes internas de la Cappella Maggiore di Santa Croce. Se pueden apreciar las seis escenas principales del ciclo pictórico que fueron tratadas en la campaña del bario del otoño 2008. **LANFRANCHI** et al. 2012³¹¹

PREMISA:

La aplicación del *impacco* por norma general, debe de realizarse siempre de abajo arriba, debido a que la solución es ,y debe de ser, absorbida hacia el interior de la pared, pero por acción de la gravedad tiende a difundirse, en parte, también hacia abajo. Por lo tanto el riesgo que parte de la solución precipite en superficie en ausencia de pasta de celulosa es menor aplicado de este modo; ya que según se avanza en la aplicación de la pasta en sentido ascendente la solución es absorbida por la pared y la cantidad que posiblemente pueda descender a lo largo de la superficie se encuentra con la zona de la pasta del *impacco* ya aplicada, siempre por debajo de ella, que la frena y absorbe. De este modo se evitan los problemas de inicio de carbonatación directa por contacto con el aire en esa zona, que por una parte impediría una buena absorción del *impacco* que se aplicaría sucesivamente, y lo que sería peor, la creación de velos blanquecinos.

³¹¹ *Op cit.* **LANFRANCHI** et al. *OPD*.nº24 2012



Fig. 39 Aplicación convencional de la pasta del impacco de abajo a arriba

En este “cantiere” se tuvo que invertir la aplicación convencional de la pasta de arriba abajo³¹², explicaré a continuación los hechos que llevaron a invertir este proceso.

Las exigencias organizativas del trabajo en el andamio estuvieron marcadas principalmente por la presencia en los primeros años de visitas por parte de un público interesado en subir al andamio para poder ver de cerca el ciclo pictórico y la restauración en curso³¹³; estas visitas dificultaron el proceso convencional progresivo del tratamiento de limpieza-desulfatante y consolidación realizado con el método de *Ammonio-Bario* en sentido ascendente; de no haber sido por la presencia de personas que visitaban la obra, se hubiese iniciado por el primer nivel del andamio para ir progresivamente ascendiendo a los niveles superiores.

³¹² Ver entrevista a Maria Rosa Lanfranachi transcrita en las páginas sucesivas en donde la propia restauradora explica en primera persona cuáles han sido las exigencias de esta restauración que la llevaron a tener que invertir el proceso normal con el que se lleva comúnmente a cabo la aplicación del *impacco* de solución de hidróxido de bario.

³¹³La institución “*Opera di Santa croce*” y la Universidad de Kanazawa (Japón), dos de los principales esponsores de la restauración de las pinturas de Agnolo Gaddi, propusieron esta modalidad de “*cantiere aperto*” con la finalidad de suscitar el interés de dicha restauración que aumentaría la afluencia de visitas a la basílica y al andamio, a pesar de que supusiese una complicación añadida a la gestión del programa de restauración.

Una vez tomada la decisión por parte de la dirección técnica de invertir el proceso operativo, “refugiándose” en las zonas altas³¹⁴, se iniciaron las operaciones de limpieza y de desulfatación con el uso de sales de amonio: carbonato y bicarbonato de amonio en diferentes modalidades de aplicación³¹⁵. Dicho orden descendente establecido para la limpieza; se siguió inevitablemente también para realizar la segunda fase del método, (aplicación de la solución de hidróxido de bario) con el mismo orden, ya que según se iban completando las operaciones de la primera fase del método (limpieza desulfatante con aplicación de sales de amonio) se procedía con la segunda.

Este hecho marcó, no sólo el proceso descendente en la organización general del tratamiento, sino también; y sobre todo en las seis grandes escenas principales en dónde se narran *Le Storie della Vera Croce*; el tener que proceder de manera atípica, también en la aplicación de la pasta de cada *impacco*, teniendo que extenderla de arriba abajo (y no de abajo arriba como se realiza convencionalmente).



Fig.40 Imagen de la aplicación de la pasta en sentido contrario al usual. En una mano se tiene una cantidad de pasta concreta y en movimiento descendiente y continuo, con la otra mano, se va aplicando con el anverso de los dedos la capa de pasta necesaria sobre la superficie pictórica, poniendo suma atención a no dejar bolsas de aire entre la pasta y la superficie

³¹⁴ Según propias palabras de la directora técnica de la restauración Maria Rosa Lanfranchi. Ver entrevista transcrita en las páginas siguientes (249-259)

³¹⁵ Sales de amonio aplicadas con varias concentraciones y modalidades de suportante: “*acqua satura*”+ArboceI®BC200, con sepiolita + ArboceI BC200; o “*poltiglia*” de sales de amonio aplicadas a espátula o pincel.

Explicaré a continuación los motivos que llevaron también a la inversión del proceso de aplicación convencional de la pasta en las "jornada de bario" de la campaña de otoño del 2008.

Al afrontar cada "jornada de bario", que como ya he dicho, en la campaña de bario del otoño de 2008, coincidía con cada escena. Se llegó a la conclusión de que si se realizaban de modo tradicional, aplicando la pasta de abajo arriba, cada *impacco* se encontraría con una zona por debajo del mismo sin tratar, cosa que no sucede cuando se procede con la realización de las "jornadas de bario" de modo ascendente, ya que cada *impacco* realizado, se encuentra con una zona ya tratada por debajo suyo. Esto supondría, debido a demás a las dimensiones del *impacco*, a una posible acumulación de solución de hidróxido de bario en la parte inferior del *impacco*, que a pesar de tomar la precaución de crear una banda perimetral de pasta neutra ("*bachino*"), tendría la inevitable tendencia de ser absorbida por la escena inferior sin tratar, y por lo tanto con una porosidad abierta y receptiva a ser impregnada por la solución. Se corría el riesgo de formación de alones de carbonatación de la solución de hidróxido de bario sobre la superficie. Creando una zona en donde se iniciaría el proceso de carbonatación por contacto directo con el CO₂ del aire, creando velos blanquecinos.

Con el fin de evitar este fenómeno, se procedió a aplicar la pasta desde la parte alta de la zona del *impacco* hacia abajo, de este modo cuando se llegaba a las zonas inferiores de la escena, la zona alta de el *impacco* ya empezaba a secarse y la pared ya había absorbido, en parte hacia el interior la solución, lo que evitaba su acumulación en la zona inferior del *impacco* (que de todos modos contaba con una zona de pasta neutra de protección, "*bachino*", mucho mas ancha de la que se aplica normalmente, con una anchura de entre 10 y 15 cm para estar seguros que el posible exceso de solución que baja por difusión ayudado por la gravedad, se recogiese en esta banda de pasta neutra y no pasase a la escena inferior todavía no tratada con el bario).

Aún así, proceder con una dirección descendente en la aplicación de la pasta supone una serie de inconvenientes aplicativos que hay que tener en cuenta, por eso siempre que sea posible es preferible hacerlo de abajo arriba, ya que de este modo los inconvenientes pueden ser minimizados.

En general, al aplicar la pasta del *impacco* en la pared sobre el papel Japón se verifica inmediatamente una zona de papel que se moja justo alrededor de la dosis que se aplica en cada momento, y es allí en donde tenemos que aplicar acto seguido la siguiente dosis de pasta. No conviene que esas zonas mojadas queden al descubierto por mucho tiempo ya que se produciría una carbonatación por contacto directo con el aire que conllevaría a un resultado inadmisibles en un tratamiento “del bario”; ya sea por un motivo claramente estético (formación de pátina blanquecina) como por un motivo de ineficacia del tratamiento, que debe de penetrar y carbonatar hacia el interior del intónaco pictórico, no sobre él.



Fig. 41 Aplicación del *impacco* de arriba abajo

Este fenómeno se verifica siempre que se aplica la pasta del *impacco* de hidróxido de bario sobre la superficie mojada, si además éste se aplica de arriba abajo, la zona del “*bagna-asciuga*”³¹⁶ avanzará verticalmente hacia abajo ayudado por la fuerza de la gravedad pero en este caso quedando al descubierto, por no encontrarse la pasta por debajo de cada dosis de aplicación que en parte la absorbería. Por ello, se tiene que aplicar la pasta con habilidad y rapidez para cubrir estas zonas lo antes posible. Pero la rapidez de aplicación no puede dejar

³¹⁶ Término en italiano para definir en general una franja limítrofe entre una zona mojada y otra seca, como la que se forma a la orilla del mar.

de lado el resto de precauciones que hay que tener en cuenta en general en la aplicación de la pasta del *impacco* de hidróxido de bario; como es la de evitar la formación de bolsas de aire, asegurando un buen contacto entre la pasta y la superficie, una aplicación homogénea de la misma, alcanzar el espesor deseado (de pocos milímetros normalmente) etc...³¹⁷.



Fig.42 Aplicación de la pasta del impacco de arriba y abajo. En la imagen se ve claramente la zona mojada por la solución que se debe cubrir inmediatamente con la siguiente dosis de pasta a aplicar.

Este proceso fue afrontado con gran valentía desde luego, pero sobre todo con gran conocimiento de todo lo que sucedía en cada momento y lo más importante de lo que no debía suceder, gracias todo ello a la experiencia del equipo que encabezaba la operación y que garantizaba el éxito de la intervención. Las precauciones tomadas fueron máximas. Hay que tener en cuenta que la superficie pictórica a tratar ocupaba al menos dos niveles del andamio y en algunos casos incluso tres (las escenas superiores en forma de lunetos). Por supuesto se contaba con la participación de muchos restauradores que aplicaban y extendían la pasta contemporáneamente³¹⁸, además de un constante control en los niveles

³¹⁷ Ver en este mismo capítulo " aplicación del impacco de solución de hidróxido de bario" 156-159

³¹⁸ Perfectamente coordinados que debían además aplicar la pasta de forma homogénea.

inferiores del *impacco* en dónde dos o tres restauradores controlaban desde los niveles inferiores del andamio, posibles salpicaduras que se podían producir en las escenas inferiores no tratadas, al aplicar la pasta³¹⁹.



Fig. 43 Parte del *impacco* que cubría toda una escena finalizado de aplicar

Una vez aplicado todo el *impacco* se dejaba actuar para que la solución fuese absorbida por el muro, trascurridas unas 5-6 horas desde su aplicación, se procedía a retirar el *impacco*. Es muy importante valorar cómo es el momento apropiado para retirarlo. Como ya he explicado en el punto dedicado a la metodología de aplicación del *Ammonio-Bario* la pasta del *impacco* debe de estar seca aparentemente pero al tacto se debe sentir un poco de humedad. Si se dejase secar demasiado, podrían verificarse problemas en el momento de retirar el *impacco* ya que éste se podría adherir a la superficie pictórica, con el riesgo además de obtener un tratamiento ineficaz. El proceso podría verse invertido y una vez cedida la solución y ser absorbida por la superficie si se produce el completo secado de la pasta de celulosa ésta actuaría de *impacco* absorbente y podría reabsorber parte de la solución penetrada, impidiendo su eficaz efecto en profundidad.

³¹⁹ Es imprescindible el uso de gafas a modo de protección en los ojos.

La acción de retirar y separar el *impacco* de la pared, es una operación que hay que realizar con extrema cautela. Se tiene que comprobar, haciendo una prueba antes de empezar a separar, que la acción se pueda realizar sin que el material oponga resistencia. Si así fuese se puede retirar todo el *impacco* junto a las dos capas de papel Japón, y una vez retirado pasar un pincel suave para eliminar de la superficie pictórica cualquier resto de celulosa de la pasta o del papel Japón.



Fig.44 Acción de retirado del impacco completo junto a las dos capas de papel Japón

Puede pasar, sin embargo, que nos encontremos ante una superficie particularmente delicada, en este caso es preferible retirar la pasta de celulosa acompañada sólo de la capa de papel Japón a contacto con ésta, dejando la que esta en directo contacto con la superficie, que se retirará en un segundo momento con extremo cuidado para no producir ninguna pérdida de capa pictórica. En otros casos el *impacco* se demuestra adherido a la superficie de tal modo que es preferible consumir la pasta frotando con los dedos hasta

llegar a las capas de papel Japón, en lugar de hacerlo del modo convencional. En algunos casos basta ayudarse con una pequeña espátula para iniciar la separación del impacco con el papel Japón de la pared y continuar manualmete sin problemas.

En el ciclo pictórico de Agnolo Gaddi se produjeron todas estas situaciones y fueron afrontadas individualmete según los casos.



Fig.45 Separación del impacco de la pared dejando la primera capa de papel en contacto directo con la supeficie para eliminar en un segundo momento



Fig.46 Situación en la que el impacco resultaba demasiado adherido a la superficie pictórica. En este caso se frota con los dedos la pasta de celulosa para su eliminación. Se puede apreciar además que el impacco se divide en porciones, necesario sobre todo en impacchi de grandes dimensiones.



Fig.47 Se inicia la separación del impacco con ayuda de una pequeña espátula

En los *impacchi* de las escenas, debido a sus grandes dimensiones se realizaba una previa fragmentación en porciones y se eliminaba por partes, con el fin de evitar que el *impacco* se desprendiese entero si control alguno sobre dicha acción, aumentando la posibilidad de producir pelados en la superficie pictórica. Era preferible por lo tanto, para realizar dicha operación de modo controlado, retirarlo por porciones y empezando, siempre que fuese posible, por el centro de cada nivel del andamio (recordar que el *impacco* como ya he señalado ocupaba dos niveles y hasta tres del andamio).



Fig.48 Operaciones de retiro del gran impacco de las escenas laterales de la capilla en donde se inicia desde el centro. En este caso se dejaba la capa de papel Japón en directo contacto con la superficie para retirar cuidadosamente en un segundo momento.

Por último, una vez retirado la totalidad del *impacco* se pasaba un pincel suave por toda la superficie para, como ya he dicho anteriormente, retirar cualquier residuo de celulosa proveniente ya sea de la pasta de celulosa como del propio papel Japón. El retiro del *impacco* es una operación que genera lógicamente muchos residuos provenientes del *impacco* sobre el andamio, y es muy importante una vez finalizada esta operación, limpiar escrupulosamente el suelo del andamio y eliminar todas las partículas de celulosa seca que han caído sobre él, aspirando en profundidad en suelo. La limpieza después de cada operación es imprescindible para no contaminar el ambiente de polvo seco en suspensión que acabaría depositándose sobre la superficie, siendo lógicamente un contrasentido en una operación de restauración.

Pasadas de tres a cuatro semanas, según los casos, la superficie se lavaba con esponjas naturales y agua, en ese momento se podía resolver cualquier tipo de mancha por afloración en superficie de sustancias disueltas en el interior por el agua, y que después del

tratamiento se manifestasen en superficie. En ese momento se podía ya apreciar el resultado y la eficacia del tratamiento consolidante, mostrándose una superficie pictórica de porosidad mas reducida y homogénea³²⁰, en donde se había recreado el retículo cristalino, produciendo la recohesión requerida y confiriendo a la superficie un aspecto similar al estado de carbonatación del *affresco* en su origen de ejecución.

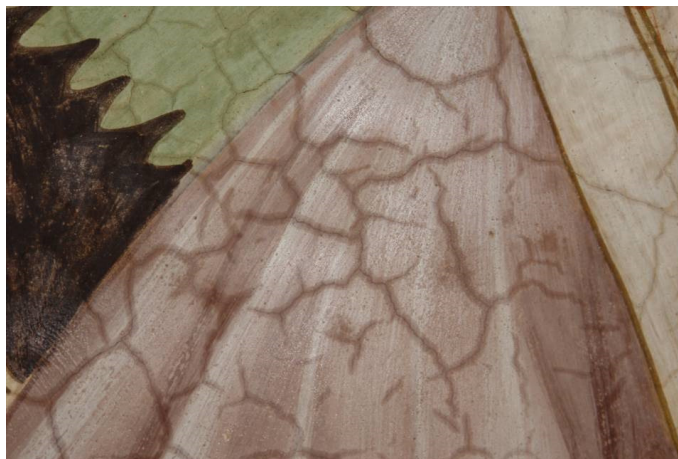


Fig.49 Prueba empírica de absorción de agua por parte de la superficie ya tratada que pone de manifiesto un óptimo resultado de carbonatación de la superficie pictórico.

IV. ENTREVISTA A LA DIRECTORA TÉCNICA DE LA RESTAURACIÓN DEL CICLO PICTÓRICO DE AGNOLO GADDI: MARIA ROSA LANFRANCHI

Después de casi siete años desde la intervención en la Capilla, he tenido el privilegio de poder intercambiar impresiones y aclarar dudas sobre los trabajos realizados y las soluciones adoptadas en las obras de restauración del ciclo pictórico *Le Storie della Vera Croce* de Agnolo Gaddi en la *Cappella Maggiore di Santa Croce*, gracias también a la autorización de la Directora del Departamento de pinturas murales del OPD Cecilia Frosinini. A continuación transcribo el contenido principal, con adaptaciones menores, de la entrevista realizada por mí en Florencia, en la *"Fortezza da Basso"*, sede del *Opificio delle Pietre Dure*, el día 7 de agosto de 2015 a Maria Rosa Lanfranchi, Directora Técnica de las obras de Restauración del ciclo pictórico que decora las paredes de la capilla del altar mayor de la basílica.

³²⁰ Si se verificaban zonas en donde la porosidad era marcadamente diferente por una falta de carbonatación en esa zona se procedía a realizar un segundo *impacco* de solución de hidróxido de bario limitado solo a esa zona concreta. Ver para más detalles entrevista a Maria Rosa Lanfranchi transcrita a continuación.



7 Agosto 2015 Fortezza da Basso. OPD.INTERVISTA A MARIAROSA LANFRANCHI

1. QUALI SONO STATE LE PRINCIPALI PROBLEMATICHE CHE HAI DOVUTO AFFRONTARE DURANTE LA DIREZIONE E COORDINAZIONE DI UN CANTIERE DI QUESTE DIMENSIONI E IN SPECIFICO NEL TRATTAMENTO AMMONIO-BARIO?

La problematica principale era quella di una grandissima e molto estesa solfatazione, fino ad una profondità di 2mm, secondo i prelievi. Quindi innanzitutto abbiamo cercato di capire come desolfatare. Provando quindi con le procedure più convenzionali, e anche le resine a scambio ionico, che sono state messe a confronto con l'ammonio, risultando quest'ultimo più efficace. Poi abbiamo provato le varie applicazioni dell'ammonio: ammonio sulla carta, ammonio con l'impacco di sepiolite, con impacco di *Arboce!*[®]; e si è visto che c'erano diverse possibilità di risolvere la presenza di gesso con l'ammonio.

Rispetto al bario, la principale conseguenza di avere a che fare con una superficie così vasta da desolfatare è stata proprio la modalità di preparazione. Il fatto di prepararlo con le dosi premiscelate anziché con le dosi classiche. Il giorno dell'applicazione dovevamo partire la mattina presto con l'equipe, avendo già la quantità prevista dell'impacco pronto, ed a quel

punto si trattava solo di prendere dai serbatoi l'impasto da mettere via via nei secchi degli operatori e di applicarlo. Se avessimo dovuto procedere con il metodo classico e dunque con la preparazione di pasta bagnata e aggiunta di bario sul momento, a parte i problemi di esatta concentrazione che si sarebbero presentati utilizzandolo in percentuali più basse del 10%, la preparazione sarebbe stata molto più complicata ed avrebbe richiesto uno sforzo aggiunto. Ciononostante, per evitare che non fosse bastata la quantità premiscelata, si sono preparate anche delle bustine di scorta con la preparazione classica.

2. LA PREPARAZIONE PREMISCELATA L'HAI SCELTA PER LE DIMENSIONI DEGLI IMPACCHI OPPURE L'AVRESTI UTILIZZATA A PRESCINDERE?

Per le dimensioni dell'impacco, e anche per la precisione delle concentrazioni che viene garantita. Diciamo che, laddove non c'erano problemi di dosi precise, ad esempio nelle zone meno delicate, si sarebbero potute utilizzare tutte e due. Ma in una situazione di cantiere così complessa, dove occorreva coordinare un'equipe composta da tante persone che lavorano contemporaneamente per scene intere e dunque prevedere l'omogeneità del lavoro eseguito, è stato preferibile lavorare così. Ovviamente bisognava far attenzione di miscelare bene anche il giorno stesso per assicurare una concentrazione omogenea nell'applicazione dell'impacco ed avere cura di chiudere sempre il contenitore tutte le volte che veniva aperto per prendere l'impasto.

3.HAI RICONTRATO DELLE DIFFERENZE NEL FARLO PREMISCELATO ANZICHÈ CON IL METODO CLASSICO?

Credo sia più facile, in quanto il bario non si scioglie immediatamente nell'acqua quando lo utilizzi con il metodo classico. Devi dare al bario un certo tempo per sciogliersi. Se invece lo prepari prima hai più garanzie che si sciogla nell'acqua però devi mescolarlo accuratamente sia il giorno della preparazione sia la mattina prima di applicarlo. Al 10% siccome è già sovrasaturo, rimane del sale che non va tutto in soluzione e quindi quel sale deve essere ridistribuito per bene.

4.IN QUESTO CANTIERE SIA LA PULITURA CHE L'APPLICAZIONE DEL BARIO SONO STATI ESEGUITI DALL'ALTO VERSO IL BASSO. QUESTA È UNA PROCEDURA "ATIPICA", NON CONVENZIONALE. QUALI SONO STATI I MOTIVI?

In primo luogo, abbiamo iniziato a pulire prima le parti alte, perchè nei primi anni il cantiere era aperto anche ai visitatori fino ad un certo piano, e c'era dunque un problema di convivenza fra noi e loro. Non potevamo pensare di stare lì alla presenza di persone non addette ai lavori in quanto, anche se vi erano dei cordoni per delimitare la zona di lavoro,

avremmo dovuto lasciare la parete ad esempio per andare al rubinetto per prendere acqua, per sciacquare gli attrezzi, vi erano dei problemi di percorso, eccetera, e quindi abbiamo deciso di "rifugiarsi" nelle parti alte.

Dopo aver preconsolidato la superficie di tutta la cappella; lavorando i giorni che non venivano i visitatori, abbiamo iniziato a pulire dalle cornici delle volte per continuare poi con i pilastri; prima fra le finestre e poi quelli verso la facciata.

Iniziando la pulitura dalle parti alte, e non dalle scene, è lì che abbiamo fatto le prime prove per verificare quale potesse essere la metodologia migliore di desolfatazione, che conicidava in questo caso con quella della pulitura. Per quanto riguarda le scene, ho pensato fin dall'inizio che avremmo dovuto verificare varie situazioni che, al di là delle prime prove, emergono solo quando il cantiere è già in corso perchè alcuni problemi nascono solo quando si affrontano superfici piu grandi. Ad esempio per i Santi capimmo subito che il caseato di calcio non bastava ed è per quello che dovemmo cercare un sistema di preconsolidamento accessorio. Iniziando la pulitura dalle zone alte verso il basso, il bario è venuto di conseguenza. Se inizi a pulire da quelle parti, inizi da lì a fare il bario.

Di solito anche con la pulitura si parte dal basso verso l'alto, così come con il bario. Noi invece, facevamo a ciascun piano il bario partendo dall'alto verso il basso. Chiudendo bene gli spazi fra un piano ed un altro, per evitare gli schizzi, facendo comunque stare qualcuno che controlasse da sotto gli schizzi. E quindi, mettendo il "bachino" ma un po` più alto del solito, anche nel distribuirlo partimmo dall'alto verso il basso. Questo perchè quasi sempre, a meno che non ci sia una porosità apertissima, quando metti la pasta la soluzione di bario in parte entra, ed in parte c'è la percolazione verso il basso, si vede sempre questo fenomeno, e quindi partendo dall'alto quando arrivavamo alla parte inferiore del pezzo trattato col bario, la pasta più alta aveva già finito di cedere il bario verso il basso. E dunque in questo modo era minore la quantità di soluzione che poteva scendere nel piano inferiore, che non era stato ancora trattato con il bario. In questo modo ci siamo trovati molto bene, anche se era necessario un controllo costante.



Fig.50 Vista desde el andamio de la nave central de la basilica de Santa Croce

5.QUALI SONO STATE LE PROBLEMATICHE PRINCIPALI DELLA PRIMA FASE DESOLFATANTE. DOPO LA PULITURA SI SONO VERIFICATE DELLE "MACCHIE GIALLE". COME SONO STATE RISOLTE?

Il problema principale della desolfatazione è stato effettivamente, l'affioramento, qualche volta, di macchie gialle di natura organica. Facendo gli impacchi di ammonio, l'ammonio arrivava a sciogliere alcune sostanze che erano nell'interno dell'intonaco, che poi, con l'asciugatura dell'impacco le trovavi sulla superficie. Anche a occhio nudo, e senza bisogno di fare le analisi si vedevano delle macchie gialle. In questo caso abbiamo applicato degli impacchi assorbenti, con ottimi risultati, che a volte abbiamo dovuto ripetere, ma senza problemi di permanenza di tali macchie. Mettevamo l'impacco o a pennello o a cazzuola, cioè a spatola, che conteneva sepiolite insieme alla pasta cellulosica, con magari due strati di carta giapponese. Il problema dell'impacco assorbente è sempre lo strappo, perché l'impacco assorbente lo devi lasciare finché asciuga, quindi veniva rimosso con tutte le dovute prudenze, ed è per quello che mettevamo anche doppio strato di carta giapponese. Magari a volte si bagnava sul contorno per toglierlo perché sul contorno è sempre più problematico il momento della rimozione. A volte abbiamo dovuto ripetere l'impacco anche due volte per togliere le macchie. Però per fortuna questo giallo è sempre andato via. A volte usavamo un po' di ammonio nell'impacco assorbente, per facilitare la mobilità di questa sostanza gialla.

6. IL BARIO IDROSSIDO IN SOLUZIONE È STATO APPLICATO AL 10%. ED ANCHE AL 5%, IN ALCUNE ZONE A SECCO ADDIRITTURA AL 3%. E'CORRETTO? Sì, però nella maggior parte al

10%. LA DOMANDA È: CONTEMPORANEAMENTE NELLO STESSO IMPACCO, SONO STATE FATTE DUE CONCENTRAZIONI DIVERSE?

Sì però ti dico era veramente localizzato, ma la maggior parte al 10%.

TRATTANDOSI DI SUPERFICIE POROSE LE ZONE TRATATE CON SOLUZIONI DI CONCENTRAZIONI MAGGIORI POTREBBE IN QUALCHE MODO PER DIFFUSIONE PASSARE A LE ZONE TRATATE CON CONCENTRAZIONI MINORI? Certo se c'è una piccola area nel mezzo al 10%...però ecco, magari lungo i bordi sì, però poi no, perchè quel che fa è tanto la quantità d'acqua. Tu dici se per osmosi... però c'è l'acqua, se sono tutte bagnate nella stessa maniera, non so quanta possibilità c'è che la concentrazione vada a finire anche nell'altro. Questo è da vedere.

Il 10% in teoria è già sovrasaturo e quindi per i chimici e già un assurdo perchè non dovrebbero esserci delle differenze. Però io quando l'ho preparato fra il 5% e il 10% ho visto la differenza. E' più saturato al 10% che al 5%. A volte in superfici piccole, anzichè al 10% si applica due volte al 5%. Questo però significa due impacchi d'acqua e quindi tanta acqua in più, anche se vi è maggiore garanzia che si distribuisca meglio due volte al 5%. Ovviamente in superfici grandi è impensabile adottare un doppio trattamento al 5%. Per fortuna è andata benissimo una sola volta al 10%. È più difficile da calcolare le quantità ma una volta trovato il sistema non abbiamo mai buttato via grosse quantità di impasto.

E QUINDI FARLO AL 15% COME FACEVA DINI NON HA SENSO? Allora ci dicevano i nostri Maestri di farlo al 15% perchè siccome è oltre la saturazione siamo sicuri che nonostate venga miscelato in un modo o in un altro, ovvero in modo non omogeneo, siamo sicuri che lì dentro l'acqua satura comunque ci va. Ricordiamo che la saturazione del bario è già al 4 o al 5%.

7.DOPO IL TRATTAMENTO DEL BARIO, QUALI SONO STATI GLI EFFETTI INDESIDERATI E COME ED IN QUALE MOMENTO SONO STATI RISOLTI?

Anche lì quando sono venute delle macchie abbiamo dovuto rifare degli impacchi assorbenti. Imbianchimenti pochissimi devo dire, il bario è venuto molto bene, se qualche volta è venuto qualche imbianchimento da bario lo abbiamo alleggerito con le resine cationiche.

Noi aspettavamo che il bario asciugasse poi avveniva il risciacquo a quel punto lì ti accorgi se l'ingiallimento è veramente così preoccupante da fare un impacco assorbente. QUINDI QUESTO AVVENIVA ANCHE DUE O TRE SETTIMANE DOPO L'IMPACCO? Sì anche dopo due o tre settimane. In realtà lo vedi quando è asciugato anche se ci sono tante persone che sostengono che quello che vedi dopo un mese non è quello che vedi dopo due anni perchè ci sarebbe il continuo arrivo di questo idrossido, cioè un progresso. Molti dicono: "- Dopo anni

guarda come è migliorato-", per me dopo anni l'occhio sbaglia e c'è il deposito. E quindi io non credo a questo tipo di sensazione. Sicuramente dopo anni è aumentato il contrasto del bario...

Dire che l'effetto del bario non si vedeva non è corretto. Sicuramente il bario ha aumentato il contrasto, il bario ritessendo la superficie diminuisce un po' lo "scattering" quindi alcune cose le vedi più contrastate, ma sicuramente non possiamo dire che il bario è una presenza invisibile. Il bario ha un certo effetto anche sulla proprietà cromatica, sulle caratteristiche cromatiche della pittura, che comunque quelle del dopo pulitura, ma anche quelle del prima pulitura non sono quelle originali, quindi si entra in un ambito di variazioni. Dire che il Bario riporta a una situazione originale, non si può dire, però si deve dire che il bario spesso e volentieri il bario si sente. Certo distinguiamo dall'ingiallimento all'aumento del contrasto. L'ingiallimento non è accettabile, l'aumento di contrasto entro certi limiti, noi facciamo delle misure con il colorimetro e vediamo se è una cosa eclatante o se è entro i limiti, questo si valuta. Abbiamo fatto le prove con il colorimetro ed abbiamo visto le variazioni prima della pulitura, dopo la pulitura e dopo il bario ...e si possono seguire questi cambiamenti durante l'intervento.

8. QUANDO HAI DOVUTO FARE DEGLI IMPACCHI ASSORBENTI DOPO IL BARIO LI HAI FATTO SEMPRE SOLO CON L'ACQUA O ANCHE CON L'AGGIUNTA DELL'AMMONIO?

Sempre con l'acqua. Comunque non ho dovuto fare tantissimi impacchi e non è stato necessario ripetere il bario nelle zone dove sono stati fatti questi impacchi assorbenti, non ci siamo accorti che sulla porosità avesse avuto degli effetti. Anche perché si trattava di impacchi di acqua comunque sottili.

9. COME GIÀ DETTO, HAI DOVUTO RIPETERE DELLE APPLICAZIONI DI BARIO: FINO A QUANTE VOLTE AL MASSIMO?

La maggior parte delle volte con la seconda applicazione era bastante. In qualche zona anche tre volte, ma veramente proprio "geograficamente" localizzato dove la bagnatura mi diceva che non c'era ancora uno strato abbastanza omogeneo di carbonato di bario.



Fig.51 Segunda aplicación de bario en zonas concretas y puntuales en donde se verificó una mayor absorción de agua en las pruebas realizadas post-tratamiento pasando una esponja humedecida por la superficie. La segunda prueba no necesita ser protegida en su contorno por el "bacchino" ya que se encuentra una zona adyacente ya carbonatada.

QUINDI HAI DOVUTO RICONTROLLARE TUTTA LA SUPERFICIE? In realtà la maggior parte dei problemi di questo tipo erano sulle volte per il resto si sono verificati veramente in poche occasioni. QUESTO COINCIDE CON QUELLO CHE MI HAI DETTO PRIMA CHE LA PARETE ERA PIÙ ASSORBENTE? No, secondo me era un problema anche di stato di conservazione. Questa solfatazione aveva determinato diverse differenze di porosità e allora lì dove era stata massiccia c'erano delle differenze più eclatanti. Allora lì ce ne siamo subito accorti, ma nelle scene quasi niente, un pò sui pilastri. Le scene grandi sono venute abbastanza bene, il risultato è stato abbastanza omogeneo. Per il secondo impacco la differenza di porosità doveva essere piuttosto marcata se era leggera non mi mettevo certo a fare il secondo impacco, non è che devi "blindare" la scena...

10. IL RISULTATO FINALE DELLO STRATO DI CARBONATAZIONE RAGGIUNTO È STATO SODDISFACENTE DAPPERTUTTO. Qualche volta dove stimavamo che non era stato altamente soddisfacente che abbiamo fatto il secondo ed anche il terzo impacco. Ed alla fine era molto più omogeneo lo strato. Certo non abbiamo fatto il prelievo, però bagnando con la spugna dopo l'asciugatura certe cose si vedono. IN REALTÀ ALLA FINE CONTA PIÙ LA PROVA EMPIRICA DI BAGNARE LA SUPERFICIE? Per questi casi sì perchè vedrei male di fare un prelievo per calcolare lo spessore della carbonatazione? Certo in sede di laboratorio uno potrebbe anche fare una cosa così, ma sul cantiere no. Di solito non si fa.

11. LE ZONE DORATE SONO STATE PROTETTE CON ACRIL30 (PARALOID) AL 15%. È STATO RIMOSSO? E IN QUALE MOMENTO? ANCHE LE ZONE A SECCO SONO STATE PROTETTE?

L'Acrilico 30 sulla carta è lo stesso polimero del Paraloid, al 15% in acetone solo che anziché partire dalle perle (Paraloid) parti da un polimero già sciolto. È stato rimosso dopo il bario. Ovvero, ricontrollato prima del bario e rimosso dopo il bario. L'attenzione che devi fare è di essere molto preciso. Abbiamo dovuto riguardare la pulitura lungo a destra e sinistra delle zone protette perchè si era arrivato in alcuni punti troppo debordante con lo strato di polimero acrilico, facendo da barriera lì non era pulito. Quindi abbiamo dovuto rivedere la pulitura anche lì.



Fig.52 Detalle de la escena "Visita della Regina di Saba a Salomone". Preparación de adhesivo compuesto de aceite, resina y ocre rojo, con aplicación de pan de oro muy fino. Zona dorada protegida por polímero acrílico al 15% en acetona. Imagen OPD.2012.nº24.pág79

DA DIETRO RIESCE A PASSARE IL BARIO IN QUESTE ZONE? In effetti si va un po' oltre perchè sia l'ammonio che il bario era passato un po' da dietro. Comunque quando erano delle strisce di lamina facevamo così, ma se erano delle superfici facevamo l'impacco di acqua. IN PIÙ COMUNQUE ERANO PROTETTE CON IL POLIMERO ACRILICO, E POI LA PASTA NEUTRA? Sì tutte e due.

ALCUNE ZONE SEGUITE A SECCO SONO STATE PROTETTE CON IL PARALOID, NON PER NECESSITÀ, MA PER PORTARE A TERMINE ALCUNI STUDI? ³²¹No, il paraloid sul secco non è

³²¹ Me refería en concreto a los estudios que realizó el *Getty Conservation Institute* de Los Angeles dentro de una campaña de colaboración con el *OPD* que se llevó a cabo durante la intervención de la restauración de las pinturas murales de Agnolo Gaddi de la Cappella Maggiore, destinada al estudio de las sustancias orgánicas empleadas en pintura mural dentro del proyecto "*Organic Materials on Wall Paintings*" (*OMWP*) encabezado por *Francesca Piquè* y *Giovanni Verri Ver*:

PIQUÈ F. "The Organic Materials in Wall Painting Project", in *Conservation Perspectives, the GCI Newsletters*, vol.25, n.2, Fall 2010, pp. 12-14

stato applicato. Il paraloid sulla lamina tutto sommato è una presenza abbastanza reversibile perchè la lamina fa da soluzione di continuità, ma se lo metti su una superficie inquina tantissimo il legante originale.

E DUNQUE LE ZONE DOVE STUDIAVA IL GETTY³²² COME SONO STATE PROTETTE? Quelle zone sono state protette solo con impacco di acqua. Il problema è che se tu metti l'impacco d'acqua se hai una striscia di mezzo centimetro e nel mezzo dell'impacco di bario è una pura "illusione" che il bario non vada lì, quindi è chiaro che se la superficie è ridotta bisogna inventare qualcos'altro per non intaccarla.

Comunque in capella, di secco erano a volte impronte di legante, a volte qualche cosa piccola....magari tutta la zona del legante la proteggevamo. Il Getty si è fermato al terzo piano.

12. SECONDO IL TUO PARERE IL CARBONATO DI NEOFORMAZIONE NELL'AZIONE COESIVA DEL TRATTAMENTO È IMPORTANTE QUANTO QUELLO DEL CARBONATO DI BARIO?

Cioè tu dici che se c'è la presenza di carbonato libero dovuto all'ammonio il bario è più efficace? SE NEL RISULTATO FINALE, SICCOME SI CREA SIA CARBONATO DI CALCIO DI NEOFORMAZIONE SIA CARBONATO DI BARIO...Aspetta, non è carbonato di calcio nuovo, il bario va a sostituirsi nel cristallo del carbonato di calcio, libera idrossido di calcio, e l'idrossido di calcio poi carbonata³²³. E' questo che dici tu? L'ECESSO DI BARIO DA UNA PARTE CARBONATA E DALL'ALTRA...Ma quello che dici tu è lo scambio diretto che lo ione bario va dentro un carbonato già esistente e quindi in questo senso i chimici dicono sempre che se è della matrice è meno facile che avvenga... se e lí libero dovuto all'ammonio è piu facile e va dentro. E' tutto teorico, vorrebbe dire che se io non facio l'ammonio vedo che c'è un minor risultato... Ora in questo caso qui non posso dirtelo perchè l'ammonio è stato fatto dappertutto. E dove non è fatto, che è l'azzurrite, non è stato fatto nemmeno il bario, e quindi non ti posso dire niente in questo senso.

13.RISPETTO ALL'AZZURRITE. QUALI SONO STATE LE PROBLEMATICHE CON CUI TI SEI TROVATA PER AFFRONTARE IL PRECONSOLIDAMENTO, LA PULITURA E IL CONSOLIDAMENTO FINALE?

Mayores detalles sobre los resultados de este proyecto se publicarán en el nuevo volumen monográfico específico de los aspectos técnico-científicos de la restauración del ciclo pictórico de Agnolo Gaddi en la Cappella Maggore de Santa Croce.

³²² Proyecto : "Organic Materials on Wall Paintings" (OMWP)

³²³ (4) $\text{Ba(OH)}_2 + \text{Ca CO}_3 \rightarrow \text{BaCO}_3 + \text{Ca(OH)}_2$
(5) $\text{Ca(OH)}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

Riguardo al bario nell'azzurrite, il legante non siamo riusciti a trovarlo quindi non so dirti se fosse uovo o fosse colla. Comunque l'azzurrite aveva un bel spessore e addirittura si vedevano in qualche punto due strati di azzurrite molto consistente. Aveva problemi di decoesione, quindi pulverulenza ma anche di esfoliazione e quindi era una azzurrite estremamente sofferente in questo senso. Era stata integrata con dell'oltremare artificiale in epoche chiaramente vicine a noi. Però il problema dell'azzurrite era, appunto che non trovavamo un metodo adatto di preconsolidamento: le nanocalci imbiancavano e non c'era modo di togliere l'imbianchimento; anche la pulitura con l'ammonio era abbastanza impossibile perchè aveva uno strato di ossalato marrone e l'ammonio o lo mettevi in grande quantità... ma si opponeva il fatto del complesso rameico del pigmento...per cui non si poteva usare. Quindi eravamo arrivati ad un problema di crisi: "non facciamo niente". Non era tanto solfatata però l'azzurrite, probabilmente per la porosità che era abbastanza chiusa per via del legante, lì si vedeva bene che c'era un grande sfogo sulle figure dei Santi oppure sulle cornici è molto meno sullo sfondo di azzurrite. Quindi non si poneva tanto il problema di desolfatarla ma di consolidarla e di pulirla. Quindi era un problema grosso. Io ero addirittura dell'idea di non pulire nemmeno. Eravamo veramente preoccupati. Poi grazie all'intervento del laser³²⁴ siamo riuscite a pulirla in modo soddisfacente, senza preconsolidarla. Poi non ho insistito più di tanto per riprovare il bario per gli imbianchimenti precedenti formati in sede di prove. Se avessi riprovato magari chissà avrebbe funzionato ma viste le problematiche precedenti...lo sciuso...apparte che oltre che rimbianchire l'azzurrite era rimasta decoesa. Ho fatto due prove una al 5% ed una al 10%. Ho provato anche il funori, ma neanche quello ha funzionato. Alla fine abbiamo scelto di utilizzare il paraloid. È STATO APPLICATO A SPRUZZO? Nebulizzato con la pompa. Percentuale 2,5%.

14. È STATO STABILITO UN PROGRAMMA DI MANUTENZIONE DOPO L'INTERVENTO?

Noi abbiamo detto di fare dei controlli periodici, ma non è un compito nostro. Oggi ci sono ad esempio anche questi droni..., perché si possono pensare di mettere delle telecamere...una serie di cose per controllare, perché il problema quale è, che se vedi una macchia bianca di sale, probabilmente è una infiltrazione di qualche anno prima e non ti sei accorto. Se c'è un sollevamento a quella distanza (la cappella è alta 30 metri) non te ne accorgi neanche, se non vai proprio lì con la luce radente. Solo se vedi proprio un pezzo bianco che magari è una scaglia caduta, e quindi te ne accorgi. Certamente un controllo di superficie se non vai con un drone, oppure mandare su una telecamera con un'asta telescopica, con una luce radente...debi ideare qualcosa. Il problema è che la cappella maggiore è a un clima infame, che noi avevamo proposto di un intervento di studio del clima e non è stato approvato. Però

³²⁴ Acerca de la intervención de limpieza con la tecnología láser consultar:

BARBETTI I., FELICI A. " L'uso dei sistemi laser ND: YAG per la pulitura dei dipinti murali. Integrazioni con altre metodologie, confronti e valutazioni sulla loro efficacia".OPD.Restauero.n°22.2010.Firenze

abbiamo consigliato di controllare la superficie al mento ogni 5 anni, e già sarebbero troppi, e di spolverare. Alla fine il problema qual'è...tutte queste cose vogliono dire soldi , e noi purtroppo non possiamo assumere, è un compito che è rimasto all'Opera di Santa Croce che gestisce la Basilica. Ma come normalmente succede, loro una volta si sono trovati la Cappella finita, si dimenticano di queste cose. Abbiamo sottolineato il bisogno di controllare.



Fig.53 Foto de la fase final de retoque pictórico en una de las escenas del ciclo pictórico de la pared norte de la Cappella Maggiore (foto publicada en OPD.Restauero nº22.pág7)

V.CONCLUSIONES

He podido participar en la que ha sido la campaña de bario más grande realizada por la *scuola fiorentina* del restauro³²⁵. Siendo ellos los mayores concedores y representantes de esta metodología, se podría afirmar con casi total seguridad que no ha sido llevada a cabo hasta ahora una campaña de tal magnitud en importancia, y en extensión superficial en un mismo ciclo pictórico³²⁶. Hay que destacar también las grandes dimensiones de cada

³²⁵ Le sigue la realizada en la Cappella tornabuoni de Ghirlandaio en Santa Maria Novella; restaurada también por el OPD. La campaña de bario fue en este caso de dimensiones (en extensión superficial) similares, aún así la *Cappella Maggiore* de Santa Croce la supera en m² totales.

³²⁶ Este dato me ha sido corroborado por Fabrizio Bandini del sector de pintura mural del OPD, con una gran experiencia que se remonta a los orígenes del tratamiento de *Ammonio-Bario*, ya que fue discípulo y colaborador de Dino Dini en los años 73-77, año que dejó la actividad privada y empezó a trabajar en el OPD.

impacco de solución de hidróxido de bario aplicado en las escenas laterales de la capilla, cubiertas con un sólo *impacco* realizados en una única jornada con el fin de conseguir un resultado homogéneo y eficaz³²⁷.

En la campaña del 2008 se realizaron todas las escenas laterales de la pared norte y sur, y con ella se completó el tratamiento del bario de toda la capilla (las zonas de la bóveda y las pilastras laterales se había realizado en años anteriores).

Sin duda esta ha sido una experiencia única y completa, que me ha ayudado a comprender y madurar, conceptos y experiencia de mi apasionante profesión. A veces es difícil explicar la emoción que siente un restaurador al poder tocar con sus propias manos la “piel” de una obra de tal magnitud de presencia secular. Ver de cerca sus detalles, sentir el frío pétreo de esta materia cristalizada gracias a la “mágica” unión entre sustancias que nos da la propia naturaleza: arena, cal, agua y pigmentos...

A esa emoción, se debe unir el respeto y dedicación que debe poner el restaurador a las operaciones que tiene que llevar a cabo. El restaurador tiene el cometido de “sanar” la obra y tiene que hacerlo con total respeto; una vez empieza a trabajar sobre la obra, es cómplice de su historia y responsable de las operaciones que realiza. Es por ello que es sumamente importante conocer en profundidad cada una de las fases que se realizan y hacerlas sobre todo con el máximo rigor posible.

Por otra parte he podido constatar que las problemáticas se pueden afrontar con éxito desde la experiencia y el conocimiento profundo de la materia que se pretende restaurar, de las técnicas de restauración y los materiales empleados para ello.

En el andamio de Santa Croce he podido aprender y ser testigo de el arte de restaurar con “ciencia y paciencia”. Maria Rosa Lanfranchi, directora técnica de esta obra inmensa, ha tenido que superar varias y numerosas dificultades técnico-operativas, teniendo en muchas ocasiones que variar algunos procesos convencionales de modo “revolucionario”, como ha sido la aplicación de la solución de hidróxido de bario del tratamiento *Ammonio-Bario*.

³²⁷ En beneficio de una gradual evaporación del *impacco* se debe de procurar, siempre que sea posible, realizar *impacchi* grandes; cuanto mas grande sea el *impacco* mas lento será su secado; y cuando se trata de procesos de carbonatación la presencia de agua, y por lo tanto de CO₂, es importante que permanezca el mayor tiempo posible en superficie y que evapore de modo lento y gradual. De este modo se asegura un tratamiento en profundidad y mayor número de partículas carbonatadas.

Maria Rosa Lanfranchi dirigió con rigor y profesionalidad una equipo que trabajaba perfectamente coordinado encabezado por sus compañeros de sector Fabrizio Bandini, Paola I. Mariotti y Alberto Felici junto a restauradores privados contratados para este trabajo.

Como ya he explicado en líneas anteriores, debido a la presencia de visitas en el andamio en los primeros años de la restauración debido a la elección de un programa de restauración de tipo “*cantiere aperto*”, impulsado por la propia *Opera di Santa Croce* y la Universidad de Kanazawa (Japón), otro de los esponsores oficiales de la restauración; la organización operativa tuvo que cambiar radicalmente de orden. La “lógica de manual” hubiese sido la de programar las operaciones de limpieza y desulfatación de abajo a arriba, así como la aplicación del *impacco* de hidróxido de bario siguiendo el mismo orden. El orden atípico se vio marcado por exigencias organizativas de andamio; en donde prevaleció forzosamente la importancia de las personas que accedían al andamio para visitar las obras de restauración, a las exigencias de la propia superficie pictórica, que es la que debería marcar la restauración de una pintura mural. La basílica de Santa Croce, es un lugar de culto, pero es también un lugar de interés turístico-cultural, por lo tanto el programa de restauración se tuvo que adaptar a este público teniendo para ello que superar no pocas dificultades técnicas. Al tener que empezar a limpiar por las zonas altas del ciclo pictórico, por los motivos ya expuestos, se tuvo que invertir el proceso progresivo del orden a seguir del tratamiento “del bario”, así como también la modalidad de aplicación de los *impacchi*, que fueron aplicados en cada piso del andamio en orden invertido (de arriba abajo) para evitar principalmente que la posible difusión del reactivo en la zona no tratada (justo por debajo de cada *impacco*) provocase efectos indeseados sobre la superficie e ineficacia del tratamiento posteriormente realizado en estas zonas. De no haberse procedido así, durante la aplicación convencional del *impacco*, la solución de hidróxido de bario se hubiese encontrado con una zona adyacente muy absorbente, ya que la porosidad en estas zonas no tratadas con el bario es mayor; por una parte debido al estado de conservación de una superficie disgregada todavía no tratada con el hidróxido de bario (aunque preconsolidada) y por otra, debido a las operaciones de limpieza desulfatante que limpian el poro del sustrato poroso, y liberan la superficie del cristal de sulfato de calcio dejando en parte libre el espacio que ocupaba,

confiriendo a la superficie una capacidad de absorción mayor de la que tenía antes de las operaciones de limpieza. Esta realidad, preocupó a la dirección en el momento de estudiar el orden progresivo a seguir en la campaña de bario de todas las escenas, realizadas en otoño del 2008. Situación extrema que llevó a programar una actuación “contra corriente” demostrando que si se tiene conocimiento profundo de una metodología, los cánones clásicos de su aplicación pueden ser variados; en este caso radicalmente invertidos; teniendo un absoluto control de todas las situaciones con las que se tienen que lidiar.

Por lo tanto como conclusión principal es que a pesar que por norma general, se tiene que cumplir rigurosamente la metodología de aplicación con todos los pasos a seguir escrupulosamente; se ha demostrado en esta restauración que “nada es imposible”. Tomando las precauciones debidas se demostraron que se puede invertir el orden de aplicación, contrariamente si no hubiese sido realizado así se hubiesen podido verificar complicaciones en la correcta difusión de la solución suponiendo un obstáculo para el buen resultado final del tratamiento, y por lo tanto inadmisibles.

Maria Rosa Lanfranchi en su calidad de directora, junto al resto de restauradores del equipo ha podido superar con maestría un inconveniente que ha cambiado radicalmente el rumbo convencional de una campaña de bario aplicada nada menos que a más de 800m² de superficie pictórica. Coreografía razonada para coordinar una aplicación llevada a cabo por varios restauradores que trabajaban contemporáneamente, que supuso además la decisión de preparar la mezcla de los materiales que componen el *impacco* el día anterior de forma previamente mezclada (“*premiscelata*”), en lugar de mezclarlo en el momento, como marcan los cánones clásicos de preparación. Está claro, por lo tanto, que para romper los esquemas de aplicación y preparación del *impacco* de solución de hidróxido de bario, se debe de conocer a fondo la metodología y las sustancias que participan en dicho tratamiento así como de las reacciones que se desencadenan, para con ello poder superar los inconvenientes que se pueden producir, o lo que es peor, efectos no deseados e ineficaces que podrían afectar en el resultado final del tratamiento. Uno de los problemas principales con el que se tuvo que “combatir” fue el de la carbonatación por contacto directo con el CO₂ sin presencia del *impacco*, que no solo hubiese sido ineficaz sino que también inadmisibles. Por ello además de garantizar una aplicación del *impacco* de máximo contacto con la superficie

pictórica, se tuvo que proceder con habilidad y celeridad, cubriendo inmediatamente con la dosis sucesiva de pasta las zonas en donde se manifestaba la difusión de la solución en superficie que avanzaba inexorablemente en la misma dirección de la aplicación. Con el fin de evitar una difusión a la escena inferior (sin estar cubierta de *impacco*) se aplicó una “*bachino*” de un ancho mayor del que se suele aplicar normalmente.

Tantas son las cosas que lógicamente he aprendido, pero en esencia el mensaje es que todos los pasos a realizar tienen que hacerse de modo razonado, concentrados, y conscientes de todo lo que se está haciendo en cada uno de los movimientos, realizados según un programa previamente marcado a conciencia. Se trata sí, de una acción mecánica, pero detrás de cada acción existe un “*porqué*”.

Me gustaría cerrar este capítulo con las palabras siempre tan acertadas de Cristina Danti³²⁸ que en ocasión de la intervenciones de restauración de las pinturas de Parmigianino en Fontanellato (Parma) escribía precisamente sobre las variaciones realizadas en tal ocasión al método *Ammonio-Bario*, y que creo pertinentes ya que reflejan y resumen perfectamente lo que sucedió en la *Cappella Maggiore*:

*“ Come spesso accade il caso di Fontanellato è stato uno di quelli in cui il metodo si deve adattare alla prassi che il testo esige; il che avviene rimettendo un po’ tutto in discussione e trovando infine, all’interno delle nostre convinzioni ed esperienze, la soluzione giusta. Si tratta di un vero e proprio confronto con l’opera, in cui ovviamente è l’opera che deve ad ogni costo avere la meglio, con il suo risanamento, ma la sua vittoria è sicuramente anche la nostra. Senza contare quanto da confronti di tale genere si esce arricchiti, mentalmente e praticamente”*³²⁹

³²⁸ Directora del sector de pintura mural del *OPD* hasta el año 2007, cargo que desde entonces desempeña la Dott.ssa.Cecilia Frosinini

³²⁹ **DANTI C., BANDINI F., LANFRANCHI MR.***et al*, “Parmigianino a Fontanellato. Il Restauro dell ‘Storie di Diana e Atteone” (“problemi di metodo di intervento”) en *OPD Restauro*.nº12 200, pág-45.

ANEXO. EL OXALATO DE AMONIO: PROTECTIVO-CONSOLIDANTE-DESULFATANTE INORGÁNICO:

I. INTRODUCCIÓN

No podemos olvidar a la hora de analizar los consolidantes inorgánicos empleados en la conservación de la pintura mural, un material inorgánico empleado como protector de las superficies calcáreas expuestas en exterior, que cumple secundariamente funciones consolidantes: el oxalato de amonio.

La protección de los sistemas porosos, como es el caso de las pinturas murales, es un gran problema a afrontar en las operaciones de restauración. La protección, es un tipo de intervención que frecuentemente se evita por temor a empeorar la situación; ya que cuando se piensa en la protección de la superficie pictórica nos viene enseguida a la cabeza intervenciones de protección que crean una barrera hidrófuga aplicada sobre la superficie de tal modo que se evite el contacto de ésta con el ambiente. Pero ya sabemos que este tipo de operaciones acarrea mayores problemas; como es el favorecer la formación de sub-florescencias y la condensación del agua en superficie, entre otros. Desencadenando con todo ello procesos de degradación en el material poroso, con disgregación del *intonaco* y pérdida de material sobre todo en superficie. En el caso específico de las pinturas murales no podemos olvidar que su superficie es "pictórica".

Hay que afrontar la problemática de la protección desde otra óptica, en lugar de aislar la superficie del ambiente con una barrera protectora que acabaría siendo perjudicial para la obra pictórica, se puede intervenir sobre la superficie haciendo de ella un material más resistente a las agresiones ambientales. De éste modo se contribuye, por una parte, a una mayor cohesión del sustrato, y por otra, a su protección. Con este tipo de planteamiento, la protección puede considerarse también, una intervención de consolidación, ya que se interviene también sobre la cohesión de la superficie porosa.

A partir de éstas reflexiones nace precisamente el tratamiento con oxalato de amonio; basado principalmente en la "*transformación controlada y parcial del carbonato de calcio de la superficie en oxalato de calcio*" (Matteini M.1999)¹, estudiado y puesto a punto para la

¹ Según propias palabras del químico Mauro Matteini con las que pretende hacer hincapié en este concepto, para aclarar que la formación artificial del oxalato de calcio, no significa crear una película añadida a la

protección de frescos y pinturas a la cal expuestas a la intemperie² por Mauro Matteini en los años 90'; químico y codirector, por aquel entonces, del laboratorio científico del *Opificio delle Pietre Dure* junto a Arcangelo Moles³.

Este tratamiento respeta por supuesto la hidrofilia, permeabilidad a los líquidos⁴, y la humectabilidad del sustrato poroso. Condiciones éstas indispensables para una correcta conservación de las pinturas murales. La hidrofilia, en un sistema mineral poroso, como es el *intonaco*, no debe ser modificada con ninguna intervención de restauración y por ende, mantenerla inalterada será una condición esencial para su conservación. Por ello cualquier tratamiento de protección de la superficie pictórica que se realice deberá; además de cumplir con los criterios de eficacia y durabilidad; ser compatible con las características físico-químicas del sustrato, que en el caso específico de las pinturas murales eso se traduce principalmente en mantener la porosidad⁵ y la hidrofilia de la superficie pictórica. El

superficie, sino la transformación moderada y controlada del carbonato en oxalato. **MATTEINI M.** "Consolidanti e protettivi in uso sui materiali inorganici porosi di interesse artistico e archeologico" en *Actas del Congreso 3. Incontri di Restauro*. Trento 25-27 di febbraio 1999. pag 76

² Inicialmente estudiado para proteger las pinturas murales en exterior, posteriormente su uso fue testado también en el material lapídeo de base carbonática, en donde ha encontrado un uso mucho más difundido respecto a la pintura mural. Existe un numeroso patrimonio artístico lapídeo expuesto a condiciones ambientales adversas que comprometen seriamente la conservación de buena parte del patrimonio arquitectónico y escultórico de nuestros núcleos urbanos; afectado sobre todo por las lluvias ácidas y por el depósito de partículas contaminantes que desencadenan procesos de degradación. Además este tipo de piezas, carecen generalmente de superficie pictórica, por lo tanto se puede aplicar en la mayoría de los casos, no siendo así en pintura mural en donde la propia materia pictórica puede ser incompatible con el tratamiento

³ **MATTEINI M., MOLES A., GIOVANNONI S.** "Un sistema protettivo minerale per le pitture murali a base di calcio ossalato: proposta di un metodo e verifiche analitiche" en *OPD.Restauro*.n6.1994.Firenze

MATTEINI M., MOLES A., GIOVANNONI S. Calcium oxalate as a protective mineral system for wall paintings: methodology and analyse, en *Proceedings of 3rd International Symposium on the Conservation of Monuments in the Mediterranean Basin*, Venice June (1994), S.B.A.S. Venezia,155-161 pp.

MATTEINI M., MOLES A., GIOVANNONI S. "Calcium oxalate as a protective mineral system for wall paintings: methodology and analyse" en *Salzschäden an Wandmalereien. Arbeitshefte des bayerischen Landesamtes für Denkmalpflege*.München (1996) 214-221 pp.

⁴ Esta es una propiedad de gran importancia en los materiales poroso sobre todo en presencia de sales. A lo largo de los años los sistemas porosos acumulan en su proceso de envejecimiento, sustancias salinas en su interior y estas tienden a migrar y cristalizar hacia el exterior. La permeabilidad de la superficie a los líquidos, permite que la cristalización de las soluciones salinas no se forme por debajo de "la piel" del objeto de arte (en el caso de las pinturas murales, esa "piel" es la superficie pictórica) en forma de subflorescencias como sin embargo sucede cuando se aplican protectivos poliméricos hidropelentes.

⁵ En cuanto a la porosidad ésta se cierra ligeramente después del tratamiento, como por otra parte sucede en todos los tratamientos inorgánicos, pero en cualquier caso el poro se mantiene siempre abierto. Lo que ocurre en realidad, es que se recrean las mismas condiciones de porosidad original ya que con el tiempo el poro

problema que surge a la hora de proteger una superficie y mantener estos criterios es conseguir precisamente que el resultado del tratamiento que se realice permita obtener una superficie que "transpire". Por lo tanto, la finalidad principal de un tratamiento de protección deberá ser, por una parte, obtener una superficie más resistente a los agentes atmosféricos, pero por otra, evitar la oclusión de los poros, o lo que sería peor aún, crear una superficie hidrófuga. El tratamiento al oxalato de amonio para la formación artificial del oxalato de calcio parece reunir estas condiciones.

Dicho tratamiento nace inspirado precisamente en las propiedades protectoras de los oxalatos de calcio naturales presentes en numerosas obras de arte (e.g. pinturas murales, bronce⁶, material pétreo...), confirmadas en los varios exámenes químico-diagnósticos realizados en muestras tomadas *in situ*; por una parte, y empíricamente constatado por los restauradores; demostrado que dichos oxalatos actúan como sustancia protectora de la superficie.

La compatibilidad y estabilidad de este tratamiento está precisamente avalado por la permanencia secular estas pátinas naturales de oxalato de calcio que se encuentran en la mayoría de los monumentos de nuestras ciudades. Entre sus características principales hay que destacar su fuerte resistencia en ambientes ya sea ácidos que alcalinos, poseer un buena hidrofilia y una solubilidad inferior al carbonato de calcio del sustrato poroso. La solubilidad de carbonato de calcio es de por sí baja, pero contrariamente a éste, el oxalato se mantiene más insoluble respecto al carbonato de calcio: mármol y piedra caliza (material de naturaleza carbonática) incluso en ambiente ácido, demostrándose, por lo tanto, resistente al ataque de las "lluvias acidas" que afecta a los monumentos expuestos a la intemperie de los núcleos urbanos. Estos oxalatos son; en parte debido a su insolubilidad; materiales muy estables que pueden resistir durante siglos sobre las obras de arte. Las pátinas de oxalatos se manifiestan en superficies histórico-artísticas en las que no se haya realizado ningún tipo de intervención sobre ellas durante un largo período de tiempo.

degradado se abre y después del tratamiento este es más semejante al original. Sin embargo en cuanto a las partes pigmentadas de origen no calcáreo se refiere, al no sufrir modificaciones debido a que la reacción no puede llevarse a cabo por la ausencia de ion calcio, la porosidad se verá inalterada.

⁶ Ejemplo de oxalatos de calcio en superficies de matriz no carbonática, formadas por depósito de partículas atmosféricas (fuente de ion calcio).

Los oxalatos de calcio naturales se presentan normalmente como sustancias pigmentadas, pero hay que aclarar que el oxalato de calcio en sí, es un material incoloro, de no haber sido así, no hubiese sido tenido en cuenta como material protector en restauración. Lógicamente, una de las características a tener en cuenta en el resultado final de un tratamiento protector (como por otra parte también en un tratamiento de consolidación) es que el material protector y/o consolidante sea transparente e incoloro y que su aplicación no varíe la cromía original⁷ de la materia del sustrato. El hecho que encontremos pátinas de oxalatos naturales pigmentadas de coloración ya sea amarillenta (la más frecuente), así como rojiza, negra o marronosa es debido a las partículas de impurezas que se han visto englobadas durante el proceso lento de formación de dicho oxalato.

Su origen y formación no son del todo claros⁸ pero lo que sí se puede asegurar es que se forman por procesos de “mineralización” de las sustancias orgánicas presentes en las obras de arte en presencia de una fuente de calcio. La proveniencia de éstas sustancias orgánicas puede derivar; ya sea de antiguos “*beveroni*” (mezcla de colas, ceras y resinas) aplicados en pasado como capa de fijación o protección, operaciones que se realizaban con frecuencia desde la antigüedad⁹; como también de los propios aglutinantes orgánicos pictóricos

⁷ En los tratamientos con oxalato de amonio si se produjesen cambios de color estos se manifestarían inmediatamente y nunca posteriormente debido a la alta estabilidad químico-física de la sustancia. Por ello se verificaría ya en las pruebas preliminares y se desestimaría su uso. Por otra parte hay que tener en cuenta que se podría apreciar un aumento de contraste debido al restablecimiento de la cohesión del sustrato con una modificación de la morfología superficial, con una disminución de la rugosidad, que conlleva a una variación de las propiedades ópticas, traducido en una ligera transformación de los índices de refracción de los materiales que lo constituyen.

Este fenómeno se verificó por ejemplo de manera evidente después del tratamiento de oxalato de amonio realizado en el patio del Palazzo Besta a Teglio (Sondrio) en el año 2004. Para mayores detalles consultar:

BIRROZZI C., MATTEINI M., MAPELLI M., LANFRANCHI MR., FERRIANI B., FREZZATO F. “Le superfici policrome di Palazzo Besta. Un punto di incontro tra ricerca e restauro” en *Actas del II Congresso Nazionale IGIIIC- Lo Stato dell’Arte II*, Genova.2004,pp.150-158

MATTEINI M., FRATINI F., RESCIC S. “Carbonatic lithotypes passivated with the ‘ammonium oxalate treatment’: colorimetric and morphological study of treated surfaces”. *Science and Technology for Cultural Heritage*,n16.2007, pp.93-105.

⁸ **MATTEINI M., MOLES A.** “Modificazioni e trattamenti delle superfici esposte nei manufatti artistici”, en *Kermes* n.2, 1988, pp.32-37

⁹ Un estudio de análisis y formación de oxalatos de calcio, realizado a partir de la aplicación de recetas antiguas de tratamientos de protección (basadas en los tratados de *Cennini, Frazzoni, Piva...*) en muestras de laboratorio lo encontramos en la experimentación reflejada en el artículo:

CAMAITI M., FOMMEI C., GIAMELLO M., SABATINI G., SCALA A. “Trattamenti di superfici lapidee secondo antiche ricette:primi risultati sulla formazione di ossalati di calcio” en *actas del congreso II International*

empleados en las pinturas murales: las zonas realizadas "a secco"¹⁰(e.g. "témpera magra", "témpera grassa"), en los últimos retoques realizado con el *intonaco* todavía húmedo¹¹(e.g. "témpera ausiliaria"), así como las realizadas completamente a témpera sobre sustrato carbonático. Dichas sustancias, pueden también haberse depositado sobre la superficie pictórica provenientes de partículas sólidas presentes en la atmósfera.

Para que se produzca espontáneamente oxalato de calcio, será necesaria la presencia de una fuente de calcio y una de oxalato. El ión oxálico presente en el patrimonio artístico proviene precisamente de estas sustancias orgánicas presentes en la obra¹², que a través de procesos

Symposium: The oxalate films in the conservation of works of art. Centro CNR "Gino Bozza". 27-27 de Marzo. Milan 1996. EDITEAM.sas.gruppo editoriale. 1996, pp 287-298.

¹⁰ Encontramos en pintura a "affresco", zonas pintadas "a secco" donde en el programa pictórico ya se había establecido previamente que esas zonas fuesen realizadas de este modo; debido principalmente a la incompatibilidad de algunos pigmentos con el medio alcalino del *grassello*. Por otra parte en zonas en donde por imposibilidad de trabajar en los tiempos que dicta el propio secado del *intonaco* para trabajar a "buon fresco", obligaba al pintor a realizarlo "a secco" con aglutinantes orgánicos. Pero no hay que olvidar que era común entre los pintores "affreschisti" sobre todo del *Trecento* y *Quattrocento* realizar una capa pictórica extendida "a secco" con la finalidad de realizar los últimos retoques. Como se confirma en las páginas del *El Libro dell'Arte* de Cennino Cennini, que seguían fielmente los pintores :

"...ogni cosa che llavori in fresco, vuole essere tratto a ffine e ritocchato in seccho con tempera"

CENNINO CENNINI cap. LXXVII en *Il Libro dell'Arte*, edición revisada por F. Brunetti, Vicenza 1971, p.92, n.1.(manuscrito del año 1390)

¹¹ Añadir aglutinante orgánico cuando el *intonaco* todavía estaba húmedo permitía al artista ampliar la gama cromática, consiguiendo colores más vivos y carnosos; como por otra parte realizar correcciones sobre la parte ya realizada a "buon fresco". La resistencia de las capas pictóricas realizadas con el "auxilio" de esta témpera es bastante elevada, debido a haber sido realizada durante el proceso de carbonatación del *intonaco*, y por lo tanto cuando éste estaba todavía húmedo. La mayor o menor resistencia de estas capas dependerá del momento del secado del *intonaco* en el que fueron realizadas aplicadas. Este tipo de "técnica" hace de puente entre la técnica ad affresco e a secco. Definida así por Leonetto Tintori, restaurador muy volcado también en el estudio de las técnicas pictóricas murales y el uso del aglutinante orgánico. Ver:

TINTORI L. *Il legante orgánico nell'affresco. Espressione e vitalità da salvaguardare*, Lalli Editori.Poggibonsi 1995

¹² La hipótesis más probable es que el origen del ion oxálico sea bacteriano. Puede que se obtenga fruto del metabolismo de la microflora bacteriana presente en la superficie que aseguraría la formación del ión oxálico como limitador del calcio en solución. De hecho el oxalato de calcio se encontrará con más frecuencia sobre superficies en donde existe una mayor presencia de sustancias orgánicas, ya que la microflora se asentará con mayor probabilidad sobre éste tipo de superficies. Los propios aglutinantes orgánicos de una pintura mural pueden ser el terreno perfecto.

Un ejemplo de ello fue demostrado en los años que se estudiaba el tratamiento protectorio al oxalato de amonio, en la campaña diagnóstica realizada para la restauración de las pinturas murales realizadas completamente "a secco" con aglutinantes orgánicos de Federico Zuccari en la cúpula del Duomo de Florencia en donde se verificó la presencia de oxalato de calcio en la superficie pictórica.

DANTI C., "Historical outline of the pictorial cycle by Vasari and Zuccari in the Dome of Florence Cathedral in The Mural Paintings The Cupola of Florence Cathedral: a multidisciplinary diagnostic approach", in "Science and

químicos espontáneos se unirán al ion calcio formando oxalato de calcio. En cuanto al ión calcio, éste proviene principalmente del propio sustrato cálcico (e.g. mármol o *intonaco* pictórico, en el caso de las pinturas murales) pero también de las partículas atmosféricas que se depositan en la superficie; esta proveniencia está claramente avalada por la presencia de oxalatos de calcio en superficies de matriz no carbonática (e.g. esculturas de bronce), en donde la presencia del ión calcio quedaría sólo justificado por el depósito de partículas de origen atmosférico, sobre todo sulfato de calcio que en los últimos dos siglos, debido al desarrollo industrial, está masivamente presente como contaminante atmosférico en el aire de nuestras ciudades¹³. El oxalato de calcio natural puede encontrarse bajo dos formas cristalinas: la mono-hidrata, *whevellite* ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) o la bi-hidrata *wheddellite* ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). En restauración, el material final obtenido artificialmente gracias al tratamiento de oxalato de amonio, será el oxalato de calcio en su forma cristalina mono-hidrata o *whevellite* ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

II. FORMACIÓN CONTROLADA Y PARCIAL DE OXALATO DE CALCIO ARTIFICIAL: TRATAMIENTO CON OXALATO DE AMONIO.

Todo lo anteriormente dicho es la base teórica que llevó a Mauro Matteini, hace ya más de 25 años, a desarrollar un método de tratamiento inorgánico a modo de protección, a través de la formación artificial de oxalato de calcio a partir de la "transformación controlada y parcial"¹⁴ del carbonato de calcio de la propia matriz carbonática. Se trata de un tratamiento específico para materiales calcáreos expuestos en ambiente externo. Propuesto por el Laboratorio científico del *OPD*, en un principio para abordar la problemática de la protección de las pinturas murales, pero que se hizo extensivo su uso también al material lapídeo. Para dicho proceso se tomó en cuenta el oxalato de amonio como agente reactivo¹⁵ produciendo

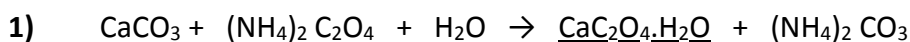
Technology for Cultural Heritage, 7 (1) 1998", en *Journal of the Comitato Nazionale per la Scienza e la Tecnologia dei Beni Culturali* CNR, Pisa-Roma, 1999, pp.15-18.

¹³ Los datos más recientes confirman una ligera reducción de estos valores, debido a un mayor control de la contaminación ambiental en los centros urbanos.

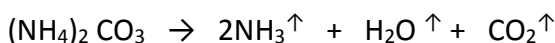
¹⁴ *Op. cit.* MATTEINI M. "Consolidanti e protettivi in uso sui materiali inorganici porosi di interesse artistico es archeologico" en *Actas del Congreso 3. Incontri di Restauro*. Trento 25-27 di febbraio 1999. pag 76

¹⁵ Fue descartado a priori como fuente de ion oxálico, el ácido oxálico, sugerido sin embargo por algunos investigadores para la formación de pátinas artificiales (Doganis Y 1991); ya que éste además de ser un reactivo

una reacción de doble intercambio¹⁶ cuyo producto secundario, el carbonato de amonio [(NH₄)₂ CO₃], no deja residuo ya que se auto-descompone¹⁷.



Carbonato de calcio+oxalato de amonio + agua→ oxalato de calcio monohidrato + carbonato de amonio



carbonato de amonio→amoníaco+ agua +anhídrido carbónico

Dicha reacción es sin embargo parcial y afecta sólo, a la superficie de los cristales del carbonato de calcio en dónde se forma un revestimiento de oxalato de calcio que inhibe además de ulteriores reacciones. El oxalato de amonio por lo tanto, no trasforma el interior de los micro-gránulos de carbonato de calcio, sino sólo su superficie. Después del tratamiento cada microscópico gránulo de la estructura, se recubre de una capa de protección. Se produce una reacción de "pasivación"¹⁸ que no avanza mas allá de un estadio inicial, ya que el propio producto de la transformación es impenetrable. El mismo oxalato que se forma impide la penetración de más reactivo, por lo que se auto-limita la transformación parcial, que resulta ser suficientemente efectiva y moderada. Por lo tanto se trata de un tratamiento eficaz y poco invasivo, características que juegan a favor de los criterios de mínima modificación y mayor eficacia dictados por las teorías de restauración contemporáneas (Ciatti M 2005)¹⁹

muy ácido y por lo tanto de acción disgregante para el sustrato poroso, no permitía la formación controlada de oxalato de calcio resultando ser un tratamiento invasivo en todos los sentidos.

DOGANIS Y., GALANDS A. "Calcium oxalate patina for new white marble infills" en *Le Pietre nell'Architettura: Struttura e Superfici*. En Actas del Congreso *Scienza e Beni Culturali*, Bressanone 25-28 junio 1991. Libreria Progetto Editore, Padova. pp 559-565.

¹⁶ En dichas reacciones se produce un intercambio entre los elementos de dos compuestos.

¹⁷ Como ya se ha explicado en las páginas anteriores, en este mismo capítulo, hablando de este reactivo como agente principal del tratamiento *Ammonio-Bario*.

¹⁸ Efecto similar a lo que sucede en la pasivación de los metales

¹⁹ **CIATTI M.** "Per un'attuale teoria del restauro: alcune riflessioni sul progetto di conservazione" *OPD.Restauro*.n.17. 2005, pp. 71-82

Por lo tanto no tenemos que pensar, en una pátina o film que se crea encima de la superficie, sino en una especie de "cascara" que se forma alrededor de cada uno de los cristales del carbonato de calcio que el oxalato de amonio encuentra y trasforma; confiriendo mayor consistencia y cohesión a la superficie y haciendo de ella una superficie más resistente creando un "escudo" protector frente al ataque ácido; obteniendo, en suma, un material menos susceptible al ataque de los agentes externos. Hay que tener claro por lo tanto, que después del tratamiento no hay una transformación de la masa sino del estado de la superficie, que mantiene además en todo momento la naturaleza mineral de la superficie y las propiedades hidrófilas del sustrato.

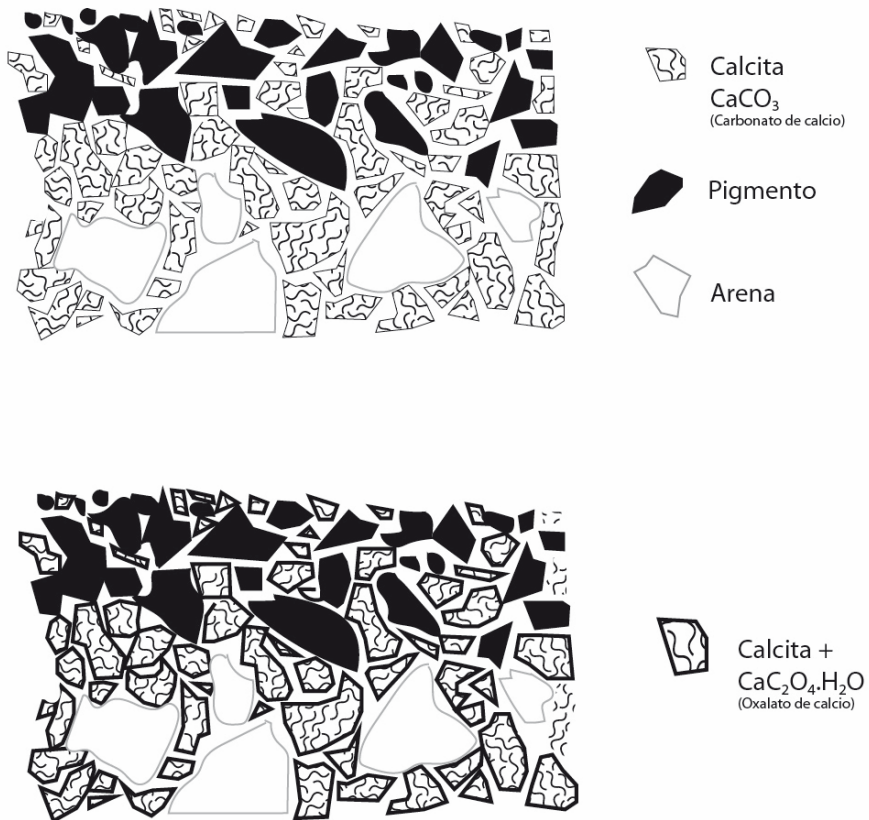


Fig.1 Arriba sustrato pictórico en matriz carbonatada (CaCO_3) sin tratar. Imagen de abajo después del tratamiento de oxalato de amonio, se aprecian los cristales de carbonato de calcio "recubiertos" por transformación superficial de los cristales de calcita en oxalato de calcio.

Cómo ya he explicado, al contrario de lo que sucede con los polímeros sintéticos empleados como productos de protección, el oxalato de amonio no crea un film sobre la superficie, sino un efecto-barrera contra el ataque ácido gracias a la parcial transformación del carbonato de calcio en oxalato de calcio mono-hidrato (*whewellite*). El oxalato de calcio es un material mucho más estable respecto al CaCO_3 (carbonato de calcio) del sustrato, demostrando una resistencia superior a la erosión por lluvias y al ataque ácido de éstas últimas sobre la superficie. La solubilidad del carbonato de calcio está sujeta a descomposición a partir de un pH5, mientras el oxalato de calcio resiste inalterado hasta valores de pH2.

El tratamiento al oxalato de amonio responde por lo tanto, a las actuales exigencias conservativas determinadas por el creciente aumento del peligro de agresión ambiental en el patrimonio histórico-artístico de los centros urbanos. El oxalato de amonio al ser capaz de transformar carbonato de calcio en oxalato de calcio, crea artificialmente las mismas condiciones de protección de las pátinas naturales que han demostrado ser tan resistentes a las agresiones del ambiente. Dicha transformación se confirma en los primeros micrones de la superficie porosa (50 μm aprox), que corresponden en el caso de las pinturas murales a *intonaco* y superficie pictórica (que en el caso de las pinturas a *buon fresco* se trata de la misma superficie).

El proceso de formación artificial de oxalato de calcio permite por lo tanto que se mantenga una porosidad residual adecuada en la superficie del sustrato tratado, además de asegurar una eficaz protección frente las agresiones externas, sin modificar los equilibrios físico-químicos de la superficie. Sin olvidar como ya he subrayado, que respeta en todo momento la cromía de la obra, manteniéndose inalterada con el paso del tiempo. Se trata de una sustancia incolora y su aplicación no produce saturación de los colores como si puede ocurrir en otros tratamientos inorgánicos²⁰.

²⁰Esta es justo una de las controindicaciones que se puede atribuir al uso de silicato de etilo

SIMONE VETTORI. *Metodologie di Restauro delle Pitture Murali. Problemi di consolidamento inerenti la superficie pittorica. Aggiornamento sull'argomento.* Tesi di diploma del curso di restauro di dipinti murali del Opificio delle Pietre Dure e Laboratori di Restauro. Firenze 1995. Consultable en la biblioteca del Opificio delle Pietre Dure.

III. EFECTO SECUNDARIO DEL TRATAMIENTO A OXALATO DE AMONIO: ACCIÓN CONSOLIDANTE Y DESULFATANTE

El tratamiento, según Matteini et al., además de función protectora, confiere características cohesivas al sustrato contribuyendo a la acción consolidante del mismo, sin olvidarnos también de su ventajosa acción desulfatante²¹. Esta última contribuye a subsanar la disgregación producida por sulfatación, confirmando un aumento de la cohesión superficial, fruto de la transformación micro-cristalina producida probablemente, por la formación de puentes de enlaces por parte de cristales de oxalato de calcio (derivados de la transformación del sulfato de calcio) en los espacios inter-granulares que favorecen la formación de un retículo cristalino de re-cohesión de los micro-gránulos desprendidos. . Por lo tanto el tratamiento de protección realizado con oxalato de amonio en presencia de sulfatos de calcio, no sólo favorece la acción desulfatante sino que aumenta la acción consolidante que de por sí ya posee el tratamiento (Matteini *et al.* 2007)²².

El efecto consolidante estará condicionado a varios factores como puede ser por ejemplo el tiempo de contacto²³ o la porosidad del sustrato.

²¹ La acción desulfatante se verificó de manera casual e inesperada en las primeras pruebas de laboratorio realizadas en Laboratorio Científico del OPD sobre varias probetas de *intonaco* envejecido naturalmente (durante 4 años), algunos sin pintar y otros de ellos pintados a fresco con diversos pigmentos. Dichas pruebas fueron realizadas para proponer el método de protección mineral para las pinturas murales en los años 90. Para más detalles consultar

Op. cit MATTEINI M., MOLES A., GIOVANNONI S. 1994 pp. 7-15

²² MARINO A., MATTEINI M., FRATINI F. "Riflessioni critiche e nuove sperimentazioni sui trattamenti protettivi e consolidanti a base di ossalato di calcio artificiale" en Actas del congreso *Il consolidamento degli apparati architettonici e decorativi. Conoscenze, Orientamenti, Esperienze. Scienza e Beni Culturali XXIII*. Bressanone 2007. Edizione Arcadia ricerche. 2007, pág 102

²³ Cuanto mayor sea, mayor será la zona superficial afectada por la transformación. Por ello se aconseja al menos 5 horas de contacto del *impacco* de solución acuosa de oxalato de amonio para una transformación satisfactoria del carbonato cálcico; tiempos más largos de aplicación (hasta 24 horas) se pueden llevar a cabo sobre todo en material pétreo. De todos modos hay que tener en cuenta, como ya he explicado, que una vez creada la "cáscara" en cada una de las partículas superficiales de carbonato cálcico, el propio proceso inhibe la transformación en profundidad de la partícula. Por lo tanto, con tiempos mayores de aplicación, obtenemos mayor superficie transformada pero no mayor grosor de la "cáscara" de oxalato de calcio formada en cada partícula de carbonato de calcio.

Un ejemplo de exposición de 24 horas del *impacco* de oxalato de amonio lo encontramos en el primer caso de aplicación generalizada en una escultura de mármol realizada por los restauradores del sector de material pétreo del OPD con el soporte científico del laboratorio en el año 2000.

MAIRANI A., MATTEINI M., RIZZI M. L'Eterno Padre di Baccio Bandinelli: fondamenti e tecniche del trattamento di protezione ad ossalato di calcio artificiale di una scultura marmorea. OPD, 12. 2000, pp.146-150

Analicemos con detalle la acción desulfatante: ésta se produce a través de una reacción de doble intercambio análoga a la reacción **1)**²⁴ analizada anteriormente . En presencia de sulfatación, el oxalato de amonio contribuye a la acción desulfatante, ya que es capaz de transformar parcialmente el sulfato de calcio en oxalato de calcio insoluble y generar como producto secundario sulfato de amonio soluble²⁵.



sulfato de calcio + oxalato de amonio → oxalato de calcio + sulfato de amonio

Esta reacción se produce más rápidamente respecto a la acción desulfatante obtenida por medio del carbonato de amonio (común desulfatante) y sobre todo hay que tener en cuenta la menor solubilidad del producto final de la reacción (el oxalato de calcio), respecto al carbonato de calcio de neo-formación, que se genera sin embargo por reacción del carbonato de amonio en los tratamientos convencionales desulfatantes realizados con dicho reactivo. Resultado que contribuye a la mayor resistencia y estabilidad de la superficie frente a las agresiones externas; sin olvidar de todos modos que se trata de una transformación parcial de los cristales de sulfato de calcio²⁶.

Por lo tanto el oxalato de amonio transforma el sulfato de calcio en oxalato de calcio, aunque dicha transformación no sea completa pero sí significativa. Este fenómeno disminuye en relación al sulfato cálcico situado en profundidad, ya que la transformación se produce sólo a nivel superficial y se lleva a cabo sólo por contacto directo entre el reactivo (oxalato de amonio) y el sulfato que contiene el ion calcio.

El producto secundario de la reacción como hemos visto es sulfato de amonio, sal soluble que será absorbida por el *impacco* del tratamiento, gracias a la presencia de agua que

²⁴ $\text{CaCO}_3 + (\text{NH}_4)_2 \text{C}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + (\text{NH}_4)_2 \text{CO}_3$

²⁵ *Op. cit.* **MARINO A., MATTEINI M., FRATINI F.** 2007, pág 101.

²⁶ Su acción no es en profundidad, como sí puede llegar a serlo en el tratamiento desulfatante realizado con carbonato de amonio, que consigue solubilizar el yeso completamente con tiempos de aplicación y concentraciones adecuadas de solución. Todo ello tiene que ser valorado a la hora de la elección del agente desulfatante a aplicar según las circunstancias y según el resultado que queremos obtener aprovechando las características y resultados obtenidos con uno u otro agente desulfatante.

logrará disolver el sulfato de amonio y ser eliminado de la superficie por la propia acción absorbente del *impacco*²⁷.

Alrededor del sulfato de calcio transformado, en un proceso análogo a lo que sucede con el carbonato de calcio, se formará una capa fina de protección de oxalato de calcio en la superficie de los cristales del sulfato de calcio haciendo de ellos una sustancia inerte. Consiguiendo, en este proceso de "pasivación", bloquear la actividad del sulfato frenando los efectos de degradación producidos por éste²⁸.

Pero hay que tener en cuenta que este proceso de parcial de desulfatación directo con oxalato de amonio, debe de realizarse en situaciones en las que el sulfato de calcio superficial esté presente dentro del sustrato poroso, y no por encima de éste, sobre la superficie pictórica, ya que la transformación en superficie del sulfato en oxalato conllevaría a la aparición de ligeras veladuras blanquecinas debido a que el oxalato es menos traslúcido respecto al sulfato de calcio. Por lo tanto antes de aplicar el tratamiento del oxalato se tendrá que realizar una escrupulosa limpieza y desulfatación superficial²⁹.

²⁷ La absorción del sulfato de amonio por parte del *impacco* en el tratamiento con oxalato de amonio será completa, ya que se trata de un tratamiento que actúa en los estratos superficiales y por lo tanto la presencia de sulfato de amonio generada de la reacción, se encontrará también en los estratos superficiales. No siendo así en el tratamiento de *Ammonio-Bario*, tratamiento que consigue actuar más en profundidad y por transformación (normalmente) completa de los materiales. Es por ello que el sulfato de amonio generado de la disolución de los cristales de sulfato de calcio en la primera fase del método *Amonio-Bario*, no conseguirá sin embargo ser eliminado completamente sólo con la acción del *impacco* de las operaciones de limpieza-desulfatantes realizadas con carbonato de amonio; y es el motivo por el cual resulta necesario la aplicación de un segundo reactivo: hidróxido de bario, que transforme la sustancia (sulfato de amonio) en un compuesto inerte.

²⁸ **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", en *Proceedings of II International Symposium The oxalate films in the conservation of works of art*. Milan, March 25-27. 1996.editeam s.a.s. Milano 1996, pp.433-436

²⁹ Si esto no fuese posible, debería de intentar eliminarse inmediatamente después de haber retirado el *impacco*, cuando el oxalato de calcio estuviese todavía húmedo.

Ver:

MATTEINI M., NEPOTI M.R. "Controllo analitico dei metodi di desolfatazione per la rimozione del gesso nelle pitture murali e in altri manufatti litici". En *OPD Restauo*, nº 8. Centro Di Ed. Firenze. 1996, pág 69.

En el caso de la presencia de "costra negra" compuestas de yeso que se forman que con frecuencia sobre los monumentos expuestos al intemperie, algunos autores (Marino et al.)²⁹ aconsejan una limpieza a laser que eliminaría el yeso de superficie pero no el interior, acabando con una "pasivación" del yeso en el interior con el tratamiento de oxalato de amonio protegiendo además de este modo el monumento.

Ver:

Op. cit. **MARINO A., MATTEINI M., FRATINI F.** 2007, pág 103

Para una eliminación del sulfato de calcio (previa al tratamiento de oxalato de amonio), presente por encima de la superficie pictórica, puede ser interesante el uso de las resinas intercambiadoras de iones de tipo aniónicas (A.E.R)³⁰. Respecto al uso convencional del carbonato de amonio, las I.E.R (resinas a intercambio iónico tanto aniónicas como catiónicas) actúan sólo por contacto directo. De este modo se puede llevar a cabo, una desulfatación "selectiva", garantizando una eliminación del sulfato de calcio sólo en superficie; ya que podría interesar precisamente no eliminar el sulfato de calcio situado en el interior (cosa que sí haría sin embargo un tratamiento desulfatante realizado con carbonato de amonio). La presencia del sulfato de calcio en el interior puede favorecer, durante el tratamiento con oxalato de amonio, la transformación parcial del sulfato de calcio en oxalato de calcio (reacción **2**)³¹; contribuyendo a la cohesión del sustrato poroso sumándose a la acción consolidante (derivada de la transformación del carbonato de calcio en oxalato de calcio) que de por sí ya se produce en el tratamiento con el oxalato de amonio.

Con la aplicación del tratamiento de solución acuosa de oxalato de amonio en sustratos de matriz carbonática afectados por sulfatación; obtendremos por una parte, la acción protectora deseada y efecto principal del tratamiento, pero también efecto desulfatante³² al que se une una parcial acción consolidante.

El uso combinado de AmOx+I.E.R (oxalato de amonio+resinas intercambiadoras de iones) podría proponerse también como alternativa al tratamiento desulfatante-consolidante *Amonio-Bario*, en aquellas pinturas murales en donde el método "del bario" encuentre limitación de aplicación debido por ejemplo a una fuerte sensibilidad al medio alcalino por parte de los materiales pictóricos a intervenir frente a estas dos sustancias claramente alcalinas³³. La solución saturada de oxalato de amonio, de hecho es neutra (pH7) sin

³⁰ Ver características en páginas anteriores del capítulo 2

³¹ **2**) $\text{Ca SO}_4 + (\text{NH}_4)_2 \text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + (\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$

³² En ciertas circunstancias podría ser también aconsejable realizar primero un tratamiento desulfatante *Ammonio-Bario* seguido del tratamiento de oxalato de amonio, con el fin de obtener una desulfatación completa.

³³ Esta propuesta desulfatante con datos de laboratorio, y pruebas realizadas además sobre mármol y piedra caliza, merecería un estudio en profundidad para ser realmente propuesto como alternativa a otros procesos desulfatantes consolidantes, más aún si se propone como alternativa al método *Ammonio-Bario* en pintura

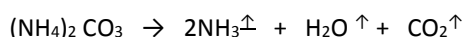
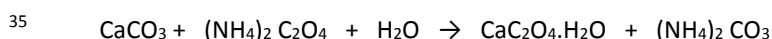
embargo la solución saturada de hidróxido de bario tiene un pH13³⁴. Dichas características podría tenerse en cuenta en su uso en pinturas murales "a secco" realizadas con aglutinantes orgánicos en donde el pH alcalino del hidróxido de bario podría afectar dichas sustancias dependiendo del grado de mineralización de las mismas. De todos modos no podemos olvidar, que tiene que haber una cantidad suficiente de carbonato de calcio en superficie para una acción eficaz del tratamiento y normalmente coincide que las superficies pictóricas que encuentran limitación al método *Ammonio-Bario* son superficies en donde abunda la presencia orgánica y la presencia calcárea es prácticamente nula; pudiendo resultar un tratamiento ineficaz. Por otra parte la superficie pictórica de naturaleza no calcárea, después del tratamiento no sufriría ningún tipo de modificaciones, ya que se trata de un tratamiento completamente "selectivo", y por lo tanto no se verificaría ningún beneficio cohesivo. El pH neutro del oxalato de amonio es una característica que inicialmente podría ser muy importante sobre todo en su aplicación en superficies pictóricas realizadas con aglutinantes orgánicos; pero no hay que olvidar que debido a que la reacción de transformación implica la producción de productos secundarios alcalinos, como el carbonato de amonio (que se descompone en amoníaco, reacción 1)³⁵), éstos sí podrán afectar a pigmentos sensibles en ambiente alcalino como son aquellos a base de cobre (azurita y malaquita) pudiendo provocar su solubilización³⁶. En caso de presencia de este

mural en situaciones de sensibilidad al medio alcalino. Para ello se debería de realizar pruebas *in situ* con soporte científico que verifique los resultados obtenidos.

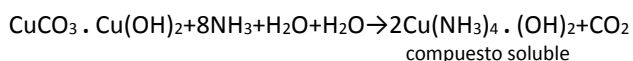
MATTEINI M., MOLES A., LANTERNA G., NEPOTI M.R. "Preliminary monitoring on painted plasters and marble surfaces of a mineral protective treatment based on artificially formed calcium oxalate", en *Proceedings of II International Symposium The oxalate films in the conservation of works of art*. Milan, March 25-27.1996.editeam s.a.s. Milano 1996, pp. 423-440

Op. cit. **MARINO A.,MATTEINI M.,FRATINI F.** 2007.pag 103

³⁴ *Op.cit.* **MATTEINI M.; MOLES A.; LANTERNA G.; NEPOTI M.R.** 1996. pag436.



³⁶ Los pigmentos a base de cobre como son la Azurita y la Malaquita son muy sensible a la acción disolvente del amoníaco. En particular la malaquita la cual sufrirá esta transformación:



tipo de pigmentos el empleo de tratamiento de oxalato de amonio no sería posible. Sin embargo ante presencia de sulfatos si sería aconsejable el uso de resinas a intercambio aniónico, como agente desulfatante, ya que se trata de intercambiadores muy eficaces en el secuestro del ión del azufre, presente en el sulfato cálcico.

Antes del uso generalizado del tratamiento a oxalato de amonio, el equipo de científicos y restauradores del *OPD* realizaron varias pruebas piloto durante la última década del siglo pasado que fueron verificadas a distancia de unos años³⁷ antes de proponer el tratamiento y su metodología de aplicación.

IV. METODOLOGÍA DE APLICACIÓN

La metodología clásica de aplicación; propuesta por el *Laboratorio Scientifico del OPD* y puesta en práctica por el equipo de restauradores de dicha institución; prevé (después de las intervenciones previas de limpieza y desulfatación sobre la superficie pictórica) el uso de la solución saturada de oxalato de amonio al 5%-6% en agua destilada, aplicada a *impacco* de pasta de celulosa (*Arbocel*[®] *BC1000+BC200*) con previa aplicación de papel Japón (n.502)³⁸ a una temperatura ambiente (15-20°C). El restaurador debe de tener además la precaución de usar guantes³⁹ y comprimir la pasta del *impacco* con mucha atención con el anverso de los dedos para asegurar una perfecta adhesión a la superficie teniendo cuidado de no dejar

³⁷ Pruebas realizadas en:

-La fachada del Palazzo Mellini-Fossi via de'Benci. Florencia. Ver:

DANTI C., GIOVANNONI S., LALLI C., LANFRANCHI M.R., MATTEINI M., MOLES A., NEPOTI M.R., *Il restauro della facciata dipinta da Giovanni Stalf su disegno di Francesco Salviati nel Palazzo Mellini Fossi a Firenze, prima parte (con un intervento di E. Schwarzenberg)*, in "OPD Restauro" n.8, 1996, Firenze 1997, pp.133-144.

DANTI C., GIOVANNONI S., LALLI C., LANFRANCHI M.R., MATTEINI M., MOLES A., NEPOTI M.R., *Il restauro della facciata dipinta da Giovanni Stalf su disegno di Francesco Salviati nel Palazzo Mellini Fossi a Firenze, seconda parte*, in "OPD Restauro", 9, 1997, Firenze, 1998, pp.127-135.

-Basamento a "falso marmoleado" ciclo pittorico di Piero della Francesca en la Iglesia de San francesco. Arezzo.

-Campanile del Duomo di Lucca.

-Fachada de un palacete histórico en *via Cavour*. Florencia

³⁸ En intervenciones en esculturas y monumentos marmóreos, y material lapídeo en general el *impacco* se aplica normalmente sin la interposición de papel Japón o similares.

³⁹ La solución de oxalato de amonio como ya dicho, es de pH neutro (7). No hay que confundir con el término usado erróneamente en productos de cosmética y de baño "pH neutro". En realidad se trata de productos que tienen el mismo pH de la piel humana que es de 5,5. Por lo tanto, el uso de guantes por parte del profesional que aplica la solución a *impacco* es precaución a tener en cuenta ya que el pH 7 de la solución de oxalato de amonio afecta a la piel variando su pH cutáneo y dañándola.

burbujas de aire⁴⁰. Dejar actuar durante al menos 5 horas, tiempo aconsejado sobre todo en aplicación en pintura mural. En material lapídeo los tiempos de contacto pueden variar de las 2h hasta 24 horas en algunos casos, aunque no se aconseja tiempos de contacto inferiores a 5 horas por posible falta de efectividad del tratamiento. Bajo condiciones ambientales específicas, propias de las épocas estivales, el *impacco* de la solución de oxalato de amonio puede llegar a secarse demasiado rápido. Para retrasar la evaporación de la solución puede ser necesario en algunos casos, cubrir con un film de polietileno para asegurar la presencia de humedad durante más tiempo. Para impedir que se desprenda dicho film, puede resultar útil su fijación a la pasta de celulosa del *impacco* mediante carbosilmetilcelulosa (Lanfranchi M.R *et al* 2000)⁴¹. Se aconseja retirar el *impacco* cuando éste, esté todavía húmedo para facilitar la labor de separación de la superficie pictórica. Si se retirase cuando el *impacco* está seco, a pesar de que el oxalato de amonio no es tóxico, el restaurador deberá tener la precaución de llevar mascarilla para no inhalar partículas secas.

A las 24 /48 horas de haber retirado el *impacco* las zonas tratadas tienen que ser aclarados a conciencia con agua destilada.

El tratamiento puede repetirse si fuese necesario. Precisamente gracias a esta característica fue propuesta una variante a la metodología clásica de aplicación en una intervención realizada en el parámetro marmóreo del portal de *Santa Maria delle Grazie* en Milano. En tal ocasión ante la necesidad de repetir la aplicación; en lugar de realizar un nuevo *impacco* se propuso una “re-alimentación” del suportante (*Arbocel*® *BC1000+BC200*) impregnando la

⁴⁰ Precauciones que hay que tener también en la aplicación del *impacco* de hidróxido de Bario como ya he explicado en el apartado dedicado a este agente reactivo. En el caso de falta de contacto entre la pasta del *impacco* y la superficie la transformación del carbonato de calcio en oxalato de calcio no se verificaría ya que el oxalato de amonio transforma el carbonato de calcio por contacto directo.

⁴¹ **BANDINI F., DANTI C., LANFRANCHI MR., MATTEINI M., RIZZI M., RUSCHI P., SENSERINI U.** “Il graffito quattrocentesco della facciata del Palazzo Gerini-Barbolani di Montauto in Firenze e il suo Restauro” .OPD restauro.nº 13.Centro Di.Firenze 2001.pp 79-80

MATTEINI M., DI FRANCESCO C., RAGOZZINO M., FERRIANI B., REALINI M., CONTI C.,MAZZEO R., JOSEPH E., PRATI S. “Esperienze innovative e conferme nei trattamenti a base di ossalati solubili su superfici lapidee e leghe metalliche:intervento e monitoraggio nel cantiere del portale di santa maria delle grazie a milano” en Actas del congreso *Il consolidamento degli apparati architettonici e decorativi. Conoscenze, Orientamenti, Esperienze*. Bressanone 2007. Edizione Arcadia ricerche. 2007, pág 252

pasta de celulosa del primer *impacco* con la solución de oxalato de amonio. En este caso la segunda solución era ligeramente más diluida (Matteini M *et al.* 2007)⁴².

En dicha intervención, después de la aplicación del *impacco* de oxalato de amonio diluido al 4% en agua destilada por un tiempo de contacto de 9 horas, se aplicó de nuevo la solución (pasadas 8 horas de la primera aplicación); a través de un proceso de “re-alimentación” del suportante (cómo así lo denominan los propios autores de la intervención), para ello embebieron el mismo *impacco* anterior, que no había sido retirado, dejándolo actuar 24 horas más.

Como variante a esta propuesta, se probó otra modalidad, que consistió esta vez, en realizar un primer *impacco* de solo agua al que pasado una hora, se procedía a la “re-alimentación” del *impacco* aplicando la solución de oxalato amonio hasta total absorción de la misma aplicada con la ayuda de un pincel. La aplicación de la solución de oxalato de amonio se repitió pasadas 8 y 24 horas. Con dicho proceso se pretendía que la solución de oxalato de amonio se “auto-diluyese” lentamente en el agua con el que se había impregnado previamente el *impacco* desde la superficie hasta las regiones internas del sustrato poroso, con la finalidad de obtener una transformación más gradual y en profundidad del carbonato de calcio en oxalato de calcio⁴³. Ya que, como se ha subrayado en las características generales del tratamiento, los poros del sustrato se cubren de cristales de oxalato de calcio (que recubren los cristales de carbonato de calcio) y éstos impiden una transformación hacia las regiones más internas del sustrato cálcico en los tiempos clásicos del *impacco*, de este modo se pretendía ralentizar el proceso de transformación con el fin de alcanzar estratos más profundos (Matteini *et al.* 1994)⁴⁴.

Por último, otro de los puntos a tener en cuenta en la aplicación del tratamiento de oxalato de amonio, es que, en el caso de realizar pruebas o zonas de tratamiento parciales, hay que tener la precaución de delimitar la zona en todo su perímetro con una franja a base de pasta

⁴² *Op.cit.* MATTEINI M., DI FRANCESCO C., RAGOZZINO M., FERRIANI B., REALINI M., CONTI C., MAZZEO R., JOSEPH E., PRATI S. 2007, pp 251-252

⁴³ *Op. cit.* MATTEINI M., DI FRANCESCO C., RAGOZZINO M., FERRIANI B., REALINI M., CONTI C., MAZZEO R., JOSEPH E., PRATI S. 2007, pág 252

⁴⁴ *Op. cit.* MATTEINI M., MOLES A., LANTERNA G., NEPOTI M.R. 1994.pág13

de celulosa (*Arbocel*[®] BC1000+BC200), de un ancho que puede variar de los 2 a los 5 centímetros según los casos. La finalidad de esta franja perimetral es la de limitar el efecto de alones que se pueden verificar en tratamientos delimitados⁴⁵. Esta zona de pasta de celulosa neutra perimetral, como he explicado ya en el capítulo dedicado al método del *Ammonio-Bario*, se le conoce comúnmente, entre los restauradores *OPD*, como "*bacchino*"⁴⁶, porque al contornear la zona delimitada recuerda la forma de un "gusano".

V. VENTAJAS, LÍMITES Y CRÍTICAS

Se ha podido demostrar que la presencia de sales solubles, como el sulfato de calcio, en el *intonaco* pictórico no es un impedimento al tratamiento porque este actúa además como desulfatante. Además, su presencia resulta ser beneficiosa en el resultado del tratamiento, debido a la acción de cohesión producida por el oxalato de amonio que encuentra una fuente de calcio en el sulfato (CaSO_4) que se suma a la principal de protección, como ya he dicho en líneas anteriores. La acción desulfatante, como ya reiterado, se produce por contacto directo entre el sulfato de calcio y el oxalato de amonio. En el caso de que se empleé carbonato de amonio como agente desulfatante, dicha acción podría verse inhibida, o quizá sería más correcto decir, "sustituida", por la acción del carbonato de amonio en fase de limpieza⁴⁷, que como ya sabemos solubiliza el sulfato de calcio transformándolo en sulfato de amonio; de este modo se eliminaría ion calcio proveniente del sulfato, indispensable para la reacción con el oxalato de amonio y la acción cohesiva derivada del sulfato de calcio, no se produciría porque ya estaría transformado en sulfato de amonio. En este caso la aplicación de la solución de oxalato de amonio cumpliría las funciones sólo de protección y no de desulfatante (función que habría ya desempeñado el carbonato de amonio en fase de limpieza); sin producirse la acción cohesiva que se produce de la reacción directa del sulfato de calcio con el oxalato de amonio. Pero en cualquier caso, el tratamiento cumpliría las funciones de protección como pasivante, por lo que al carbonato cálcico del sustrato se refiere. Hay que valorar en cada circunstancia qué agente desulfatante puede ser interesante emplear en cada caso según los resultados que se deban obtener y características,

⁴⁵ En el tratamiento con hidróxido de Bario como ya hemos visto, requiere también de la delimitación perimetral de una franja de pasta neutra (pasta de celulosa y agua destilada)

⁴⁶ Así lo llamaba Dino Dini.

⁴⁷ *Op. cit.* VETTORI S. 1995, pág 30

ya sea del sustrato, como de los reactivos empleados en el tratamiento para la obtención de oxalato de calcio artificial. Es importante insistir que, cualquier presencia de sulfato de calcio sobre la superficie, sino fuese previamente eliminado, podría comportar la aparición de veladuras blanquecinas como ya he explicado anteriormente. Por lo tanto la desulfatación en superficie siempre será aconsejable realizarla como operación previa al tratamiento de oxalato de amonio para evitar estos inconvenientes.

En cuanto a la acción parcial y superficial del efecto desulfatante por tratamiento directo de AmOx, habría que estudiar realmente cuál es la durabilidad en el tiempo del escudo protector de oxalato de calcio artificial fruto de la transformación superficial del sulfato de calcio y por lo tanto durante cuánto tiempo el sulfato de calcio permanece como sustancia inerte en el sustrato poroso y no vuelve a convertirse en una sustancia contaminante y dañina para el sistema. En cualquier caso la hidrofilia y la permeabilidad a los líquidos respetada con dicho tratamiento, haría que los sulfatos migrasen a la superficie y cristalizaran en la superficie pudiendo detectar a tiempo que el fenómeno de la sulfatación se ha reactivado y actuar en consecuencia para frenarlo. De momento las verificaciones de los tratamientos realizados en los años 90 del siglo pasado y los primeros años de este siglo demuestran todavía óptimos resultados de eficacia y durabilidad en el tiempo...pero hasta cuándo? De todos modos, como en cualquier intervención de restauración, es importante hacer hincapié, en que se realice una campaña diagnóstica post-intervención, prevista dentro de un proyecto de restauración rigurosamente programada a priori, con un seguimiento de control y mantenimiento que haga posible la detección a tiempo de la pérdida de la eficacia del tratamiento (así como la aparición de nuevos fenómenos de deterioro). En tal caso, podría proponerse repetir el tratamiento, ya que éste, como por otra parte también el método *Ammonio-Bario*, son tratamientos que pueden volverse a realizar a lo largo del tiempo sin inconveniente, respetan el carácter mineral y las características físico-químicas del sustrato en todo momento.

Otras de las ventajas que presenta el tratamiento de oxalato de amonio es que no está sujeto a interferencias con los nitratos como sí sucede sin embargo con el tratamiento del hidróxido de bario, en donde se forma nitrato de bario parcialmente soluble afectando en la

eficacia del tratamiento *Ammonio-Bario*⁴⁸. Sin embargo, en presencia de nitratos, éstos reaccionan con el oxalato de amonio, generando nitrato de amonio, una sal muy soluble y por lo tanto con una tendencia escasa a cristalizar por debajo de la superficie pictórica. Realizando *impacchi* absorbentes se pueden eliminar fácilmente, cosa sin embargo que no sucede con los nitratos de bario por ser parcialmente soluble.

Una de las limitaciones principales es que el tratamiento es eficaz sólo sobre materiales de naturaleza carbonática (*intonaco*, calcita, dolomita) y por el contrario no se obtienen resultados en aquellos de naturaleza puramente silicática. Debido a la presencia necesaria de calcio en superficie para un resultado eficaz, la transformación podría encontrar inconvenientes en aquellas pinturas realizadas sobre *intonaco* pero elaboradas completamente a témpera (i.e pinturas al temple, con aglutinante orgánico). En estos casos el carbonato de calcio estaría presente en superficie, pero en cantidad inferior respecto a la pintura "a *affresco*" a "alla *calce*" o "bianco di *calce*". Pero hay que valorar cada situación, como ya he dicho el pH neutro de la solución podría ser una ventaja sin embargo a la hora de realizar el tratamiento en estas superficies que se demuestran muy sensibles al ambiente alcalino, y por lo tanto no descartarlo a priori.

A pesar de ello el tratamiento con oxalato de amonio no es compatible seguramente, en presencia de pigmentos a base de cobre, como pueden ser la azurita, la malaquita el verdigris (o cardenillo), ya que estos se verían atacados, por los productos secundarios de la reacción (carbonato de amonio) formando complejos amoniacales de cobre solubles⁴⁹ como ya he señalado.

⁴⁸ Después del tratamiento desulfatante-consolidante *Ammonio-Bario*, se elimina el sulfato de calcio por una parte, pero se forma nitrato de bario en mayor o menor cantidad (inversamente proporcional a la cantidad de carbonato de bario) según sea la presencia de nitratos en origen. Esta sustancia parcialmente soluble queda en el sistema poroso como sal contaminante, obteniendo además un resultado ineficaz del tratamiento, al tratarse de una sustancia inerte y no consolidante.

⁴⁹ La compatibilidad de los pigmentos y la técnica pictórica mural (*affresco* y témpera al huevo) al tratamiento del oxalato de amonio fueron estudiadas en pruebas de laboratorio realizadas en el ICVBC- CNR. Istituto per la Conservazione e Valorizzazione dei Beni Culturali del Centro Nazionale di Ricerca; sobre un modelo-probeta realizado por el restaurador Sabino Giovannoni. Ver:

MATTEINI M., TIANO P., BRACCI S., SERRÃO S. Studio dell'efficacia e della compatibilità di un trattamento protettivo a base di ossalato d'ammonio su *affresco*" en *Sulle Pitture Murali. Riflessioni, Conoscenze, Interventi*. Actas del congreso *Scienza e Beni Culturali XXI*. 12-15 de julio 2005 Bressanone. Edizioni Arcadia Ricerche. 2005, pp.188-195

En cuanto a la efectividad en presencia de sustancias orgánicas, en la restauración del año 2001 del esgrafiado del siglo XV que cubría la fachada del *Palazzo Gerini-Barbolani di Montauto* en *via de' Ginori* en pleno centro de Florencia, como tratamiento general se empleó el tratamiento a oxalato de amonio como protección ante los agentes externos. Sin embargo, en algunas zonas limitadas se decidió aplicar la solución de hidróxido de bario como agente de protección en lugar de oxalato de amonio, ya que en estas zonas pintadas a "affresco" se había realizado mucho retoque pictórico con aglutinante orgánico (caseinato de amonio al 5%). En este caso lo que se pretendía proteger, además de la superficie pictórica original, era el retoque pictórico. Y precisamente debido a la presencia de estas extensas áreas de retoque, la acción del oxalato de amonio podría haber resultado poco efectiva. En este caso la poca presencia de calcio en superficie se valoró como insuficiente para la transformación del carbonato de calcio en oxalato (Lanfranchi M.R , Bandini F.*et at.* 2001)⁵⁰.



Fig. 2 Esgrafiado del siglo XV que cubre la fachada del Palazzo Gerini-Barbolani di Montauto en via de' Ginori en pleno centro de Florencia. Foto realizada en agosto 2015

Es importante recordar que uno de los inconvenientes que podría tener este tratamiento, al igual que otros métodos por difusión a *impacco*, es que hay que tener en cuenta el aporte de agua que se introduce en el sistema poroso, este hecho podría resultar un límite, y valóralo según los casos, ya que podría resultar un factor dañino para la obra.

⁵⁰ *Op cit* BANDINI F., DANTI C., LANFRANCHI MR., MATTEINI M., RIZZI M., RUSCHI P., SENSERINI U. 2000, pág 82

Otra de las limitaciones que nos podemos encontrar es que para obtener un buen resultado de la transformación parcial del carbonato de calcio en oxalato, las condiciones ambientales idóneas para la aplicación del *impacco* de solución de oxalato de amonio debería ser bajo temperaturas de entre 15°C -21°C. La temperatura mínima de aplicación en casos extremos no debería ser inferior a 5 °C, por debajo estas condiciones el efecto obtenido podría no ser satisfactorio. Hay que evitar en cualquier caso situaciones de temperaturas extremas, sobre todo los meses de verano, en dónde además se produciría una rápida evaporación del *impacco*.

La limitación, por las que el tratamiento al oxalato de amonio ha recibido mayores críticas, (como por otra parte reciben todos los tratamientos inorgánicos basados en reacciones químicas) es la de la irreversibilidad. En el caso del tratamiento de oxalato de amonio, como por otra parte sucede con el tratamiento de hidróxido de bario, la materia se transforma en un proceso irreversible, pero las condiciones químico-físicas del sustrato se respetan, sin olvidar que la durabilidad y eficacia del tratamiento están garantizadas.

Existe efectivamente una modificación de la materia; en concreto de la superficie de la materia; pero no una modificación de las condiciones físico-químicas del sustrato, ni de la naturaleza mineral, que viene respetada en todo momento. Por lo tanto en el resultado final del tratamiento se produce una mínima modificación con una máxima eficacia (conceptos revisados anteriormente).

Por lo que respecta al concepto de la reversibilidad en las intervenciones de consolidación y protección hay ya mucho escrito pero me gustaría hacer algunas reflexiones que son extensivas a todos los procesos de intervenciones consolidantes y de protección de sustratos porosos inorgánicos de interés histórico-artístico y que también he abordado en el método *Ammonio-Bario*. Hay que distinguir entre materiales reversibles y la reversibilidad efectiva de un producto una vez aplicado. Como ya sabemos en el caso de una superficie porosa es imposible obtener la reversibilidad completa de un producto por muy reversible que sea.

Los tratamientos consolidantes así como los de protección, pueden ser realizados a través de procesos químicos o físicos.

En el caso de los procesos químicos, éstos se activan por agentes en grado de generar una reacción química y son procesos completamente irreversibles; ya sea en aquellos que se añade materia, respecto a la que se debe consolidar⁵¹; como en aquellos casos, como es el caso del tratamiento de oxalato de amonio, en el que se trasforma la materia del sustrato (concretamente el estado de superficie).

Sin embargo en el caso de procesos físicos se emplean productos reversibles. Aunque como ya he dicho reiteradas veces, tendríamos que cuestionarnos si realmente un tratamiento realizado a través de un proceso físico con un producto reversible, pueda ser considerado realmente tratamiento reversible. Las resinas acrílicas de por sí son productos reversibles con la ayuda de un disolvente, pero a efectos prácticos la experiencia y las propias pruebas de laboratorio, nos confirman que los tratamientos de consolidación realizados con resinas acrílicas en superficies porosas no pueden considerarse totalmente reversibles⁵². A pesar que, seguramente un tratamiento con resina acrílica mantiene un cierto grado de reversibilidad respecto al irreversible tratamiento al oxalato de amonio, o al mismo *Ammonio-Bario*.

Añadir además, en defensa a la irreversibilidad de los procesos químicos que se realizan en las intervenciones de consolidación y protección, que éstos actúan sobre la estructura de la materia a través de procesos que aunque sean irreversibles respetan la naturaleza mineral de la materia y garantizan su protección y/o cohesión, sin dañar en ningún modo su aspecto final.

Hay que tener en cuenta, que cualquier tratamiento, aunque no sea reversible, tiene que permitir la aplicación de otros tratamientos en fase de intervención así como permitir posibles futuros tratamientos. Esta condición sí la cumplen los tratamientos con consolidantes y protectivos inorgánicos frecuentemente usados por la *scuola fiorentina*, y en específico el tratamiento a oxalato de amonio objeto de estudio.

⁵¹ sulfato de bario, carbonato de bario y carbonato de calcio en el tratamiento *Ammonio-Bario*

⁵² La acción del disolvente no puede ser efectiva totalmente debido a la dificultad de llegar efectivamente a todas las zonas impregnadas por la resina acrílica, al igual que una vez disuelta tampoco podemos asegurar su total extracción.

VI. CONCLUSIONES

En conclusión se puede afirmar, que sucesivamente a la aplicación del oxalato de amonio en un sustrato de matriz calcárea, como puede ser un *intonaco* pictórico, el oxalato de calcio de neo-formación resultante es compatible con la naturaleza del *intonaco* y sobre todo respeta la hidrofilia del sustrato poroso.

La superficie pictórica resulta, después del tratamiento, estable y resistente a las agresiones externas. Principalmente se demuestra muy resistente a la acción de erosión propia de las lluvias ácidas, gracias al escudo de protección que se forma alrededor de los micro-gránulos de carbonato de calcio superficial del sustrato poroso.

El tratamiento de AmOx puede proponerse además, combinado al uso de resinas de intercambio aniónico (A.E.R) si fuese necesario, como óptimo método desulfatante de pH “neutro” haciendo del sulfato de calcio una sustancia inerte (pasivación). El tratamiento combinado de las A.E.R + oxalato de amonio, ofrece al restaurador una alternativa válida en aquellas ocasiones en las que la materia, objeto de restauración, se demuestra sensible al medio alcalino al que viene expuesta por ejemplo en el método *Ammonio-Bario* (debido al poder alcalino de sus dos reactivos principales : carbonato de amonio + hidróxido de bario)

En cualquier caso la validez del oxalato de calcio de neo-formación como protector de las superficies porosas de interés histórico-artístico, está demostrada por la durabilidad y eficacia de los varios tratamientos realizados durante estos casi 25 años que además han sido confirmados por la pruebas analíticas realizadas ya sea *in situ* como en laboratorio.

En suma, este tratamiento lo podemos definir como desulfatante, parcialmente consolidante, pero principalmente un óptimo tratamiento de protección para las pinturas murales, en específico aquellas pintadas a “*affresco*” y a “*bianco di calce*” (“*mezzo fresco*” o completamente “*alla calce*”), encontrando también posibilidad de uso en pinturas “*a secco*” realizadas con la ayuda de aglutinantes orgánicos, siempre y cuando haya presencia suficiente de carbonato de calcio (fuente de ión calcio) en superficie; indispensable para la transformación en oxalato de calcio, gracias a la aplicación de oxalato de amonio (fuente de ión oxálico).

CAPITULO 3: DEL INORGÁNICO MINERAL AL INORGÁNICO DE SINTESIS: DEL "AGUA DE CAL" A LAS NANOPARTÍCULAS DE HIDRÓXIDO DE CALCIO

I. DEL BARIO A LA NANOCAL. Introducción

II. LA CAL. Característica. La cal en el arte y en la restauración.

III. LA DISPERSIÓN ALCOHÓLICA: DEL "MICRO" AL "NANO". Alcohol Isopropílico, medio dispersante. La Nanotecnología aplicada a la restauración: Síntesis de Nanopartículas de Cal. Estrategias de Síntesis.

IV. PRIMERAS EXPERIMENTACIONES EN PINTURA MURAL EN ITALIA.

V. OTRAS NANOPARTÍCULAS. ÚLTIMAS ACTUALIZACIONES

“*Studia la scienza e poi seguita la pratica nata da essa scienza*”
(Leonardo da Vinci)

I. DEL BARIO A LA NANO CAL. Introducción

La lección que nos deja el método *Ferroni-Dini*, además de garantizar un claro ejemplo de la nueva filosofía de la restauración que está directamente unida en la ciencia aplicada a esta disciplina, ha abierto el camino hacia el desarrollo de algunos métodos innovadores de intervención en el campo de la restauración por parte del *Consorzio per lo Sviluppo dei Sistemi a Grande Interfase CSGI*¹ del departamento de Química de la *Università di Firenze*. Consorcio fundado en 1993 por el catedrático Enzo Ferroni y por su, en aquel entonces, alumno Piero Baglioni. Precisamente fue desde esos mismos laboratorios de *via Gino Capponi*², en dónde se “ingenió” el método *Ferroni-Dini*, también conocido como método *Ammonio-Bario*, bajo la dirección del “*Proff. Enzo Ferroni*”. Químico considerado desde entonces pionero, precursor y promotor de la “química aplicada a la restauración” y “padre de la química inorgánica aplicada a la pintura mural”. Así mismo, el departamento de *Química della Università di Firenze*, está considerado referente de investigación científica en la puesta a punto de materiales empleados en restauración del patrimonio cultural³.

¹ Centro Nacional de investigación de química de las superficies y de los coloides, con sede central en Florencia en el departamento de Química de la *Università di Firenze*, cuyo primer presidente fue Enzo Ferroni (1921-2007) que ocupó dicho cargo desde 1993 hasta el año 2006, actualmente lo dirige Piero Baglioni. En marzo del 2015 *CSGI* ha creado el portal “*CSGI-Solutions for Conservation Culture*” con la venta directa de sus productos y asistencia e información directa on-line.

² Actualmente los locales “históricos” de la calle Gino Capponi nº9 han trasladado su sede a Sesto Fiorentino municipio ubicado en la periferia de Florencia. El departamento de Química de la *Università di Firenze* lo dirige actualmente el químico Luigi Dei. Rector de dicha Universidad.

³ Posteriormente figuras como los químicos Arcangelo Moles o Mauro Matteini, directores en su día del *Laboratorio Scientifico del Opificio delle Pietre Dure*, serán también figuras referentes de la ciencia aplicada a la restauración; y el laboratorio científico de dicho instituto, centro referente de análisis e investigación no sólo en Italia sino más allá de sus fronteras. Actualmente el *Laboratorio Scientifico del Opificio delle Pietre Dure* sigue haciendo honor a su prestigio adquirido durante años, gracias también a sus directores de los últimos años Carlo Lalli y Giancarlo Lanterna y y todo el equipo que les acompaña.

En su propia historia, el uso de materiales inorgánicos como consolidantes, caracteriza a la *scuola fiorentina* de la restauración. Como ya he explicado en el capítulo anterior, desde hace casi cincuenta años existe un uso difundido del método *Ammonio-Bario* como método desulfatante y consolidante mineral de los litotipos artificiales en matriz carbonatada, obteniendo magníficos resultados que perduran aún hoy en día. Dicha acción consolidante y pero sobre todo de protección, ha sido conseguida también, en algunos casos particulares, a través del uso del oxalato de amonio ((NH₄)₂C₂O₄) propuesto en los años 90'.

Los casi cincuenta años transcurridos desde la primera aplicación del método *Ammonio-Bario*, no sólo son una prueba de la durabilidad y eficacia del efecto consolidante, sino también la prueba de no provocar efectos colaterales⁴, pudiendo de este modo, garantizarse el éxito de dichos tratamientos.

Por lo tanto, podríamos decir que las metodologías inorgánicas, parten de una tradición madurada a partir del éxito del método *Ammonio-Bario*. Dicho método introdujo además en los años 70', la idea que en ciertas circunstancias la compatibilidad químico-física del material de restauración puede ser más importante que la reversibilidad. En esta línea de compatibilidad químico-física, los investigadores del *CSGI* desarrollaron un proyecto de investigación destinado a encontrar un material completamente compatible, aún más que el

⁴ Desgraciadamente no ha sido así en algunos de los tratamientos realizados con resinas sintéticas que empezaron a aplicarse ya en los años 70, debido a su "garantizada reversibilidad"; y que durante estos años han venido aplicándose pudiendo producir, a largo plazo, nefastas consecuencias sino existe un riguroso control termo-higrométrico, cosa que en pintura mural es inviable en la mayoría de los casos. Precisamente el grupo del *CSGI* se ha encontrado recientemente, en su proyecto de colaboración en la restauración de las pinturas mejicanas del área maya de Yucatán, ante complicadas situaciones en donde las técnicas europeas trasladadas a esta zona se han revelado perjudiciales. Los efectos que se podrían verificar a largo plazo en Europa (en pinturas donde se han aplicado dichas resinas de forma extensiva como consolidante o a modo de "capa de protección"); se han manifestado en poco tiempo en dichas pinturas en un proceso acelerado debido a las condiciones extremas de temperatura y humedad típicos del área sub-tropical. Siendo una muestra de "información de avance", de lo que podría pasar a largo plazo en algunas de las pinturas europeas en donde se han aplicado dichas resinas saturando la superficie y anulando la porosidad del sustrato; y que en el área Maya sin embargo se ha verificado en pocos años.

Ver:

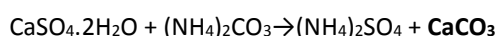
GIORGI R., CHELAZZI D., BAGLIONI P. "Nanocalce per il consolidamento di pitture murali maya in area sub-tropicale: un esempio di internazionalizzazione del know-how del CSGI" in *Il Consolidamento degli apparati architettonici e decorativi. Conoscenze, Orientamenti, Esperienze*. En Actas del congreso *Scienza e Beni Culturali XXIII* di Bressanone 10-13 luglio 2007. Edizioni Arcadia Ricerche. 559-566 pp

propio hidróxido de bario⁵ (Ba(OH)₂): el hidróxido de Calcio (Ca(OH)₂), el mismo aglutinante que usaron los artistas para la realización de sus obras en las paredes.

Los investigadores del *CSGI* basaron sus ideas en desarrollar productos consolidantes de completa compatibilidad para poder utilizar como preconsolidante en pintura mural de matriz carbonática, cuyo componente principal es el carbonato de calcio (CaCO₃); constituyente principal de los morteros (*intonaci*) de base carbonatada (cal+arena) y de algunas superficies pictóricas de técnicas murales tradicionales, que emplean el hidróxido de calcio como aglutinante principal ("*affresco*", "*mezzo fresco*" "*alla calce*"). Por lo tanto en base a este concepto, el hidróxido de calcio (Ca(OH)₂) era el material idóneo.

Los químicos florentinos del *CSGI* para superar las problemáticas y los límites que el método del *Ammonio-Bario* (o *Ferroni-Dini*) podía presentar ante una fuerte situación de pulverulencia o levantamientos de superficie pictórica; en donde se requiere inevitablemente una pre-consolidación como operación previa; han estudiado una alternativa a los materiales empleados hasta entonces. Dichos materiales no siempre cumplen características idóneas de plena compatibilidad con la materia original, o una eficacia suficiente frente a los agentes empleados en las operaciones de limpieza. En otros casos, materiales como el "agua de cal"⁶, que son empleados en la práctica común como

⁵ Querría destacar en favor de la compatibilidad del método *Ammonio-Bario*, que como bien aclaraba en el capítulo anterior y me enfatizaba Carlo Lalli, algunos estudios atribuyen la importancia de la acción consolidante del método *Ammonio-Bario*, no sólo a la formación final de carbonato y sulfato de bario, sino también al calcio de neo-formación resultante ya en la primera parte del método, en el tratamiento con carbonato de amonio de la superficie sulfatada. Por lo tanto habría que enfatizar la importancia en dicho proceso de la formación de carbonato de calcio, el mismo material del sustrato, y de su contribución al efecto consolidante. Carlo Lalli en sus pacientes aclaraciones a mis dudas, destacaba este concepto fundamental, muchas veces pasado por alto, analizando las reacciones químicas que se producen en el método combinado de *Ammonio-Bario*. El primer paso, se ha concebido siempre como parte del método con fin desulfatante ya que consigue solubilizar el yeso; pasando por alto sin embargo, la importancia de la acción consolidante debido a la formación de calcio de neoformación. Por lo tanto aplicando carbonato de amonio ((NH₄)₂CO₃) en presencia de sulfato de calcio bi-hidrato (CaSO₄·2H₂O), no sólo se forma el soluble sulfato de amonio (NH₄)₂SO₄, sino también carbonato de calcio (CaCO₃) que contribuye al efecto consolidante del método:



⁶ El *acqua di calce* es una solución saturada que por definición se trata de un sistema homogéneo (líquido transparente) donde no existen dos fases diferentes (como en las dispersiones), sino solo la fase líquida. Los tratamientos tradicionales de lechadas de cal y agua de cal se llevan realizando desde la antigüedad. Se trata de un líquido transparente que se obtiene por un proceso (que dura varias semanas) de mezcla, reposo, sedimentación y decantado de las partículas de hidróxido de calcio en disolución saturada ((0,16%gr/litro a 20°C).), que derivan del *grassello* introducido en agua destilada. Ejemplo de método de preparación:

pre-consolidantes, presentan una compatibilidad total. Sin embargo, para conseguir el efecto consolidante requerido, es necesaria una gran cantidad de agua⁷, hecho que, en pintura mural tratándose de matrices porosas, puede favorecer el colapso de los poros (y con ello la superficie pictórica) debido a los ciclos hielo-deshielo del agua, al crecimiento de microorganismos, pero sobre todo, al transporte de sales en disolución, las cuales precipitan tras la evaporación del agua, favoreciendo la formación de eflorescencias. Como expondré más adelante, la baja solubilidad en agua del hidróxido de calcio, y su poca estabilidad en dispersión acuosa, disolvente empleado desde la antigüedad, limitaba el uso del "agua de cal" como consolidante en pintura mural, teniéndolo que descartar con frecuencia en la práctica.

A pesar de ello, los tratamientos al "agua de cal" se han practicado durante años precisamente por el convencimiento de su compatibilidad con la pintura mural al fresco, pero debido a la posibilidad de aparición de efectos colaterales y a resultados a veces no del todo satisfactorios, han desestimado en muchos casos su uso, a pesar de sus características idóneas acerca de su compatibilidad. Es por ello, que en los últimos años se han

En un recipiente de gran capacidad (bidones azules de 150 litros con cierre hermético) se introduce el *grassello* (10kilogramos aproximadamente) y se añade agua hasta llenar el recipiente. Se mezcla y se añade un mínimo porcentaje de amoníaco (1/2 litro); el amoníaco contribuye a aumentar la capacidad del agua para solubilizar el *grassello*. Se cierra el recipiente y se deja reposar 3 semanas, durante estas tres semanas se tiene que mezclar cada día. Por último se deja reposar una semana más sin mezclar, con el fin de que se separe el soluto (*grassello*) que no admite la solución por haber llegado a su punto de saturación, y por lo tanto quede sedimentado en el fondo del recipiente. Pasado este tiempo, la solución saturada que se presenta como líquido transparente, se tiene que decantar y extraer con cuidado. Resulta muy útil realizar esta operación mediante aspiración a través de un tubo de plástico. Es importante descartar, ya sea la solución de la parte superior del recipiente en donde se ha formado una "telilla" de CaCO₃ (*velo di cristalli di calcio*); como el sedimento de *grassello* que se haya podido quedar en el fondo. La solución tiene que ser límpida y transparente, si fuese necesario ante la presencia de partículas se podría filtrar con la ayuda de un cedazo. Esta última operación es también recomendable en el caso que la solución se haya almacenado durante mucho tiempo y por lo tanto antes de su uso se debería filtrar. En cuanto a la cantidad de "agua de cal" que se decante en las jarras individuales para cada restaurador para su uso en la obra de restauración; se tendrá la precaución a su vez de inclinar el líquido para descartar de nuevo la "telilla" que tiende a formarse en superficie por contacto con el CO₂ ambiental.

⁷ En una media hecha por los restauradores, en base a la experiencia, se aplicaría una cantidad equivalente a 25 litros/m² de solución de la que solo en 16% sería hidróxido de calcio el resto agua que se aplica a la pared impregnando los poros del sustrato carbonatico. Los autores Brajer y Kalsbeek, en el que se considera primer estudio científico publicado realizado sobre el "agua de cal" y su aplicación; calcularon en dos casos reales sometidos a estudio, el uso de 26,7 litros/ m² y 30,1litros / m² de solución de "agua de cal" respectivamente.

Ver:

BRAJER I., KALSBECK N. "Limewater absorption and calcite crystal formation on a limewater-impregnated secco wall painting"- Studies in Conservation 44 (1999) 145-156-pp.

experimentado dispersiones estables de hidróxido de calcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) con resultados satisfactorios, que tienen su origen precisamente en la mejoría de las prestaciones del "agua de cal" y los tratamientos tradicionales realizados con soluciones de hidróxido de calcio. De este modo, dichas dispersiones estables se usarán como sustancias idóneas pre-consolidantes y junto al tratamiento *Ammonio-Bario*; el cual actuará como desulfatante y consolidante final; formarán un tándem perfecto.

En los últimos años se ha creado una estrategia para limitar estos inconvenientes. Dicha estrategia consiste en el uso de sistemas a base de nanopartículas que, dispersas en disolventes idóneos, consienten obtener las mejores prestaciones. No sólo en lo que a la estabilidad de la dispersión se refiere⁸, sino también en la capacidad de penetración en la matriz porosa⁹. El *CSGI* después de varios años de investigación ha puesto a punto metodologías de síntesis innovadoras que han conseguido reducir las dimensiones de las partículas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, primero a régimen coloidal micrométrico y sucesivamente a nanométrico. Fruto del resultado de dichas investigaciones del laboratorio florentino, son las dispersiones alcohólicas de hidróxido de calcio nanoestructurado que podemos encontrar actualmente en comercio bajo el nombre de *Nanorestore*^{®10}

El desarrollo de nuevas tecnologías que buscaron en la síntesis de laboratorio la constitución de nano materiales con características idénticas a los productos presentes en la naturaleza, nació además, de la exigencia de satisfacer lo que la ética de la restauración solicitaba desde hace más de medio siglo: la posibilidad de obtener máximos resultados con una mínima modificación de las estructuras; con el máximo respeto de la materia original, la historia del de la obra de arte y de la estética de la misma.

⁸ La estabilidad de la dispersión de las nanopartículas en un líquido es de tipo cinético y depende de las características del sistema (concentración, disolvente, dimensiones de las partículas...) en caso de inestabilidad en una dispersión las partículas de hidróxido se depositarían en el fondo de la dispersión. (Barbara Salvadori comunicación verbal)

⁹ La capacidad de penetración en las dispersiones de nanopartículas será mayor ya que depende de una capacidad intrínseca en el sistema: el principio activo, el hidróxido de calcio, está presente en forma de iones. (Barbara Salvadori comunicación verbal)

¹⁰ Producto patentado por *CSGI* y comercializado desde 2008 por la empresa de productos CTS con sede principal en Florencia.

Purismo conceptual y voluntad de aplicar la investigación científica a los criterios de compatibilidad, durabilidad y estabilidad, son el punto de partida de las investigaciones de Piero Baglioni y Luigi Dei que junto al resto de investigadores del *CSGI*, Rodorico Giorgi, Barbara Salvadori¹¹, Moira Ambrosi, entre otros, han hecho posible gracias a sus estudios de investigación la creación de las dispersiones de nanopartículas de hidróxido de Calcio.



Fig.1 Esquema sobre el que se basa el uso de hidróxido de calcio como consolidante "full compatible" en pintura mural al fresco.

¹¹ Agradezco desde estas líneas a Bárbara Salvadori, licenciada en química y doctora en Ciencias para la Conservación de Bienes Culturales, por su paciencia y dedicación durante mi *stage* en el 2008 en la biblioteca del departamento científico del *Opificio delle Pietre Dure*, donde ella trabajaba por aquel entonces, ayudándome en la comprensión de los estudios y pruebas de laboratorio realizados por el *CSGI* publicados en varios artículos citados en esta tesis, y a su continua disponibilidad también recientemente en aclaraciones de conceptos para la redacción de mi tesis. Barbara Salvadori trabaja actualmente como químico en la sección de Conservación de Bienes Culturales del *CNR-ICVBC, Centro Nazionale di Ricerca-Istituto per la conservazione e Valorizzazione dei Beni Culturali*.

Al hilo de dicho esquema, quisiera hacer un alto en el camino para recordar sintéticamente algunas nociones de la técnica pictórica mural al fresco, técnica específica para la que se investigó en origen esta síntesis de laboratorio que fue posteriormente estudiada y testada para su uso en material pétreo¹².

Las pinturas murales tradicionales están compuestas por varios estratos. En la técnica al “*buon fresco*” la primera capa está constituida de cal y arena extendida sobre un soporte mural, normalmente de piedra o ladrillo.

Este primer estrato, llamado *arriccio*, está formado por una mezcla de pasta de cal apagada llamada *grassello*, y partículas de arena de granulometría más gruesa que la capa sucesiva, esta mezcla se realizaba normalmente con un proporción de 1 parte de cal y 3 de arena (1:3)¹³.

La segunda capa extendida, después del fraguado y endurecimiento de la primera capa debido a la carbonatación del *grassello*, se llama *intonaco*. Esta capa es mucho más rica en *grassello* y contiene arena de granulometría más fina de la empleada en el *arriccio*. Dicha mezcla se realizaba normalmente en una proporción de 1 parte de *grassello* y 2 de arena (1:2).

El *intonaco*, también llamado *intonaco pictórico* o *intonacchino*¹⁴, se aplicaba por zonas llamadas *giornate*, que correspondían a la porción de pintura que se iba a pintar en una

¹² Contrariamente, algunos de los consolidantes inorgánicos empleados en pintura mural derivan de su estudio y empleo primero en material pétreo, y adaptados posteriormente en proporciones, dosis y método aplicativo, para su uso en pintura mural (e.g silicato de etilo). En el caso de las nanopartículas de hidróxido de calcio su estudio y síntesis fueron en origen pensados para su uso en pintura mural. Algo parecido sucedió con la puesta a punto del método de protección de litotipos en matriz carbonática al oxalato de amonio, que fue estudiado en origen para resolver una problemática específica planteada en superficies pictóricas murales expuestas a la intemperie y pasó a ser de uso difundido en superficies marmóreas.

¹³ Estas son las dosis que se han seguido tradicionalmente dada su facilidad de medida a pie de obra en donde la medida podía ser desde un cubo, una paleta u otro utensilio, debido a que no existían balanzas en los andamios. Hasta el siglo XIX no se darán medidas de dosificaciones de morteros relacionando pesos y volúmenes.

Se ha podido constatar que en base a el tipo de cal y granulometría del inerte, morteros realizados con las mismas proporciones han dado resultados diferentes en la práctica. Ver artículo y tablas de estudio dosis 1:3: **ROSELL, J.R.** “Algunas consideraciones sobre la cal y sus morteros”. Incluido en II Jornadas FICAL (Fórum Ibérico de la Cal): Barcelona, 15-15 de abril 2011. Bosch, M., Rosell Amigó, J. R., & Ramírez Casas, J. Eds. (2011)10-13pp

¹⁴ Puede encontrarse también en algún texto italiano la palabra “*velo*” refiriéndose también al *intonaco* pictórico, aunque muchos restauradores usan también este término es más propio del lenguaje jergal de la construcción.

sesión de trabajo, ya que tenía que pintarse cuando el *intonaco* estuviese todavía húmedo, de tal modo que los pigmentos dispersos en agua, se fijasen durante el endurecimiento y fraguado del *intonaco*. Este proceso se producía por la carbonatación y pérdida del agua del *intonaco*. Durante este proceso de deshidratación el exceso de agua evaporaba y el *intonaco* se contraía¹⁵.

El carbonato cálcico (CaCO₃) es el principal constituyente de la casi totalidad de las pinturas murales tradicionales italianas, y es justo la resistencia de este material aglutinante el que se debilita a causa de los procesos de degradación de la micro y macro porosidad; como puede ser la cristalización de las sales solubles como nitratos y cloruros; o parcialmente solubles, como son los sulfatos de calcio.

El hidróxido de calcio, es pues, como se ha reiterado, la sustancia consolidante potencialmente idónea para todos los materiales líticos en matriz carbonática, debido a su alta compatibilidad físico-química con el soporte. Por lo tanto, cualquier tratamiento de restauración realizado con este material será preferible sobre todo si la causa del degrado es

¹⁵ Esta es una explicación breve y general de las capas que forman un mortero pictórico del método tradicional del *affresco* realizado con la técnica a "*buon fresco*" llegado a nuestros días sobre todo gracias a los textos de Cennino Cennini y Vasari. Existen muchas técnicas y variantes, todas ellas con hidróxido de calcio como componente principal. Además, según sean aplicados los pigmentos, si disueltos sólo en agua, o aglutinados con *bianco di calce* (o *bianco sangiovanni*), derivará en una técnica pictórica u otra. Las técnicas pictóricas también variarán si los pigmentos son aplicados con el *intonaco* húmedo, *intonaco stanco* (casi seco), o completamente seco; que tomarán el nombre de técnica al "*buon fresco*" al "*mezzo fresco*" "*alla calce*" o "*a secco*", en esta última será imprescindible el uso de un aglutinante para fijar los pigmentos y de la extensión en muchos casos de una capa de aglutinante en la superficie antes de pintar.

Para mayores detalles sobre las técnicas tradicionales de pintura mural italiana existen numerosos textos. Yo sugiero los siguientes por ser bastante claros y sintéticos:

BOTTICELLI G. *Metodologia di Restauro delle Pitture Murali*. Centro Di. Firenze. octubre 1996, pp 23-30

Y el volumen más reciente escrito en colaboración con su hija, licenciada en historia del arte y profesora de técnica de pintura mural en U.I.A. (*Università Internazionale dell'Arte*) en Florencia:

BOTTICELLI G, BOTTICELLI S. *Lezioni di Restauro*. Centro Di. Firenze. Marzo 2008 pp 13-56

Y por supuestos:

CENNINO CENNINI *Il Libro del'Arte*, edición revisada por F. Brunetti, Vicenza 1971, n.1.(manuscrito del año 1390)

el resultado de una pérdida de su aglutinante principal, con consecuente disgregación del sustrato. Pero algunas de las características del hidróxido de calcio, cómo su escasa solubilidad en agua, ha dificultado la creación de dispersiones estables en dicho disolvente; siendo necesarias para ello, grandes cantidades de agua para obtener resultados satisfactorios.

El *grassello* comercial genera coloides de dimensiones demasiado grandes para garantizar una penetración adecuada, aglomerándose en superficie e impidiendo por lo tanto una buena consolidación de las capas interiores, obteniendo resultados ineficaces y favoreciendo de este modo, la formación de velos blanquecinos en superficie, efecto inadmisibles sobre una superficie pictórica en una intervención de restauración. Todos estos inconvenientes han obstaculizado su uso durante años a pesar del convencimiento de que conceptualmente era el material más compatible al tratarse del mismo material original a restaurar.

Gracias a los modernos estudios de investigación científica contemporánea de conservación de pintura mural, basados en las nanotecnologías, se han conseguido sintetizar agregaciones coloidales de tamaño nanométrico (i.e. nanopartículas) de hidróxido de calcio, las cuales se han podido introducir en el mismo sustrato pictórico original para restablecer la cohesión superficial de la matriz porosa perdida.

Mediante el uso de dispersiones cinéticamente estables de minúsculos cristales de hidróxido de calcio en disolventes no acuosos, se ha conseguido no sólo que la dispersión sea más estable, sino obtener una mayor capacidad de penetración con la consecuente disminución de la sedimentación en superficie, asegurando una drástica reducción de los velos blanquecinos tan temidos en los tratamientos tradicionales de "agua de cal". Gracias a las dimensiones nanométricas de los coloides de hidróxido de calcio y a las características de su medio dispersante, el comportamiento de la materia, aun siendo la misma, es diferente, resolviendo de este modo las limitaciones y problemáticas con las que tenía que lidiar hasta ahora el restaurador.

Hablaré brevemente del material principal constituyente de las matrices carbonatadas: La cal y su uso en la historia de la construcción, en el arte y en restauración.

II.LA CAL. Características

La cal ha sido históricamente usada en todas las épocas, civilizaciones y puntos geográficos del planeta. No resulta claro cuando empezó a usarse la cal en los morteros, pero se han encontrado muestras claras de ello en antiguas civilizaciones del área mediterránea. Uno de los primeros usos documentados de la cal como material de construcción data de 4.000a.C, cuando los egipcios lo usaron como revoque de las pirámides¹⁶. Esta técnica se empleó también en época clásica por los Griegos y Romanos; muy difundida en Oriente durante siglos y utilizada por las civilizaciones mesoamericanas en época precolombina¹⁷. Para evitar incomprensiones con el concepto “cal” sintetizo en este esquema algunos conceptos:

CAL “VIVA” =	Ca O óxido de Calcio (todavía no hidratado)
CAL HIDRATADA O CAL “APAGADA” =	<p style="text-align: center;">Ca(OH)₂ hidróxido de Calcio ¹⁸</p> <p>-CAL AÉREA: <i>Grassello</i>= Ca(OH)₂ + un exceso de agua Aumentando cantidad de agua → “<i>lechada de Cal</i>” Aumentando todavía más la cantidad de agua → “<i>Agua de Cal</i>”</p> <p>-CAL HIDRÁULICA = Ca(OH)₂+ silicatos y aluminatos de calcio</p>

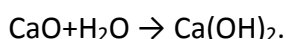
¹⁶ **ELERT K., RODRIGUEZ-NAVARRO C., PARDO E.S, HAUSEN E., CAZALLA O.** *Lime mortars for the Conservation of historic buildings*, Studies in Conservation 47 (2002) 62-75

¹⁷ El protagonismo en la historia del uso de cal en morteros lo comparte con otro material: el yeso, material éste último que empezó a usarse con anterioridad y gran difusión debido a que su preparación resultaba ser técnicamente más simple, (por ejemplo se necesita una temperatura inferior a 200°C para su obtención contra los más de 900° que se necesita para obtener la cal). A pesar de su gran difusión, siempre fue considerando un material de cualidades inferiores, de hecho los romanos, maestros constructores, no lo emplearon apenas. Vitruvio en su tratado *De Architectura* lo desaconsejaba por ser un material poco resistente, fácilmente degradable y de evidente incompatibilidad en empleo de morteros al exterior. Sin embargo Vitruvio sí aconsejaba en su tratado los morteros de cal y arena (1:3)

¹⁸ Los óxidos metálicos (e.g. el óxido de calcio) en presencia de agua forman bases, que se conocen como hidróxidos.

CaO + H₂O → Ca(OH)₂ el óxido de calcio (cal viva) reaccionando con el agua forma hidróxido de Calcio (cal apagada)

La cal se obtiene por cocción de las rocas calizas a altas temperaturas (900°)¹⁹ produciendo masas porosas de óxido de calcio mediante la descomposición térmica del material y la eliminación del dióxido de carbono de, conocida como "cal viva". Estas masas se hacen reaccionar con agua formando el hidróxido de calcio, "cal apagada", en forma de polvo de cal o de *grassello* de cal según la cantidad de agua empleada para ello.



El *grassello* es una suspensión coloidal de hidróxido de Calcio en agua, se trata de una pasta de cal apagada en abundante agua (2 ó 3 veces la cantidad estequiométrica²⁰). Si a dicha solución saturada de hidróxido de calcio se le aumenta la cantidad de agua se obtiene "lechada de cal", nombre que recibe por su aspecto semejante al de la leche. Aumentando todavía más la cantidad de agua y tiempos de decantado, se obtiene el "agua de cal" solución límpida y cristalina (0,16 g/litro a 20°C)²¹.

En cualquiera de sus variantes, en solución, como en dispersión; el hidróxido de calcio ha sido tradicionalmente empleado, ya sea en la fabricación de morteros, como en tratamientos de consolidación y protección de superficies de matriz carbonatada, como pueden ser las pinturas murales. Así mismo, el Ca(OH)₂ encuentra un amplio uso en material lapídeo demostrando óptimos resultados²².

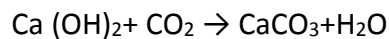
¹⁹ Proceso de la cocción de la cal y su "apagado" detallado en página 60-63 de **MORA P, MORA L, PHILIPPOT P.** *La Conservazione delle Pitture Murali*. Editrice Compositori. Bologna. 2001.

²⁰ Cantidad estequiométrica se define como la cantidad de la relación cuantitativa necesaria entre los reactivos para que se lleve a cabo una reacción química.

²¹ Cantidad de hidróxido de calcio disuelto en un litro de agua, dato que corresponde a la solubilidad de del hidróxido de calcio en agua.

²² La práctica de aplicación de soluciones acuosas de hidróxido de calcio a la piedra de las iglesias y catedrales, era ya de uso difundido en el Medievo, aunque en esta época el fin fuese principalmente decorativo más que protector. A día de hoy, en Inglaterra resulta ser uno de los tratamientos tradicionales todavía en uso para la conservación de las superficies lapídeas de matriz carbonática. Curiosamente la aplicación de Ca(OH)₂ ha sido usada para la fase ya sea de la limpieza y de consolidación, como de protector final en las intervenciones de las catedrales de Wells, Exeter y la Abadía de Crowland a finales del siglo XX. Para mayor información sobre el proceso de dichas intervenciones ver:

La mezcla de (1) hidróxido cálcico, (2) una carga inerte y (3) agua, forman el mortero. La carga inerte, normalmente arena, es necesaria para evitar fisuras en la fase de secado, y además confiere dureza y espesor a dicho mortero. La dureza y resistencia mecánica final del sustrato son debidas al proceso de carbonatación del hidróxido de calcio²³ que reacciona con el anhídrido carbónico (CO₂) para formar carbonato de calcio.



Existen dos tipos de cal apagada según su proceso de fraguado:

La cal aérea cuya característica principal es la de endurecer en contacto con el aire. Este tipo de cal, se produce a partir de la cocción de roca caliza que es normalmente compacta y formada por pequeños cristales de carbonato cálcico, los cuales son invisibles a simple vista. La cal aérea está constituida en la mayor parte por Ca(OH)₂ conteniendo un porcentaje de impurezas (e.g sílice, alúmina, óxidos de hierro) que debe ser inferior al 5% para no afectar a las propiedades aglomerantes del mortero. Hay que tener en cuenta la posibilidad que exista un porcentaje de carbonato de magnesio presente en un mortero, derivado del uso de la cal magnesiaca, proveniente de la cocción de roca caliza que contiene este compuesto (dolomita: CaCO₃+magnesio).

Tradicionalmente, el Ca(OH)₂ es el aglutinante más usado desde la antigüedad para la preparación de morteros y superficies pictóricas por sus características de fraguado, debido este último proceso a la carbonatación del hidróxido cálcico en presencia de CO₂. Hay que tener en cuenta que de esta reacción química se genera tanto carbonato cálcico como agua. La presencia de agua no impide la reacción de carbonatación, tan solo la ralentiza, ya que el CO₂ es soluble en agua y puede acceder al Ca(OH)₂ mediante procesos de difusión en el agua

ASHURST J. *The cleaning and treatment of limestone by the lime method*, part I, Monumentum, col.27, nº3, Sept 1984, pp233-252

²³ Los hidróxidos alcalino-terrosos tienen una clara tendencia a absorber el anhídrido carbónico de la atmósfera para transformarse en sus respectivos carbonatos, disminuyendo su solubilidad en agua. En el caso del Ca(OH)₂, se carbonatará en un proceso gradual y lento que favorecerá la formación del retículo cristalino y homogéneo de carbonato de calcio cuya solubilidad en agua es de 0,0014%.

que satura los poros (Jódar *et al.*, 2009)²⁴ del mortero. No obstante, dado que la difusión del CO₂ en el aire es más rápida que la difusión del CO₂ disuelto en el agua, el proceso de carbonatación se realizará más rápidamente si el mortero una vez colocado se seca con rapidez, de ahí el nombre de “cal aérea”. El agua del mortero se elimina por evaporación, la cual se favorece si se generan procesos de ventilación. En su uso en la realización de pintura mural se tienen que evitar dichos procesos de ventilación para que la carbonatación no se produzca rápidamente, sino de modo gradual para evitar que se produzcan fisuras y pulverulencia del *intonaco* debido a la formación de cristales pequeños de carbonato de calcio. Por este motivo los pintores “*affreschisti*”, teniendo en cuenta estas variables, evitaban precisamente trabajar en periodos demasiado cálidos y secos, o demasiado húmedos y fríos en pro de ralentizar lo más posible el proceso de fraguado y obtener los beneficios derivados de ello.

Como bien me aclaraba el Dr. Jorge Jódar Bermúdez; físico, hidrogeólogo e investigador asociado de la Universidad Politécnica de Cataluña; en sus aclaraciones “magistrales” acerca del proceso de la carbonatación del hidróxido de cal hidratado (cal aérea), así como de los morteros (*intonaco*) realizados con éste último; una parte del CO₂ responsable de la carbonatación estará disuelto en agua bajo forma de ácido carbónico. Enfatizando de este modo, la importancia de la presencia del agua en los procesos de carbonatación, comúnmente atribuidos de manera errónea sólo a la presencia del anhídrido carbónico, considerando el agua, como sustancia secundaria que favorecía dicho proceso, pero no entendida como una parte más del proceso de carbonatación.

La disolución del CO₂ en el agua del mortero (*intonaco*) viene determinada por la ley de Henry ($[CO_2]=KH.PCO_2$), estableciéndose así un equilibrio entre la presión parcial del CO₂ atmosférico y el CO₂ disuelto en agua. De esta manera, los morteros llevarán ya incorporada una cantidad de CO₂ disuelto en el agua utilizada para la generación del propio mortero. Este CO₂ disuelto iniciará en parte la carbonatación del Ca(OH)₂ incluso antes de la aplicación del mortero sobre la superficie mural. Una vez aplicado éste y mientras en él (1) persistan condiciones de saturación de agua, y (2) quede CO₂ disuelto, la reacción de carbonatación

²⁴ JÓDAR J., MEDINA A., CARRERA, J. “Gas tracer transport modelling in a heterogeneous fracture in two phase flow conditions. Model development and parameter sensitivity. *Advances in Water Resources*”. doi: 10.1016/j.advwatres.2008.10.008. (2009)

seguirá adelante. Un aspecto interesante a tener en cuenta respecto a la carbonatación del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ es que la reacción produce agua, la cual se incorpora a la ya existente en el mortero. Esta adición de agua disminuirá la concentración del CO_2 disuelto en el mortero, favoreciendo la absorción y disolución de más CO_2 atmosférico para restablecer el equilibrio determinado por la ley de Henry. Desde el punto de vista de la carbonatación, éste proceso circular (i.e. Carbonatación \rightarrow Generación de agua \rightarrow Disolución adicional de CO_2 atmosférico \rightarrow Carbonatación) podría acelerar la reacción. No obstante la eficiencia del proceso tiene una seria limitación en transporte del CO_2 disuelto, el cual migra a través del mortero mediante procesos de difusión en un medio poroso saturado de agua, proceso éste que es muy lento.

Una vez aplicado el mortero (*intonaco*) también comienza a su vez el proceso de evaporación del agua que contiene éste. Este proceso comienza en las zonas externas de la superficie tratada que se encuentran en contacto con el aire, y avanza hacia sus zonas internas, las cuales se encuentran saturadas de agua. Este avance del frente de evaporación hacia el interior de la superficie tratada favorece la penetración del CO_2 atmosférico, el cual se interna a través de los poros secos de la superficie tratada por procesos de difusión en aire. Esto se traduce en un avance del frente de "carbonatación aérea" del mortero según avanza el frente de evaporación en éste.

Jódar me recalca, que el transporte de CO_2 por difusión en fase líquida (agua del mortero) es más lento que el transporte por difusión en fase gaseosa (aire de la atmósfera) dado que el recorrido medio libre del CO_2 en el líquido es menor que en el aire. En las intervenciones de consolidación en restauración, interesa precisamente una lenta difusión del CO_2 dentro del mortero para completar la carbonatación del *grassello*, consiguiendo que todas las partículas de hidróxido de calcio reaccionen formando CaCO_3 . Es por ello que en nuestras intervenciones se tiene muy en cuenta, no sólo la cantidad de agua de la mezcla, y la que derivará naturalmente de la reacción, sino también de aporte de humedad durante el proceso de carbonatación por nuestra parte a través de varias metodologías de aplicación (*impacchi* de agua, nebulizaciones...), así como el control termohigrómetro del ambiente siempre que fuese posible; y por supuesto evitar intervenciones de este tipo en épocas del año en donde la evaporación se vea acelerada.

Por todo ello hay que tener en cuenta que cuando el mortero se aplica en zonas interiores del muro donde la ventilación y la circulación de aire es difícil (e.g morteros de inyección), el proceso de carbonatación puede ser muy lento, ya que como hemos comentado el CO₂ llegará al Ca(OH)₂ mediante mecanismos de difusión a través del agua que satura los poros. En estas circunstancias, se necesitará añadir algún material o carga al mortero que pueda suplir la falta de resistencia mecánica producida por dificultad en la carbonatación del hidróxido de calcio. Dichas cargas, además participaran como coadyuvantes de las reacciones de fraguado, confiriendo de este modo características hidráulicas al mortero realizado con cal aérea.²⁵

Si en ausencia de anhídrido carbónico es necesario el uso de la cal aérea, se pueden añadir al mortero sustancias que liberen CO₂. Este es el caso de los morteros de cal aérea propuestos en restauración, por Piero Baglioni y Luigi Dei, se trata de morteros de fraguado autógeno por liberación de CO₂ a partir de sustancias que lo producen, como es el carbamato de amonio (H₂NCO₂NH₄), permitiendo de ese modo la carbonatación de la cal aérea en ausencia de CO₂. En pasado con finalidad análoga había sido propuesta la urea como sustancia a añadir a dichos morteros, pero ésta liberaba CO₂ demasiado rápido, no favoreciendo una buena carbonatación de todo el hidróxido de calcio presente en el mortero²⁶.

Cal hidráulica. Su característica principal es que endurece reaccionando con el agua y una vez fraguada y endurecida resiste a su acción.

La cal hidráulica se obtiene mediante la cocción conjunta de roca caliza y arcillas, las cuales contienen mayormente y en proporciones variables sílice y alúmina y en menor cantidad

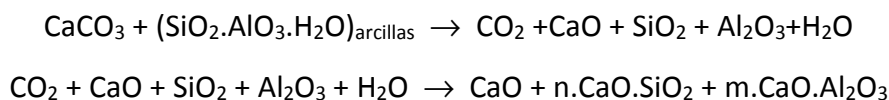
²⁵ Estas cargas serán cargas inertes, ya sean naturales que artificiales. Entre las cargas inorgánicas naturales las más conocidas son las puzolanas (*pozzolane*); rocas extraídas de yacimientos de cenizas volcánicas de material silíceo o aluminosilíceo; que perdieron toda su agua de cristalización en el momento de su fusión dentro de los volcanes; es por ello que son materiales muy reactivos al agua. Por sus características hidráulicas ayudan al fraguado de los morteros de Ca(OH)₂ ya sea con, o en ausencia de aire.

²⁶ Fueron experimentadas por primera vez en la restauración de la Capella Brancacci:

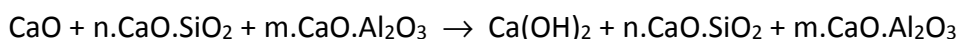
BAGLIONI P., FERRONI E., SARTI G. "Interventi di consolidamento, malte aeree a presa autogena" en La Capella Brancacci. La Scienza per Masaccio, Masolino e Filippino Lippi -*Quaderni di Restauro.Olivetti*.Milano 1992.pp151-162

BAGLIONI P., DEI L., PIQUÉ., SARTI G., FERRONI E. "New autogenous lime-based grouts used in the conservation of lime-based wall paintings", en Studies in Conservation.volume 42.nº1 (1997)

otros elementos como óxidos de hierro. El proceso de cocción se realiza a temperaturas superiores a los 1000°C mediante las siguientes dos reacciones (Rosell, 20²⁷):



Donde CaO es la cal viva, n.CaO.SiO₂ son silicatos cálcicos y m.CaO.Al₂O₃ son aluminatos cálcicos. Como se puede observar, producto resultante de ambas reacciones presenta una importante cantidad de cal viva que debe ser apagada selectivamente para formar cal aérea apagada, esto es:



El producto de esta última reacción es lo que se comercializa como cal hidráulica. Como se puede observar, ésta contiene en su formulación tanto compuestos de cal aérea (i.e. hidróxidos cálcico que tendrán un fraguado aéreo), como compuestos hidráulicos (i.e. silicatos y aluminatos cálcicos que tendrán un fraguado hidráulico). Por consiguiente, si utilizamos la cal hidráulica para la confección un mortero, precisaremos añadir el agua necesaria para el amasado. Ésta provocará la hidratación y el fraguado de los compuestos hidráulicos mientras que el Ca(OH)₂ precisará la evaporación del agua sobrante y la captura del CO₂ para su endurecimiento.

A causa de la variada micro-estructura de los aluminatos y de los silicatos de calcio, el mortero con cal hidráulica (o con cargas hidráulicas) resulta ser más compacto y resistente que el mortero de sólo cal aérea²⁸.

²⁷ *Op.cit* ROSELL, J.R 2011, pág 10

²⁸ Un claro ejemplo de resistencia en el tiempo es la cúpula del Pantheon de Roma realizado con cal apagada y cargas como la puzolana, y trozos de ladrillo, todos ellos materiales de características hidráulicas, mezcla base del conocido *calcestruzzo* romano (*calcis structio*= estructura a base de cal) o *opus caementicium*, sistemas de construcción de paramentos arquitectónicos en época romana a partir del III siglo AC que consistían en una amalgama de mortero de cal y arena con *caementa*: o sea piedras, travertino, trozos de mármol y ladrillo según la época. Con la caída del imperio romano de Occidente empezó, sobretodo lejos de Roma un inevitable empobrecimiento de la calidad constructiva y la manera de realizar el calcestruzzo sobre todo debido al abandono del uso de la puzolana. Este declive perduró durante todo el medievo hasta que fue olvidada

La cal hidráulica ha sido empleada sobretodo en morteros de construcción. La calidad del fraguado dependerá de la cantidad de agua empleada, si se excede disminuirá la resistencia del mortero, pero si ésta es escasa se limitarán las reacciones hidráulicas. El fraguado es muy rápido, alrededor de 48 horas, aunque la estabilización completa del mortero no se verifica pasados los seis primeros meses.

En restauración hay que cerciorarse qué tipo de material usamos ya que podría contener un porcentaje de sales solubles que resulte dañino, no siendo adecuado entonces como material de restauración. La cal hidráulica encuentra una amplia difusión en restauración en uso de morteros de inyección para la consolidación estructural de las capas internas de mortero, debido precisamente a sus capacidades de fraguado y endurecimiento en ausencia de aire²⁹.

La cal hidráulica fue reemplazando parcialmente los morteros de cal aérea a partir de la mitad del siglo XVIII³⁰. Desde 1833 *Lafarge* fabricará industrialmente cal hidráulica natural de gran calidad, y gracias a esto su uso será cada vez más frecuente. Durante todo el siglo XIX se usará cal hidráulica en la construcción, hasta la irrupción a mediados del siglo XIX de un revolucionario material: el cemento *Portland*, desde entonces su uso casi exclusivo perdura hasta nuestros días. El cemento se desarrollará a partir de los estudios de Vicat, que en 1818 presentará con método científico la teoría de la hidraulicidad, elaborando tablas que reflejan el mayor o menor carácter hidráulico de la cal en base al tiempo de fraguado y

completamente; dicha tecnología fue sustituida por simples metodologías constructivas sustituyendo la parte cementante con *grassello* de cal. A partir del XIV se tradujeron los viejos textos latinos de Plinio *Il Vecchio* y Vitruvio (data del 1511 la re-edición de *De Architettura* del dominico Fra'Giocondo). A partir de entonces se empezó a recuperar las técnicas según la manera de hacer de los romanos hasta llegar al descubrimiento revolucionario de la cal hidráulica por parte del ingeniero John Smeaton en el siglo XIX. Para mayor información ver:

FRANCHI DELL'ORTO L. Roma antica, Scala Books, Firenze.1982

²⁹ Para profundizar sobre los morteros de inyección en pintura mural aconsejo la lectura de:

SARA PENONI *Studio di alcune malte da iniezione per la riadesione degli intonaci nelle pitture murali* Tesi de diploma de la *Scuola di Alta Formazione del Opificio delle Pietre Dure*. Directores de tesis: Matteini M., Lanfranchi MR. Rizzi M. Noviembre 2000. Texto consultable en la Biblioteca del Opificio delle Pietre Dure con sede en Via degli Alfani. Firenze

LANFRANCHI MR. PENONI S. "Osservazioni su alcune malte da iniezione per la riadesione degli intonaci nelle pitture murali" en actas del congreso *Sulle pitture murali: Riflessioni, conoscenze e interventi.Scienze e Beni Culturali XXI* Julio 2005.Bressanone.

³⁰ En 1756 JSmeaton inventó una fórmula de cal hidráulica para la construcción en 1759 del faro de Eddystone

endurecimiento³¹. Dichos estudios los plasmó en su obra "*morteros y cementos*", gracias a ellos se debe el desarrollo de la industria del cemento *Portland*, patente de Joseph Asphín³², material que ha revolucionado el mundo de la construcción.

El abandono de los morteros de cal se vio favorecido por las dificultades asociadas al uso de los morteros convencionales como podían ser los tiempos de fraguado, el demostrarse más propensos al degrado debido a su baja resistencia mecánica y por estar sujetos a una tendencia de contaminación de sales y a su proceso de cristalización. El cemento sin embargo, parecía ofrecer una altísima resistencia mecánica y facilidad de uso y fraguado, aunque en ámbito de restauración se ha demostrado no ser un producto idóneo por su alto contenido en sales.

LA CAL EN EL ARTE Y EN LA RESTAURACIÓN.

El proceso de carbonatación de la cal, ha sido aprovechado para la creación de morteros y superficies artísticas presentes en una gran parte del patrimonio histórico-artístico. El uso particular de la cal en el panorama artístico lo encontramos en la técnica al fresco, cuyo aglutinante ($\text{Ca}(\text{OH})_2$); mezclado con agua y otros compuestos minerales como son la arena y el polvo de mármol; constituyen el estrato de preparación sobre el cual el artista pinta cuando el mortero está todavía húmedo. La cal apagada o *grassello* al secar, fija los pigmentos cumpliendo contemporáneamente la función de soporte y de médium aglutinante una vez completado el proceso de carbonatación. Las primeras muestras de esta técnica de pintura mural la encontramos ya en Creta en la cultura minoica prehistórica, y tras varios periodos de ausencia y de vuelta a su uso alcanza su mayor calidad técnica y

³¹ Ver:

AMOROSO G G. *Trattato di scienza della conservazione dei monumenti: etica dell a conservazione, degrado dei monumenti, interventi conservativi, consolidanti e protettivi*, ALINEA EDITRICE S.R.L., Firenze, 2002. pp 279-280

ATZENI C. *Stabilità chimica e microstruttura di cementi idraulici nell'esperienza di 2000 anni di impiego*, en Calcestruzzi antichi e moderni, Bressanone 1993, pp 172-179

³² Albañil-constructor de Wakefield, que en 1824, obtiene la patente del conocido cemento fruto de su propia producción, y que él mismo calificará como "tan duro como la piedra de Pórtland" (piedra natural inglesa)

artística a partir de los siglos XIII y XIV, sobretodo en Italia, desarrollándose durante todo el Renacimiento³³

El hidróxido de calcio ha sido el aglutinante más empleado en la historia, pero no sólo en la preparación de morteros o como aglutinante de las técnicas pictóricas murales diluido junto a los pigmentos; sino como pigmento blanco extendido en esas últimas veladuras conocidos como los últimos "*colpi di luce*" en la técnica a *buon fresco*³⁴. En las pinturas "a la cal" sin embargo, el pigmento blanco a base de hidróxido de calcio se mezclaba también junto a otros pigmentos para la obtención de tonalidades más claras y era además su aglutinante principal. Esta técnica, conocida como pintura al *Bianco di calce* o pintura *alla calce*³⁵ tiene su origen en el uso del *bianco sangiovanni* como pigmento blanco en la pintura a *buon fresco*.

Es sabido desde antaño, que el uso de la cal apagada con exceso de agua, el *grassello*, tiene propiedades cohesivas mayores respecto al hidróxido de calcio en polvo. El *grassello* se caracteriza por poseer partículas coloidales más pequeñas y por eso posee un área de superficie mayor, confiriendo plasticidad y mayor reactividad respecto al hidróxido de calcio en polvo. El *grassello* contiene una corona de agua ligada químicamente, entre el 30-40% en

³³ Sobre la historia de la pintura mural al fresco y otras técnicas murales ver:

Op.cit. BOTTICELLI G.1996.pp 11-22

MORA P,MORA L,PHILIPPOT P. *La Conservazione delle Pitture Murali*. Editrice Compositori. Bologna .2001, pp 85-172

³⁴ En donde los pigmentos se mezclaban con sólo agua y se fijaban al soporte por proceso químico de carbonatación. El pigmento blanco se conocía con el nombre de *Bianco Sangiovanni*.

³⁵ Generalmente se conoce con este nombre a una técnica muy extendida a partir del siglo XVI, inicialmente empleada sólo como técnica de acabado en pintura a "*buon fresco*" en donde a este blanco de calce, se le llamaba *Bianco Sangiovanni* preparado a partir de un proceso meticuloso y lento de purificación de la cal apagada secada y molida varias veces, a la que se le realizaba varios baños en agua "de lluvia" y sus correspondientes tiempos de espera. Este blanco fue usado desde la antigüedad siendo el pigmento más empleado en pintura parietal. Posteriormente se perdió el uso de *bianco sangiovanni*, usando directamente la suspensión del *grassello* en agua (i.e. *Bianco di Calce*) como aglutinante y como pigmento blanco. El blanco de cal es el único pigmento blanco conocido en pintura mural junto al carbonato básico de plomo, *biacca* (albayalde) usados desde la antigüedad hasta el siglo XIX. En 1840 se empezará a usar en el campo artístico el blanco de Zinc y ya en el siglo XX el blanco de Titanio.

En cuanto al albayalde o blanco de plomo, químicamente carbonato básico de plomo $2\text{PbCO}_3\text{Pb(OH)}_2$ se trata de un mineral secundario derivado de la alteración de la galena (sulfuro de Plomo PbS) proveniente de las minas de Tsumeb (NAMIBIA). El mineral se llama cerusita y su nombre albayalde de origen árabe quiere decir "blancura". En fresco se altera convirtiéndose en bióxido de plomo de color marrón.

peso, que rodea a las partículas de hidróxido de calcio formando un sistema coloidal. Precisamente este agua que rodea a las partículas impide la agregación espontánea de otros coloides circundantes evitando el crecimiento de estos, y actuando además como agente lubricante.

Los antiguos tratados del arte demuestran que ya se sabía cómo poder mejorar la calidad del *grassello*. En su "*libro dell'Arte*" Cennino Cennini³⁶ ya recomendaba dejar reposar el *grassello* bajo agua durante meses e incluso años antes de su uso. Respetando dichos tiempos se había demostrado empíricamente que mejoraban las prestaciones del *grassello*. En un estudio reciente realizado por Rodríguez-Navarro *et al.*³⁷, se ha constatado científicamente que el *grassello* "envejecido" que proponía Cennino Cennini produce efectivamente cristales de tamaño menor respecto al *grassello* "fresco". Los cristales a forma de plaquetas hexagonales se organizan además, a modo de prismas en un sistema coloidal, generando agregaciones coloidales más pequeñas y de forma diferente respecto a la portlandita base (*grassello* "fresco"). Esto aumenta la superficie efectiva coloidal de reacción, mejorando de este modo la buena distribución de las partículas en su agregación. Esto explicaría seguramente, el aumento de solubilidad demostrada de las caras de los prismas formados con el *grassello* "envejecido" respecto a la portlandita base (*grassello* "fresco").

El aumento de superficie de contacto, los cambios de tamaño y forma debido a una mayor absorción de agua hacen que el *grassello* "envejecido", ya propuesto por Cennini, tenga mejores prestaciones para su uso traducido todo ello en la práctica en una mayor plasticidad, mayor retención de agua mientras se trabaja con consiguiente mejora en su proceso de carbonatación; resultando con todo ello un material de mejor calidad.

Sin embargo, los morteros modernos; preparados con el hidróxido de calcio en polvo no demuestran las mismas prestaciones de plasticidad, carbonatación y resistencia que los tradicionales preparados con *grassello*³⁸. Es interesante también destacar, el comportamiento irreversible de los coloides del hidróxido de calcio del *grassello* tradicional, que una vez

³⁶ *Op.cit.* CENNINO CENNINI 1971,(manuscrito del año 1390)

³⁷ RODRIGUEZ-NAVARRO C, RUIZ-AGUDO E, ORTEGA-HUERTAS. HANSEN E, "Nanostructure and Irreversible Colloidal Behavior of Ca(OH)₂. : Implications in Cultural Heritage Conservation", Langmuir,2005, n 21.10948-10957

³⁸ *Op. cit.* RODRIGUEZ-NAVARRO C, RUIZ-AGUDO E, ORTEGA-HUERTAS. HANSEN E,2005

carbonatados no recobran sus propiedades iniciales de re-dispersión en agua. Dicho comportamiento fue estudiado ya a partir de la primera mitad del siglo XX por los químicos Ray y Mathers³⁹. Para comprender mejor el comportamiento de estos sistemas coloidales debido a su importante implicación en la ciencia aplicada a la restauración, Rodríguez-Navarro⁴⁰ ha realizado varias pruebas de laboratorio para estudiar dicho comportamiento en las cuales compara la cal apagada *grassello* y la cal apagada en polvo.

En restauración, conscientes de sus óptimas propiedades; el *grassello* ha sido empleado tradicionalmente por los restauradores en la composición de morteros para reintegrar el soporte perdido del sustrato pictórico, y bajo forma de soluciones acuosas de hidróxido de calcio aplicadas sobre la superficie⁴¹, para devolver una parcial cohesión y solidez a la superficie pictórica afectada de pulverulencia del color y de degradado del soporte en operaciones de consolidación superficial⁴², aunque como ya se ha reiterado, su aplicación conlleva varias limitaciones. De hecho, para conseguir un efecto consolidante y dar a la estructura porosa degradada la cantidad de ligante suficiente para restablecer los desequilibrios estructurales, son necesarias, como ya he señalado, grandes cantidades de solución con su consecuente gran aporte de agua. Todo ello debido a que el hidróxido de calcio es de por sí muy poco soluble; basta sólo pensar que el sulfato de calcio solubiliza

³⁹ **RAY K., MATHERS F.C.** "Effect of temperature and time of burning upon the proprieties of high-calcium lime" en *Industrial & Engineering Chemistry* n. 20. Ed. American Chemical Society. 1928.415-419pp

⁴⁰ *Op. cit* **RODRIGUEZ-NAVARRO C, RUIZ-AGUDO E, ORTEGA-HUERTAS. HANSEN E,**2005

⁴¹"Agua de cal": Aplicada de forma continuada hasta que la superficie este completamente embebida, hecho que se manifiesta con el rechazo de la solución por parte de la pared tratada.

Un ejemplo de dicho tratamiento y su verifica a distancia de diez años lo encontramos en:

FONTANINI A., GHEZZI V., RANCILIO D., SALA L., SCALA B. "Ancora sull'acqua di calce: il restauro della Cappella Cavalcabò della Chiesa de San Agostino in Cremona a dieci anni dall'intervento" in *In Atti del convegno di Studi Scienza e Beni Culturali XXIII* di Bressanone 10-13 luglio 2007. Edizioni Arcadia Ricerche. 497-507pp.

⁴² El primer estudio sistemático de la consolidación al "agua de cal" en pinturas murales con experimentaciones y resultados verificadas al SEM data del 1998 y los datos se recogen y publican en el siguiente artículo:

BRAJER I., KALSBECK N. "Limewater absorption and calcite crystal formation on a limewater-impregnated secco wall painting"- *Studies in Conservation* nº44 (1999)pp 145-156.

En el siguiente número de la revista se publicará una primera comunicación de una primera evolución del método puesto a punto por Luigi Dei, Piero Baglioni y Rodorico Giorgi, de la *Università di Firenze.*, los químicos florentinos formularan dispersiones estables de hidróxido de Calcio en propanol, resolviendo la problemática unida a la inestabilidad y al abaja concentración del principio activo de la solución.

2,4g/l mientras que el hidróxido de calcio 0,16 gramos por litro a 20 C°⁴³. Por otra parte tenemos que tener en cuenta que el agua representa un elemento desestabilizante para las estructuras en donde existe una marcada porosidad, pudiendo desencadenar otros procesos de degradado. Sin olvidar también que, la alta velocidad de sedimentación de la solución acuosa favorece la formación de veladuras blanquecinas en las superficies pictóricas, debido a una carbonatación en superficie.

Por lo tanto, si por un lado consolidar con soluciones acuosas saturadas de hidróxido de calcio resulta ser el tratamiento que conceptualmente es el más indicado, debido a la total compatibilidad físico-química del reactivo principal, por el otro no puede tenerse totalmente en cuenta debido a la abundante cantidad de agua necesaria para que el nivel de consolidación sea efectivo. Es ahí en donde la ciencia ha jugado un papel crucial, y gracias a ella, con el desarrollo de las nanotecnologías, se han podido eliminar dichas limitaciones.

A partir de todas estas reflexiones nacen los estudios que durante más de 15 años ha desarrollado el *CSGI Consorzio Interuniversitario per lo Sviluppo dei Sistemi a Grande Interfase* del departamento de Química de la Universidad de Florencia, grupo de investigación dirigido por Luigi Dei bajo la dirección general de Piero Baglioni⁴⁴, que han trabajado en encontrar la combinación adecuada, que por un lado permitiese aprovechar las cualidades del hidróxido de calcio, poniendo a punto dispersiones⁴⁵ más estables y más

⁴³ **MELLOR J.W.** "The hydroxides of calcium strontium, and barium" en *Comprehensive Treatise of Inorganic and Theoretical Chemistry*, Vol.III, Longmans, London.1937, pp.673-687

⁴⁴ Como ya he dicho Piero Baglioni, entonces alumno, creó junto al *proff.* Enzo Ferroni este Consorcio interuniversitario en 1993.

⁴⁵ Es necesario abrir un paréntesis para aclarar los conceptos de : solución, suspensión coloidal y dispersión:

- **Solución:** es el producto de la disolución de una sustancia sólida, líquida o gaseosa llamada soluto, en un oportuno líquido afín por polaridad, llamado disolvente.

En el caso de solutos iónicos la disolución se produce porque las moléculas polares del disolvente rodean a los iones de la sal, introduciéndose en el interior del retículo cristalino y debilitando de ese modo la atracción entre los iones de carga opuesta. En el caso de solutos polares la disolución se produce por atracción recíproca entre las cargas opuestas de los dipolos de las moléculas del soluto y disolvente.

Una solución se diferencia de una dispersión porque el soluto, en ésta última, se encuentra disperso en el disolvente a nivel de unidades de moléculas o iones, cada uno de ellos rodeados de moléculas de disolvente (el término técnico que define este fenómeno es la solvatación)

La cantidad máxima de soluto que puede disolverse en un disolvente se llama solubilidad y dependerá de la estructura química de los dos compuestos y la temperatura.

Los valores de solubilidad de las sustancias en los varios disolventes son constantes y existen tablas publicaciones especializadas en donde se pueden consultar dichos datos. La mayor parte de los compuestos

concentradas; y conseguir por otra, reducir las partículas, permitiendo una mejor penetración de las dispersiones de hidróxido calcio, obteniendo de este modo óptimos resultados consolidantes minimizando la posibilidad de formación de velos blanquecinos aplicado apropiadamente.

líquidos y sólidos tienen una solubilidad directamente proporcional a la temperatura, la solubilidad de los gases sin embargo indirectamente proporcional.

Una solución se llama saturada cuando contiene la cantidad máxima de soluto que el disolvente es capaz de disolver a una determinada temperatura; añadiendo a una solución saturada más cantidad de soluto, éste no se disuelve si no que se separa de la solución precipitando (en el caso que sea un sólido), formando una nueva fase (si es un líquido) o en forma de burbujas (si es un gas)

Sin embargo una solución se llama insaturada cuando contiene una cantidad de soluto inferior a la cantidad máxima que el disolvente es capaz de disolver a una determinada temperatura; añadiendo más cantidad de soluto éste se disolverá en la solución.

La medida de la cantidad de soluto respecto a la cantidad de disolvente se llama concentración y se mide en unidades físicas y químicas entre las que encontramos:

- generalmente cantidad de soluto por volumen de solución
- porcentaje peso/peso: cantidad de soluto en 100g de solución.
- porcentaje peso/ volumen: cantidad de soluto por 100ml de solución.
- molaridad, símbolo M: moles de soluto por litro de solución.
- molalidad, símbolo m: moles de soluto por 1000 g de solución.
- normalidad, símbolo N: equivalente de soluto por litro de solución.
- fracción molar, símbolo x: relación entre moles de soluto y el total de los moles de la solución.

•**Suspensión:** es una mezcla en la que el material, dividido finamente está disperso en otro material de tal manera que no sedimenta en breve tiempo. A diferencia de la solución, en la que las partes se unen íntimamente dando origen a un líquido perfectamente transparente, en la suspensión la mezcla es opaca y turbia.

•**Dispersión:** es un sistema coloidal constituido por varias fases, normalmente dos, la prevalente se llama dispersante y las otras dispersas. Se caracterizan por tener fases dispersas de diámetro $> 1 \mu\text{m}$ visibles a nivel macroscópico.

Se pueden obtener espumas si la fase dispersa es gaseosa, emulsiones cuando es líquida y suspensiones cuando es sólida.

Un **coloide**: es un sistema formado por dos o más fases, principalmente una continua, normalmente fluida, y otra dispersa en forma de partículas generalmente sólidas. La fase dispersa está presente en menor proporción. Normalmente la fase continua es líquida, pero pueden encontrarse coloides cuyos componentes se encuentran en otros estados de agregación. Se trata de una sustancia que se encuentra finamente dispersa, intermedio entre la solución homogénea y la suspensión heterogénea.

El nombre de coloide proviene de la raíz griega *kolos* que significa «que puede pegarse». Precisamente hace referencia a una de las principales propiedades de los coloides: su tendencia espontánea a agregarse o formar coágulos. Las partículas Los coloides se diferencian de las suspensiones químicas, principalmente en el tamaño de las partículas de la fase dispersa. en los coloides no son visibles directamente, sino a nivel microscópico (entre 1 nm y 1 μm). Otra diferencia clara es que al reposar, las fases de una suspensión química se separan, mientras que las de un coloide no lo hacen. Además, la suspensión química es filtrable, mientras que el coloide no.

III. LA DISPERSIÓN ALCOHÓLICA: DEL "MICRO" AL "NANO"

1. ALCOHOL ISOPROPÍLICO⁴⁶, MEDIO DISPERSANTE.

Como ya he destacado, el agua como medio de la dispersión resultaba ser fuente de inestabilidad, y su aporte; inevitablemente abundante; de consecuencias negativas para los sistemas porosos murales. Es por eso que los primeros estudios de la década de los 90 se centraron en la búsqueda de un médium alternativo para realizar la dispersión del hidróxido de calcio. Rodorico Giorgi⁴⁷ centró su tesis de licenciatura en el estudio de dichas suspensiones y en la sustitución del agua por alcoholes alifáticos de cadena corta, en particular el alcohol propílico (1-propanol) y alcohol isopropílico (2-propanol), siendo este último, como ya explicaré más adelante, el que fue tenido finalmente en cuenta para la realización de tales dispersiones.

La elección de dichos alcoholes garantizaban los requisitos indispensables para ser considerados idóneos: volatilidad, baja tensión superficial, poca viscosidad, no toxicidad, e inercia química⁴⁸

La volatilidad hace que el medio dispersante, no se quede en el interior de la superficie pictórica por períodos largos de tiempo (como sí ocurre con el agua). La baja tensión superficial permite a la dispersión penetrar en profundidad, permitiendo al reactivo disperso a alcanzar los primeros milímetros del *intonachino* (i.e *intonaco* pictórico) aprovechando la fuerza de succión capilar que aumenta precisamente con la disminución de la tensión superficial, arrastrando consigo las partículas de hidróxido de calcio disperso, evitando además de este modo la disposición de dichas partículas en superficie hecho que conllevaría a la formación de velos blanquecinos.

Por lo que respecta a la viscosidad, ésta será moderada, contribuyendo a la penetración de la dispersión en el interior del sustrato poroso. Sin olvidar por último que para conseguir la

⁴⁶ **CH₃ – CH₂ – CH₂OH** = 1-propanol o alcohol n-propílico/alcohol propílico
CH₃- CHOH- CH₃ = 2- propanol o alcohol isopropílico.

⁴⁷ **RODORICO GIORGI**, *Sospensioni stabili di idrossido di calcio in alcoli alifatici a catena corta. Applicazioni nell'ambito della conservazione dei beni culturali*, Tesi di laurea in Chimica, Facoltà di Scienze Matematiche Fisiche e Naturali, Università degli Studi di Firenze, 1996, Biblioteca di Chimica dell'Università degli Studi di Firenze.

⁴⁸ La *inercia química* es la propiedad de algunas especies químicas de no reaccionar químicamente. En otras palabras, es la poca tendencia de una especie química a reaccionar químicamente con otras.

estabilidad de la dispersión, será fundamental que el médium dispersante posea inercia química, hecho que no siempre puede ser garantizado por parte del disolvente tomado en consideración. El medio dispersante debe además no ser tóxico, condición indispensable para la salud de las personas que manipulan y aplican dicha dispersión.

Teniendo en cuenta estas características y con el fin de evitar los problemas inherentes a la estabilidad de la dispersión acuosa de hidróxido de calcio, las operaciones realizadas en esta línea de estudio iniciada en la década de los 90, fueron principalmente dos: la primera centrada en encontrar un medio disolvente alternativo al agua que ofreciese una respuesta positiva a las exigencias sobreexpuestas; y la segunda dirigida al estudio y puesta a punto de síntesis más sofisticadas que consintieran obtener dimensiones más pequeñas de las partículas del material reactivo: $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

El alcohol isopropílico parecía ser el mejor candidato ya que garantizaba las características necesarias citadas anteriormente y aseguraba estabilidad a la dispersión. Este disolvente pertenece a la categoría de los alcoholes alifáticos, pero algunas de sus características son semejantes a las del agua (*tab.2*)

	presión de vapor 20° C	punto de ebullición
AGUA	17 mmHg	100° C
ALCOHOL ISOPROPÍLICO	14 mmHg	97,2°C

Tabla 2. Presión de vapor a 20° y punto de ebullición correspondientes al Agua y al Alcohol isopropílico.

Este disolvente orgánico fue elegido por lo tanto como *médium* para la primera dispersión que se realizó con *grassello* comercial como fase dispersa, siendo el primer paso de los estudios y estrategias de síntesis que derivaron finalmente en la obtención del material deseado: las nanopartículas de hidróxido de calcio.

Por supuesto, antes de seleccionar el alcohol idóneo, se estudiaron varios alcoholes que reunían a priori los requisitos indispensables; desde el normal-propílico al isopropílico, pasando por el butílico y el isobutílico, entre otros, descartados estos dos últimos por ser demasiado volátiles y sobre todo por su olor desagradable. Se eligieron finalmente como idóneos el normal-propílico (1-propanol) y el isopropílico (2-propanol) demostrando ambos

una buena estabilidad. El normal-propílico manifestaba una mayor estabilidad, aunque ligera, respecto al isopropílico, pero en vista de que la diferencia era ínfima y el primero resulta ser un disolvente muy costoso, se optó por la elección del alcohol isopropílico para la realización de las dispersiones de hidróxido de calcio. En la tesis de Rodorico Giorgi citada anteriormente, existe un listado y examen detallado de todos los alcoholes que fueron tenidos en cuenta para dicho estudio⁴⁹.

En las primeras experimentaciones de dispersiones alcohólicas se usaron coloides de dimensiones micrométricas, todavía no nanométricas. Las dimensiones de las partículas de *grasello* eran variadas y poco homogéneas, pero del orden de 3-4 μm . El tiempo de sedimentación de dichas partículas en dispersión alcohólica fue calculado de alrededor de 16 horas, mientras que las suspensiones del mismo hidróxido en agua podía registrarse su precipitación pasados solamente los primeros 30 minutos, hecho que constataba una mejoría en las prestaciones de la dispersión, considerándose un gran avance dentro de esta línea de investigación.

De esta manera, se demostraba que cambiando el disolvente de la dispersión aumentaba la estabilidad de la misma. Si además se lograba modificar el tamaño de las partículas se conseguiría obtener mejores resultados. Para obtener la reducción de las dimensiones de las partículas de hidróxido de calcio se propusieron varias metodologías que han derivado en la síntesis que actualmente se utiliza para la realización del material usado en restauración: hidróxido de calcio nanofásico en dispersión alcohólica. A través principalmente de estrategias de dos métodos de síntesis que explicaré más adelante después de hacer alguna aclaración sobre los sistemas nanométricos.

2. LA NANOTECNOLOGÍA APLICADA A LA RESTAURACIÓN

Se define como cuerpo de dimensión nanométrica aquel cuerpo que posea al menos una de las tres dimensiones espaciales (x,y,z) de tamaño inferior a 100 nm. El nanómetro es una unidad de medida de longitud que corresponde a 10^{-9} m, una mil millonésima parte del metro; el micrómetro (o micra) es una millonésima parte del metro 10^{-6} m; como el milímetro es una milésima parte del metro 10^{-3} m.

⁴⁹RODORICO GIORGI, 1996.

Nanómetro nm	0,000000001 m ó 10^{-9} m	1mil millonésima parte del metro
Micrómetro μm	0,000001 m ó 10^{-6} m	1millonésima parte del metro

Para la obtención de sistemas nanométricos se consiguió precipitar dos fases homogéneas en un líquido de reacción, y se sometió dicho producto a varios lavados de purificación y baños de ultrasonidos con la finalidad de obtener partículas coloidales de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ con las dimensiones deseadas, esto es, coloides con tamaño del orden de 10^{-9} m dispersos en disolventes alifáticos de cadena corta.

De hecho las dimensiones minúsculas de estos coloides (de 100 a 250nm) unido a la baja tensión superficial del alcohol isopropílico en el cual se dispersan, asegura una óptima impregnación por succión capilar, asegurando una capacidad de penetración de la dispersión en el interior de la estructura porosa (unos 200-300 μm) alcanzando poros muy pequeños, difícilmente alcanzados con metodologías tradicionales.

Cuando el alcohol se evapora, las partículas del hidróxido de cal reaccionan con el anhídrido carbónico presente en la atmosfera y se unen al carbonato de calcio de la superficie pictórica y del *intonaco* por carbonatación, uniéndose a ellos con el mismo proceso que ha producido el fresco en origen. De hecho las dimensiones nanométricas de las partículas de hidróxido de calcio conllevan a una mejor relación superficie/volumen, garantizando así una mejor interacción con el CO_2 y por lo tanto un óptimo proceso de carbonatación.

La finalidad de las dispersiones es la de introducir en el interior de la matriz porosa degradada la cantidad necesaria de hidróxido de calcio para consolidar los morteros y la superficie pictórica disgregada, aprovechando el proceso de cristalización del producto disperso aplicado. La formación de cristales de calcita debería crear puntos de anclaje entre los gránulos de pigmento levantados y los gránulos de mortero pulverulento, garantizando así la posibilidad de proceder a sucesivos tratamientos de limpieza con mayor seguridad. Por

ello, su uso es de suma utilidad en fase de pre-consolidación, permitiendo a los restauradores de devolver las faltas de cohesión por medio de un material inorgánico y completamente afín al material original, ya que es químicamente idéntico al hidróxido de calcio empleado en origen, del cual la pintura degradada resulta carecer de ello. El uso de nanopartículas coloidales de Ca(OH)_2 permite superar como ya hemos visto, algunos de los inconvenientes típicos de los tratamientos a base de cal tradicionales ("agua de cal"). Entre los inconvenientes más destacados: el posible proceso incompleto de carbonatación; la escasa penetración; el exceso de agua necesario para su aplicación (con todas las consecuencias que el uso de ésta pueda acarrear), sin olvidar que, tratándose de suspensiones inestables, el compuesto precipita en superficie creando velos blanquecinos.

3. SÍNTESIS DE LAS NANOPARTÍCULAS DE HIDRÓXIDO DE CALCIO

La síntesis que ha permitido estos resultados, nace de la puesta a punto de otros procedimientos de síntesis de dispersión objeto de estudios de tesis de licenciatura y doctorados que iniciaron en los años 90' del siglo pasado. El primer paso hacia los nanomateriales se hizo en el momento en que se decidió aprovechar las características del hidróxido de calcio, en calidad de consolidante preventivo, en la fase de pre-consolidación y como consolidante final en las pinturas murales⁵⁰; primero obteniendo dispersiones macrométricas, sustituyendo el medio dispersante hasta entonces empleado (el agua), por alcoholes alifáticos de cadena corta; para finalmente conseguir a través de varios procesos de síntesis, las dispersiones de dimensiones nanométricas.

De los estudios de Giorgi *et al.*⁵¹, se obtuvieron los primeros resultados de las primeras experimentaciones de laboratorio de la dispersión del *grassello* en alcohol (0,25gr de Ca(OH)_2 en 40 ml de alcohol isopropílico), ofrecían resultados apreciables y gratificantes. La

⁵⁰ *Op. cit.* RODORICO GIORGI.1996

PIERO BAGLIONI, RODORICO GIORGI, "Metodologie chimico fisiche innovative per la conservazione dei dipinti murali", *OPD Restauro*, 1999, n.11, pp. 76-84.

GIORGI R., DEI L., BAGLIONI P." A new method for consolidating wall paintings based on dispersion of lime in alcohol". *Studies in Conservation*, 45.2000, pp 154-161

⁵¹ *Op. cit.*GIORGI R., DEI L., BAGLIONI P. 2000. 154-161pp

Op. cit. BAGLIONI P. GIORGI R. 1999, pp. 76-84.

*Op. cit.*GIORGI R. 1996

estabilidad de la dispersión en el disolvente orgánico, como ya he explicado era de alrededor de las 16 horas (estabilidad del 86% del *grassello*). Dicha estabilidad había incrementado considerablemente respecto a las dispersiones del mismo material con agua como medio dispersante; que en tan sólo 30 minutos ya se veía sedimentar en amplios estratos en el fondo del recipiente. Además el 1-propanol contribuía precisamente a mejorar la estabilidad de la dispersión, debido a la combinación de las interacciones electrostáticas e hidrofóbicas, que contribuían a la prevención de la sedimentación y la agregación de las partículas. Para conseguir que la dispersión fuese más eficaz se tenía que trabajar sobre las dimensiones de las partículas de la fase dispersa.

Para obtener partículas más pequeñas, el primer paso fue someter el *grassello* comercial a baños de ultrasonidos de diferente potencia de emisión y duración hasta afinar el proceso. Con baños de 40 W de potencia (*Branson B-12 ultrasonic bath*) y 6 minutos de duración se obtienen partículas de dimensiones micrométricas y de tamaño diezmado respecto al material presente en la naturaleza, esto es, de 2 μm respecto a los 3-4 μm del *grassello* de partida. De esta dispersión se estudiaron las capacidades cohesivas-adhesivas con la simulación de morteros *facsimil*, creando unas muestras-tipo de 50x50x10mm con varias proporciones de composición de cal y arena. Desde 1:2 y 1:3; proporciones de un mortero de pintura mural común; hasta 1:8 - 1:10, proporciones que servían a simular condiciones de empobrecimiento del aglutinante típicas de un mortero degradado y sin cohesión. Varias pruebas de laboratorio confirmaron la eficacia bajo una testificación exhaustiva; en la que se midió el grado de carbonatación y las propiedades físico-estructurales; tales como la cohesión superficial y la resistencia, la permeabilidad y la capilaridad de las muestras de cada tipo de mortero objeto de experimentación, así como la variación de la porosidad antes y después del tratamiento con las dispersiones de hidróxido de calcio en alcohol isopropílico.

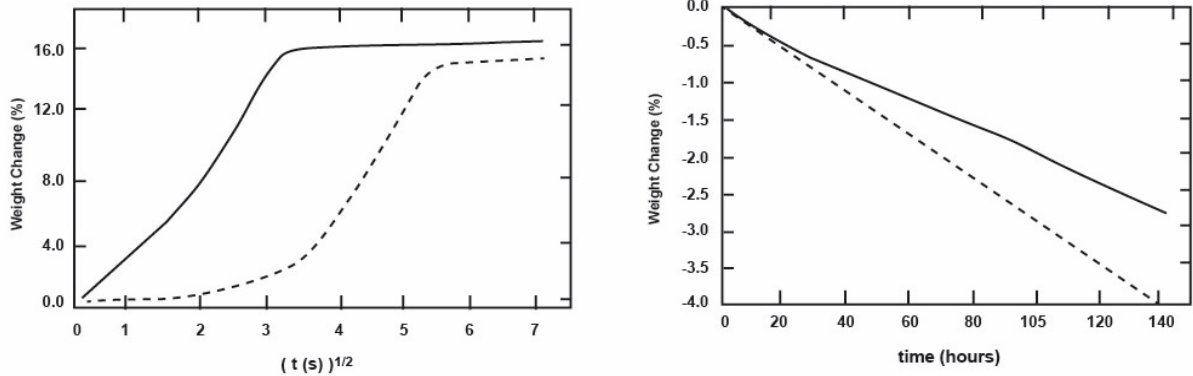


Fig.2 Izquierda: Ascensión capilar de las muestras de los morteros de cal y arena en proporción 1:8 en volumen. Línea continua: muestra sin tratar. Línea discontinua: muestra tratada con dispersión de hidróxido de calcio/1-propanol. **GIORGI R., DEI L., BAGLIONI P.** "A new method for consolidating wall paintings based on dispersion of lime in alcohol". *Studies in Conservation*, 45, 2000, pág 157

Fig. 3 Derecha: Permeabilidad al vapor de agua de las muestras de los morteros de cal y arena en proporción 1:8 en volumen. Datos en vertical cambio de peso, datos en horizontal tiempo en horas Línea continúa: muestra sin tratar. Línea discontinua: muestra tratada con la dispersión de hidróxido de calcio/ 1-propanol. Gráfico realizado en base al publicado **GIORGI R., DEI L., BAGLIONI P.** "A new method for consolidating wall paintings based on dispersion of lime in alcohol". *Studies in Conservation*, 45 ,2000, pág. 157.

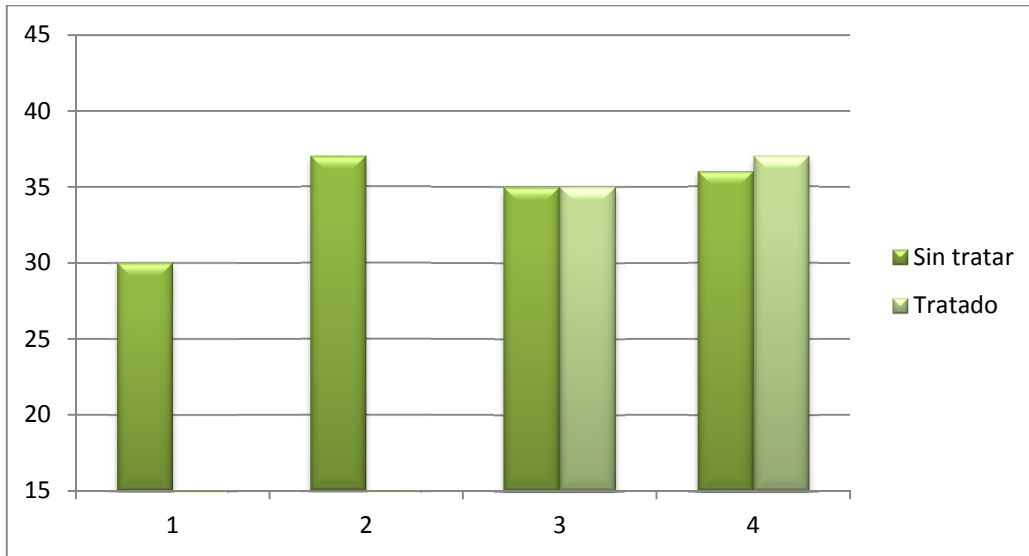


Fig.4 Porosidad total de las muestras reflejado en % de los morteros con diferentes proporciones de cal y arena antes y después del tratamiento con dispersiones alcohólicas de hidróxido de calcio en 1-propanol. Las muestras 1-4 tienen una proporción de cal y de arena de 1:2, 1:3, 1:5 y 1:8 respectivamente. Las columnas de color verde oscuro muestran la porosidad en porcentaje antes del tratamiento, las columnas claras la porosidad después del tratamiento. Gráfico realizado en base al publicado en **GIORGI R., DEI L., BAGLIONI P.** "A new method for consolidating wall paintings based on dispersion of lime in alcohol". *Studies in Conservation*, 45. 2000, pág 157

En vista de los buenos resultados obtenidos en laboratorio, las dispersiones alcohólicas fueron testadas por primera vez *in situ*, en las pinturas murales del pintor *Andrea da Firenze* (1366-68) en el "*Cappellone degli Spagnoli*" en *Santa María Novella* de Florencia. Se realizó una prueba en la fase de pre-consolidación, en sustitución al caseinato de calcio; para evitar el uso de la caseína siendo éste un material de óptimas propiedades adhesivas pero no completamente compatible con la naturaleza del substrato carbonatado, y en algunas circunstancias puede demostrarse sensible a los agentes de limpieza, sin olvidar que resulta en potencia una sustancia que puede favorecer la proliferación de microorganismos. Con el uso de las dispersiones de hidróxido de calcio se introducía de este modo, un material

completamente compatible con la matriz inorgánica del mortero, material que Luigi Dei calificará más tarde de "*full compatible*".

Para esta primera experimentación sobre pintura mural de partículas micrométricas, se tomó como zona de prueba una pequeña porción de pared de 30x30cm. Se aplicó la dispersión alcohólica de hidróxido de calcio a pincel, mediante la interposición de Papel Japón, facilitando de este modo su aplicación sin correr el riesgo de dañar la superficie pictórica debido a la fuerte degradación manifestada. Procediendo de este modo se tenía la tranquilidad de no comprometer la integridad de los fragmentos levantados o los gránulos de pigmento pulverulento de la superficie pictórica. Para la elección del gramaje del papel Japón se tuvo en cuenta que dicho gramaje favoreciese y permitiese la penetración de todas las partículas de la dispersión de hidróxido de calcio. Una vez aplicado el producto y retirado su exceso, el papel Japón se quitaba.

La primera aplicación se realizó con 100ml de dispersión ligeramente diluida respecto a las pruebas de laboratorio, con el fin de evitar la formación de velos blanquecinos; (0,5 g de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en lugar de 0,625g por 100 ml de 1-propanol), dejándolas actuar hasta su completa carbonatación antes de realizar una segunda aplicación. La segunda aplicación, se consideró necesaria en vista de los resultados de las pequeñas pruebas de limpieza realizadas posteriormente al tratamiento, con la finalidad de medir la eficacia del efecto consolidante de la dispersión. Dichas pruebas demostraron la necesidad de una segunda aplicación en vista de que la superficie no había recobrado la cohesión necesaria para soportar la acción de los agentes de limpieza y las operaciones mecánicas necesarias para llevar a cabo dicha limpieza.

Una semana más tarde se pudo realizar la segunda aplicación, esta vez bastaron sólo 70ml de dispersión, debido a que se verificaba una saturación de la zona tratada ya con dicha cantidad. Si bien, después de la primera aplicación las propiedades mecánicas no eran todavía aceptables para poderse realizar la posterior limpieza de la zona, sí se manifestaba una reducción de la porosidad, y muestra de ello fue precisamente la necesidad de menor cantidad de aporte de dispersión. Esta segunda aplicación se dejó actuar durante 10 días, retirando los excesos depositados en superficie y midiendo constantemente mediante pequeñas pruebas de limpieza la resistencia del material. Pasado un mes del tratamiento se

confirmó que la cohesión ya estaba re-establecida, obteniendo un resultado comparable al del tratamiento tradicional de pre-consolidación con caseinato de calcio al 3%⁵².

Después de la pre-consolidación se pudo proceder con el método de consolidación "Ammonio-Bario" (método *Ferroni-Dini*) como estaba previsto en el proyecto de restauración, con excelentes resultados sin haber introducido ningún material orgánico y preservando las propiedades físico-químicas del substrato artístico.

A este primer trabajo, se añadieron numerosos estudios en beneficio de mejores resultados, dirigidos a la obtención de material sub-micrométrico. Moira Ambrosi⁵³ hizo ulteriores investigaciones acerca de la estabilidad cinética de los alcoholes en micro-partículas (1-2 μ m) de Ca(OH)₂. Confirmó que se consigue una mayor estabilidad en proporción al espesor de la parte hidrofóbica de las partículas del hidróxido, impidiendo su rápida agregación. La estabilidad crece siguiendo este esquema: *1-propanol* > *etanol* > *2-propanol*. De hecho, se sabe que la estabilidad está afectada por la absorción de moléculas de disolvente por parte de las partículas, desestabilizando el sistema coloidal. Este aspecto llevó a ulteriores discusiones y la investigación avanzó con un mismo objetivo: la obtención de nanopartículas que favoreciesen la penetración en los estratos pictóricos, incluso a través de poros de dimensiones ínfimas. La mayor penetración aportaría mayor efectividad al tratamiento y evitaría su sedimentación en superficie, reduciendo la posibilidad de formación de pátinas blanquecinas. Obteniendo una material "nano-arte-compatible"⁵⁴ con prestaciones altamente competitivas. Las investigaciones del equipo del CGSI llegaron a un buen fin, y se

⁵² Para más detalles sobre esta primera aplicación y datos específicos de las pruebas previas de laboratorio de dicha dispersión ver **GIORGI R., DEI L., BAGLIONI P.** "A new method for consolidating wall paintings based on dispersion of lime in alcohol". *Studies in Conservation*, 45.2000, pp 158-161

⁵³ **MOIRA AMBROSI** *Preparazione e caratterizzazione chimico-fisica di nanoparticelle cristalline di Ca(OH)₂. Applicazioni nell'ambito del consolidamento di pitture murali.* Tesi di laurea in Chimica, Facoltà di Scienze Matematiche Fisiche e Naturali, Università degli Studi di Firenze, 1996, Biblioteca di Chimica dell'Università degli Studi di Firenze.

AMBROSI M., DEI L., GIORGI R., NETO C., BAGLIONI P. "Colloidal particles of Ca(OH)₂: properties and applications to restoration of frescoes". *Langmuir* 17. 2001, pág. 4251

⁵⁴ Según propias palabras de Luigi Dei en su ponencia "L'arte dei nanomateriali per la conservazione dell'arte" en la jornada de estudio *Giornata della Scienza* el 18 de Marzo del 2011 en el Aula Magna del *Polo delle Scienze Sociali*

consiguieron sintetizar partículas nanométricas estables de hidróxido de calcio que acabaron comercializándose bajo el nombre de *Nanorestore*⁵⁵.

Síntesis de Nanopartículas de hidróxido de calcio.

La síntesis de productos de estructura nanométrica representa un objetivo de primordial interés para la ciencia y la tecnología de los materiales. Es por ello, que gran parte de la investigación de base en el campo de las nanotecnologías ha sido destinada sobre todo a la metodología de preparación. Han sido desarrolladas para ello numerosas técnicas de síntesis. En el caso de las nanopartículas de hidróxido de calcio, dichas síntesis han tenido como objetivo principal el control del tamaño, forma y cristalinidad de las propias partículas. Entre las muchas metodologías de síntesis podemos enumerar las siguientes: por síntesis de fase heterogénea⁵⁶, por síntesis de fase homogénea y por microemulsiones⁵⁷ al que se suma un reciente procedimiento de síntesis desarrollado por un grupo de científicos de la universidad de L'Aquila que propone la obtención de nanopartículas de calcio a través de resinas de intercambio aniónico.⁵⁸

Dichas estrategias de síntesis se basan en dos conceptos esenciales, y siguiendo dos técnicas: de *Break down* (i.e. de arriba a abajo) y de *Bottom up* (i.e. de abajo a arriba). En los procesos

⁵⁵ Como ya he anotado CTS comercializa el producto desarrollado por el departamento de Química de la Universidad de Florencia *CGSI* desde 2008. Próximamente el propio departamento de química venderá sus propios productos en una línea exclusiva para el campo de la restauración. Para ello han creado el portal "*Solutions for the Conservation of Cultural Heritage*". Existe otro producto de características análogas que se comercializa con el nombre de *CaLoSil*[®] desarrollado por el Instituto alemán IBZ-Freiberg(Ziegenbald).

⁵⁶ Para síntesis por fase heterogénea de nanopartículas de cal con uso en lapídeo ver: **RODRIGUEZ-NAVARRO C, SUZUKI A, RUIZ-AGUDO E.** "Alcohol dispersions of calcium hydroxide nanoparticles for stone conservation". *Langmuir*. 2013. pp 11457-70.

⁵⁷ **ALESSANDRO NANNI Y LUIGI DEI** en 2003 pusieron en práctica síntesis de nanopartículas de Ca(OH)_2 en microemulsiones *w/o* (*water-in-oil*) en donde la fase *oil* era el ciclohexano. Ambas fases emulsionadas contenían respectivamente Ca^{2+} y OH^- : C12 E4/ciclohexano/NaOH/CaCl₂. Consiguiendo nanopartículas realmente pequeñas de 2-10 nm, pero demasiado reactivas en contacto con la atmósfera CO_2 , y por lo tanto se desestimó su uso para la consolidación de pintura mural

BAGLIONI P, CHELLAZZI D, GIORGI R *Nanotechnologies in Conservation of Cultural Heritage: Compendium of materials and techniques*. Ed Springer . 2015 pp 27-28

⁵⁸ **DANIELE V., TAGLIERE G., DEL RE G., VOLPE R.** "A new and original method to produce Ca(OH)_2 Nanoparticles by using Anion Exchange Resin" en *Advances in Nanoparticles*. n.4 .2015, pp. 17-24

Break down las nanopartículas son obtenidas mediante procesos de miniaturización aplicando diferentes técnicas de molienda mecánica, o de descomposición térmica. Mientras que, en los procesos de *Bottom up*, se sintetizan nanopartículas mediante el depósito y crecimiento de cristales a partir de soluciones en fase líquida o vapor; con métodos *sol-gel*; por método de *spray* pirólisis o mediante métodos de precipitación química. Los procesos *Bottom up* por precipitación química han sido aplicados con éxito en la obtención de material nanoestructurado empleado en restauración, como es el caso de las nanopartículas de hidróxido de calcio.

La estrategia de síntesis obtenida por precipitación de fases homogéneas es la que ha sido seguida para la obtención del material nanométrico. De todas las técnicas, la síntesis en fase líquida es la menos compleja. Esta tipología de síntesis se define en "fase homogénea", en cuanto todos los procesos realizados en la síntesis y en el control de las características obtenidas, son llevados a cabo en un sistema homogéneo. Existen fundamentalmente dos estrategias de síntesis de fase homogénea: en agua, y en dioles (glicol-etilénico).

Estrategias de síntesis de nanopartículas de hidróxido de calcio en fase homogénea

Las nano-partículas de hidróxido de calcio se sintetizan según varios procesos en los cuales se obtienen cristales nanodimensionados de forma hexagonal. Uno de estos métodos es la síntesis de fase homogénea, que se consigue haciendo precipitar hidróxido de calcio a partir de CaCl_2 y NaOH en solución acuosa, y en condiciones de sobresaturación a temperaturas entre 60°C y 90°C . Dicha síntesis, fue la primera experimentada por *CSGI* y permitió obtener material sub-micrométrico de hexágonos de hidróxido de cal que poseían al menos una de las 3 dimensiones espaciales (x, y, z) de medida comprendida entre 10^{-6} (rango de medida de micrómetros, μm) y 10^{-9}m (rango de medida de nanómetros, nm).

La finalidad como ya reiterado varias veces, era la obtención de partículas más pequeñas todavía, con el objeto de dotar al sistema la posibilidad de consolidar zonas con porosidad reducida, pudiendo de este modo penetrar aún más y ocupar los poros de diámetro mayor a través de aglomerados de partículas en lugar de una única partícula de hidróxido micrométrico. Las partículas fueron preparadas a partir de volúmenes iguales de soluciones acuosas de NaOH y CaCl_2 que se calentaron separadamente, resultando ser la temperatura elevada un factor que favorecía la síntesis de partículas más pequeñas, con una menor

aglomeración entre las partículas y de mayor simetría entre los cristales obtenidos de Ca(OH)_2 . De aquí la puesta a punto de una primera síntesis de fase homogénea, obtenida haciendo precipitar hidróxido de calcio a partir de CaCl_2 y NaOH en agua a una temperatura constante de 90°C ⁵⁹. Después de los lavados de los productos de reacción cuya completa eliminación de los residuos de Cloruro de Sodio (NaCl) se controlaba mediante test de Nitrato de Plata (AgNO_3), y después de proceso de sonicación⁶⁰ o baño de ultrasonidos, el material resultante presentaba una concentración del 95% de agua sobre un 5% de hidróxido de calcio de neo-formación. Siendo el agua, como ya reiterado, el parámetro que más desestabiliza la dispersión, se debía disminuir esa proporción antes de la propia dispersión en el alcohol isopropílico, ya que el producto de síntesis obtenido poseía un porcentaje demasiado elevado de H_2O . Razón ésta, por la que se procediese a un secado en estufa que llevase las partículas a una relación de agua e hidróxido de calcio similares a las de *grassello*, por lo tanto del 45% de H_2O y 55% de Ca(OH)_2 ; y poder posteriormente añadirlo al medio dispersante elegido⁶¹. A pesar de los resultados obtenidos, era evidente que la dispersión seguía demostrándose aún inestable, y el método no permitió obtener el objetivo marcado: nanoprismas hexagonales con lados más pequeños de 100nm.

Era evidente pues, la necesidad de optimizar el proceso de síntesis intentando limitar lo más posible el porcentaje de H_2O y crear partículas que asemejasen en todo y para todo al *grassello* comercial, en la composición por supuesto, pero que se diferenciases de éste en sus dimensiones.

De aquí nace la puesta a punto de una segunda síntesis en dioles⁶² (en lugar del agua) a través de la cual se pudiese obtener partículas nanométricas de forma hexagonal que

⁵⁹ El Cloruro de Calcio disuelto en agua a temperatura de 90° dentro del recipiente de reacción se le añade gota a gota el hidróxido de sodio, disuelto éste a su vez en agua

⁶⁰ **Sonicación:** es el acto de aplicación de la energía del sonido, normalmente a través de ultrasonidos, para agitar las partículas de una muestra con diversos fines. Los ultrasonidos son sonidos de frecuencia más allá de lo perceptible por el oído humano. La aplicación de ultrasonidos para mejorar procesos químicos se conoce con el nombre de sonoquímica utilizando frecuencias entre 20 y 40 KHz.

⁶¹ **AMBROSI M., DEI L., GIORGI R., NETO C., BAGLIONI P.** "Colloidal particles of Ca(OH)_2 : properties and applications to restoration of frescoes". *Langmuir* 17 (2001) 4251-4255 pp.

⁶² **SALVADORI B., DEI L.** "Synthesis of Ca(OH)_2 nanoparticles from Diols". *Langmuir* vol.17 no.8 2001, pp. 2371-2374

garantizasen las mismas características de relación del *grassello* comercial en cuanto a su contenido de agua (45% de H₂O y 55% de Ca(OH)₂) y al menos uno de los lados midiesen 100nm. Para ello la estrategia de síntesis debía hacerse en medio orgánico en lugar de medio acuoso. Los dioles seleccionados fueron: 1,2-etanodiol/ etilenglicol (ED) y 1,2-propanodiol/propilenglicol (PD). En las experimentaciones anteriores se había demostrado que aumentar la temperatura era un requisito fundamental para obtener partículas más pequeñas, y por ello se decidió aumentar aún más el parámetro temperatura alrededor de los 150°⁶³.

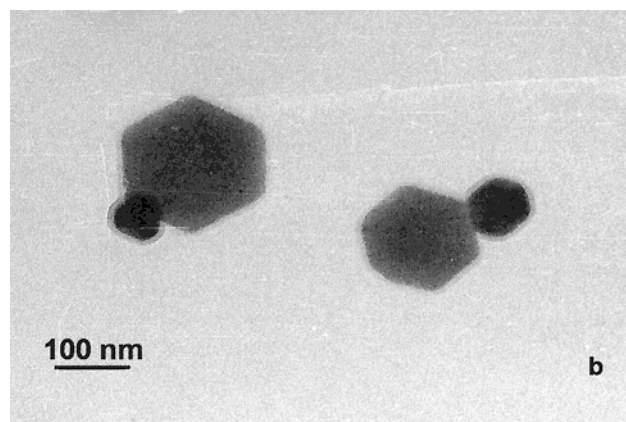


Fig.5 Imagen TEM, (microscopía electrónica de electrones) de la síntesis en dioles de nanopartículas de hidróxido de calcio obtenida después de cinco procesos de peptización. Imagen publicada en SALVADORI B., DEI L. 2001⁶⁴.

Ambas estrategias sintéticas, permiten obtener nanopartículas de cal apagada de gran calidad, de dimensiones variables entre 65 y 250nm. Las partículas obtenidas en ambos casos, presentan dimensiones micrométricas de agregados de partículas nanométricas. La segunda metodología, realizándose a temperatura más elevada produce partículas de hidróxido de cal más pequeñas, aunque conlleva un proceso más complejo de sucesiva purificación y peptización, debido a la presencia de los dioles en el lugar del agua en el

BARBARA SALVADORI. *Nanomateriali inorganici per il consolidamento di manufatti di interesse artistico architettonico.* Università degli Studi di Firenze. Dottorato di Ricerca in Scienza per la Conservazione dei Beni Culturali. Tutore: Luigi Dei. Biblioteca Nazionale di Firenze e Roma. Dicembre 2004.

⁶³ Síntesis en medio orgánico de una solución de Cloruro de Calcio (los dioles seleccionados en los primeros estudios fueron dos 1,2-etandiol y 1,2-propandiol) en un recipiente de reacción al que se añade gota a gota una solución acuosa de hidróxido de sodio a temperatura constante de 150°.

⁶⁴ *Op.cit.* SALVADORI B., DEI L.2001, pág 2372

proceso de síntesis. Para separar estas partículas son necesarios varios lavados en 2-propanol (alcohol isopropílico) y deben someterse al baño de ultrasonidos. Mediante tal proceso, conocido también como peptización; se consigue su separación obteniendo partículas hexagonales de mayor o menor tamaño.

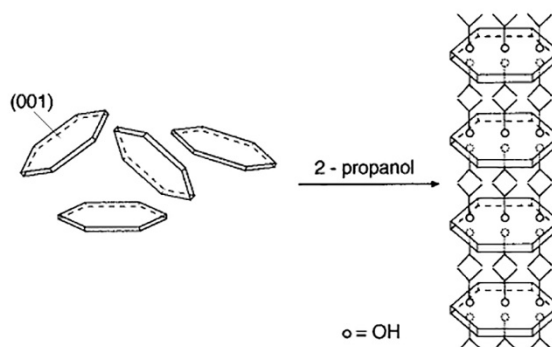


Fig. 6 Modelo de la alineación de plaquetas hexagonales de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en 2-propanol.

Imagen publicada en **SALVADORI B., DEI L.** 2001⁶⁵.

Los estudios científicos realizados por Barbara Salvadori junto a Luigi Dei del CSGI⁶⁶ constataron mediante pruebas de laboratorio que variando uno de los parámetros de la estrategia de síntesis y manteniendo los otros constantes: temperatura, tiempo de envejecimiento, relación molar de los reactivos; se pueden obtener diferentes formas y tamaños de partículas. Dependiendo de la relación molar de los reactivos; variando por ejemplo las condiciones estequiométricas; podemos obtener diferentes tamaños de partículas (con valores no estequiométricos se obtienen partículas de 50-100nm; mientras que partículas más grandes, de 60-150nm, se consiguen con valores por debajo de condiciones estequiométricas). Se verificó también en dicho estudio, que variando el tiempo de envejecimiento se obtienen diferentes formas (hexagonales en 40 minutos y aparentemente esféricas con tan sólo 5 minutos)⁶⁷.

⁶⁵ *Op.cit.* **SALVADORI B., DEI L.** 2001, pág 2374

⁶⁶ *Op.cit.* **SALVADORI B., DEI L.** 2001, pp. 2371-2374

⁶⁷ Ver figura 5 pág.325

SALVADORI B., DEI L. "Synthesis of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanoparticles from Diols". *Langmuir* vol.17, no.8. 2001, pp. 2371-2374

Las partículas obtenidas eran sucesivamente dispersas en alcohol isopropílico, medio que ya había sido estudiado como idóneo en las primeras dispersiones micrométricas puestas a punto a finales de los años 90' del siglo pasado. La concentración idónea de referencia era la de 0,5 gramos de hidróxido de calcio por 100 cm³ de medio dispersante, resultando ser una dispersión de hidróxido de calcio igual a tres veces la concentración de una solución saturada de hidróxido de calcio del común *grasello* (1,6-1,7 g/l). Hay que recalcar que este tipo de concentración, en la aplicación real en las pinturas murales no se emplea nunca, ya que es demasiado concentrada, con fuerte riesgo de formación de veladuras blanquecinas, de hecho la metodología del tratamiento con nanopartículas de calcio prevé un amplio abanico de concentraciones de soluciones de hidróxido de calcio a usar. Dependiendo de las varias situaciones que se presentan en cada superficie a tratar (pulverulencia, descamación, mayor o menor resistencia de la película pictórica y del mortero, presencia de fijativos orgánicos...), se requerirán concentraciones varias de hidróxido de calcio para obtener un óptimo resultado.

En este último estudio se constataron las prestaciones del alcohol isopropílico ya estudiadas como medio dispersante, efectivamente las partículas resultan mucho más estables respecto a la sedimentación que no en agua pura; debido sobre todo a la interacción entre el alcohol y la superficie de las partículas que inhiben la aglomeración entre las partículas como ya se había estudiado; y como ya dicho, al tener una tensión superficial que resulta casi un tercio del agua, penetra e impregna mucho mejor la superficie porosa arrastrando consigo las partículas dispersas en dicho alcohol llevándolas allí donde la consolidación resulte más necesaria por succión capilar.

IV. PRIMERAS EXPERIMENTACIONES EN PINTURA MURAL EN ITALIA.

La primera experimentación de las partículas de nanohidróxido de calcio directamente sobre una pintura mural, fue realizada en *Santa Maria del Fiore*, en el Duomo de Florencia sobre un fragmento de los "*Angeli musicanti*", pinturas murales de Santi di Tito datadas entre los años 1536-1603. Dicha aplicación práctica era fruto de los estudios científicos de Rodorico

Giorgi, Moira Ambrosi, Luigi Dei y Piero Baglioni que se recogen en una publicación del 2001 de la revista *Langmuir*⁶⁸.

Estas pinturas requerían de operaciones de limpieza. La superficie pictórica presentaba en general un buen estado de cohesión pero en una de las figuras de los ángeles había una zona concreta en el que se manifestaba un claro problema de disgregación de la superficie pictórica. Esta obra era perfecta para realizar la primera prueba in situ. La intervención puntual de estas pinturas se llevó a cabo con gran éxito de re-cohesión. El proceso tuvo además un impacto mediático y difusión informativa debido a la "zona pictórica" en donde fueron aplicadas. En la revista de difusión científica *Nature* se publicó un artículo en donde su editor, Phill Ball químico y físico británico, escribía una reseña en donde anunciaba con cierto humor inglés el "bonito trasero" restaurado gracias al efecto consolidante de las entonces novedosísimas nano partículas de hidróxido de calcio, sin duda la reseña contribuyó a un mayor impacto publicitario y a la difusión mediática del nuevo producto.

⁶⁸ **AMBROSI M., DEI L., GIORGI R., NETO C. & BAGLIONI, P.** "Colloidal particles of Ca(OH)₂: properties and applications to restoration of frescoes". *Langmuir*, 17, 2001, pp.4251 - 4255..

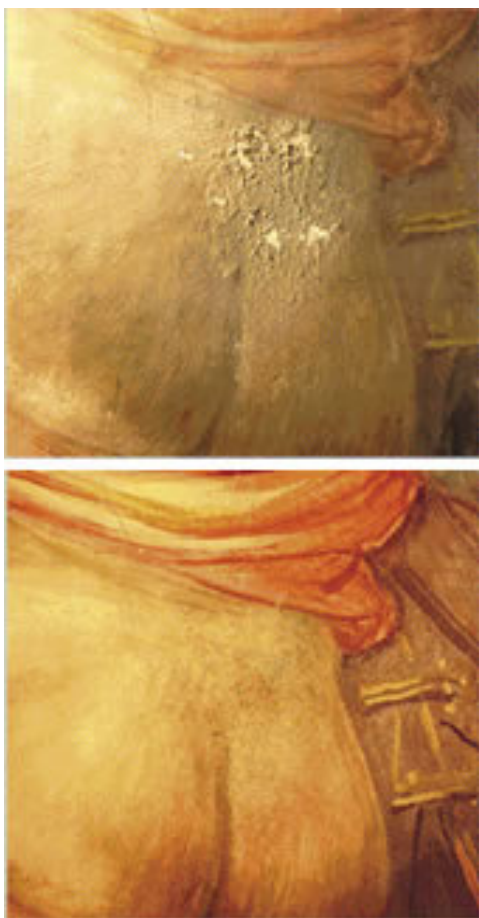


Fig.7. Fragmento antes y después de la aplicación de las nanopartículas de Cal, en uno de los "Angeli musicanti" (1536-1603) di Santi di Tito, en Santa Maria del Fiore, catedral de Florencia. Foto publicada BALL PH. 2001¹.

A esta primera y exitosa experimentación le siguieron otras aplicaciones *in situ*, en intervenciones de restauración que sirvieron como estudio para enfocar la metodología de aplicación y a determinar la diluición idónea de la dispersión base (5g/l de hidróxido de calcio en alcohol isopropílico) para obtener los mejores resultados.

La primera y más extensa, se podría considerar la aplicación realizada en el 2004 en las pinturas murales del ciclo pictórico de San Zeno de Verona, a la que Barbara Salvadori⁶⁹

⁶⁹ Barbara Salvadori es químico y doctora en *Ricerca in Scienza per la Conservazione dei Beni Culturali* (2005) en la *Università degli Studi di Firenze*. Ha trabajado en el CSGI sintetizado las nanopartículas de hidróxido de calcio junto a Luigi Dei y los demás químicos del departamento: Piero Baglioni, Rodorico Giorgi, Moira Ambrosi. Después de trabajar cuatro años en el OPD (2005-2009) en donde tuve la oportunidad de conocerla personalmente durante mi trabajo de investigación destinado a la elaboración de mi tesis, contando en todo momento con su disponibilidad y todo tipo de aclaraciones. Actualmente trabaja en el ICVBC-CNR (*Istituto per la Valorizzazione dei Beni Culturali-Centro Nazionale di Ricerca*) desarrollando varios proyectos de investigación

dedicó una buena parte de su tesis de doctorado⁷⁰. Posteriormente le siguieron las pruebas realizadas en las pinturas del siglo XIV de *La Cappella della Maddalena* en el *Museo Nazionale del Bargello*; ciclo *giottesco* que estaba restaurando el equipo del *Opificio delle Pietre Dure* en colaboración con los químicos del *CSGI*. Entre el *OPD* y *CSGI* existía ya una estrecha colaboración desde el inicio de las primeras experimentaciones con nanopartículas de hidróxido de calcio (sinergia que encuentra su origen en la relación establecida por las dos instituciones, a partir de la relación entre Enzo Ferroni y Dino Dini). En otras intervenciones de restauración, que se estaban llevando a cabo en ese momento por el *OPD* se realizaron también pruebas con el novedoso tratamiento pre-consolidante. En concreto en un luneto de Alessandro Tiarini del claustro de *Sant'Antonino* en el *Museo di San Marco* (convento de San Marco) de Florencia, entre verano y otoño del 2004. En este caso los resultados de la experimentación de la aplicación de dichas dispersiones, se presentaron bajo formato de tesis de la Escuela de Alta Formación (SAF) del *OPD* por Serena Martucci di Scarfizzi⁷¹. Dicha tesis tuvo como objetivo principal poner a punto una metodología de aplicación con dicho tratamiento pre-consolidante valorando los tiempos de carbonatación de las partículas. Además se realizaba paralelamente un estudio de la interacción diferenciada que dichas partículas pueden tener en pinturas realizadas con la técnica "affresco" o en presencia de otras técnicas pictóricas murales. El caso de la obra ubicada en el claustro de *Sant'Antonino* fue interesante además, porque se pudieron verificar los inconvenientes que se pueden presentar aplicando las nanopartículas en ambientes abiertos en los meses cálidos de verano⁷², y de cómo evitar la posible aparición de veladuras con el uso de dispersiones más diluidas y su posible eliminación en el caso de que éstas se manifiesten.

⁷⁰ *Op.cit.* BARBARA SALVADORI. 2004.

⁷¹ SERENA MARTUCCI DI SCARFIZZI. *Consolidamento preventivo e finale di pitture murali degradate. Applicazione sperimentale di nano-particelle di idrossido di calcio in laboratorio ed in situ*. Tesi di diploma di Scuola di Alta Formazione del Opificio delle Pietre Dure di Firenze. Consultable en la Biblioteca OPD, Firenze 2005.

⁷² En el mes de agosto en el claustro de *Sant'Antonino* del Museo de San Marco se pueden superar los 33° C. Bajo esas condiciones el alcohol isopropílico evapora con una facilidad extrema dificultando el uso de las nanopartículas, así como el uso de la interposición del papel Japón para su correcta aplicación.



*Fig.8 Pruebas de aplicación de micro y nano partículas de hidróxido de calcio.
Imagen cedida por Serena Martucci di Scarfizzi **MARTUCCI DI SCARFIZZI S.2005**⁷³*

⁷³ *Op. cit.* **MARTUCCI DI SCARFIZZI S.2005**.pág 92

Otra prueba experimental que se refleja en dicha tesis, se trata sin embargo, de una prueba en la cual las nanopartículas de hidróxido de calcio no pudieron ser aplicadas. En fase de pruebas su ineficacia fue demostrada debido a las características de la técnica pictórica. Hablaré de este caso-estudio más adelante como ejemplo de los casos en los que las nanopartículas de hidróxido de calcio pueden no ser efectivas debido, la mayoría de las veces, a la técnica pictórica y al proceso de envejecimiento de la materia pictórica. Normalmente esto puede ocurrir en pinturas realizadas completamente "*a secco*" con gran presencia de material orgánico como aglutinante sobre la superficie pictórica y en la que no se hay producido mineralización de la materia por el paso del tiempo (i.e pintura a témpera o al temple). En cualquier caso, hay que tener en cuenta que sobre pintura "*a secco*" en general, las nanopartículas de hidróxido de calcio tienen que aplicarse con mayor cautela ya que con su aplicación, estamos haciendo "un baño alcalino" al aglutinante orgánico de la pintura y éste podría verse afectado. A pesar de que no podemos medir el pH en un medio non acuoso, sí sabemos que existe un pH alcalino a nivel nanométrico, en la interfaz de las partículas, en dónde además dichas partículas están rodeadas de una corona de agua. Sin olvidar sin embargo que el anhídrido carbónico en ella disuelto, formará acido carbónico que podría contribuir a neutralizar la partícula de hidróxido de calcio⁷⁴. Es por ello que no debemos generalizar, y evitar a priori su uso en ciertas circunstancias teóricamente incompatibles, ya que en algunos de esos casos pueden funcionar. Su efectividad hay que testarla realizando las pruebas pertinentes en cada circunstancia.

Precisamente conseguir la aplicación en pintura mural "*a secco*" con éxito, así como el uso de las nanopartículas de hidróxido de calcio como consolidante final⁷⁵, son dos de los retos que quieren alcanzar los científicos que trabajan en la síntesis de nanopartículas empleadas en consolidación de pintura mural.

⁷⁴ "Si la alcalinidad no es muy elevada queda neutralizada por la presencia del CO₂ disuelto en el agua de la dispersión, ya que el CO₂ disuelto le añade un puntito de acidez al agua ( cido carbónico). La famosa expresión " cido+Base=Sal+Agua" toma pleno significado". Comunicación verbal de Jorge Jódar Bermúdez.

⁷⁵ Se siguen usando sobre todo como pre-consolidantes debido al nivel de penetración que pueden alcanzar, ya que se limita sólo a los primeros micrones del estrato superficial (un valor medio de 100 micrones aproximadamente)

Volviendo a los dos primeros casos aplicativos *in situ*; sin duda éstos representaron la puesta a punto de una metodología de aplicación hasta entonces completamente experimental. Estos casos sirvieron para llegar a la conclusión que debían usarse preferiblemente en concentraciones más diluidas para evitar los inconvenientes de aplicación, a ellas haré mención explícita más adelante. Este tipo de concentración de las dispersiones de nanopartículas de hidróxido de calcio, se les llamó "ultra-diluidas"⁷⁶ y durante estos años transcurridos se ha confirmado su efectividad aplicadas de este modo.

Pero me gustaría detenerme en el estudio con más detalle de estas primeras aplicaciones realizadas en el 2004 en los ciclos pictóricos, ya sea de San Zeno de Verona como en el del *Bargello* de Florencia.

LAS PINTURAS MURALES DE LOS SIGLOS XIII Y XIV DE LA CRIPTA DE SAN ZENO DE VERONA

Durante la intervención de conservación-restauración del ciclo pictórico que decora la cripta de la iglesia de San Zeno⁷⁷, de los siglos XIII y XIV⁷⁸ (el más antiguo de Verona), se tuvo la oportunidad de experimentar las dispersiones de nanopartículas de hidróxido de calcio en alcohol isopropílico para restablecer la disgregación superficial, operación imprescindible para poder continuar con las labores de limpieza. Estas pinturas realizadas "*a affresco*", "*a calce*" y "*a secco*" se encontraban muy degradadas y bajo unas condiciones de elevadísima humedad que había provocado un alto grado de pulverulencia y levantamientos a lo largo de toda la superficie pictórica⁷⁹.

⁷⁶ Como así llamaron Luigi Dei y Barbara Salvadori a la dilución idónea resultante de todos los estudios y experimentaciones realizados. La propia Barbara Salvadori me confirmaba que fueron ellos a darle esta denominación durante nuestras conversaciones durante mi investigación bibliográfica y de estudio en el laboratorio científico del *OPD. Stage* realizado gracias a la ayuda económica concedida por el Ministerio de Cultura, Educación y Deporte entre los meses mayo-diciembre 2008.

⁷⁷ Esta cripta, que guarda los restos del obispo San Zeno, conocido popularmente como el "vescovo moro" porque era originario de Mauritania; es popularmente conocida porque según la tradición fue aquí en dónde se casaron Romeo y Julieta.

⁷⁸ Algunos autores datan la reconstrucción de la cripta y las primeras decoraciones al siglo XII. Ver: **SIMEONI L.** *La basilica di San Zeno di Verona*. 1909. pág. 38.

⁷⁹ Todo ello provocado además por las fluctuaciones térmicas de 10 grados entre los meses de invierno y los de verano, así como de una humedad relativa que oscilaba entre el 75 y el 85%, produciéndose fenómenos de condensación, sobretudo en el suelo. Las eflorescencias salinas se manifestaban en toda la cripta así como la presencia de un biodeterioro marcado con presencia de hongos y bacterias.

Algunas de las pinturas cubrían las paredes, otras las columnas, otras zonas estaban pintadas incluso directamente sobre la piedra. Antes de iniciar cualquier intervención de limpieza era imprescindible actuar con una operación efectiva de pre-consolidación. Entre los materiales que forman la *praxis* común para este tipo de fase operativa, el caseinato de calcio no podía tenerse en cuenta (y mucho menos el caseinato de amonio) dada la elevadísima humedad presente en el ambiente que hubiese podido desencadenar una proliferación inmediata de microorganismos. El agua de cal y el agua de bario, se descartaron también *a priori* por el aporte elevado de agua que recibirían las paredes ya de por sí húmedas. De las pruebas realizadas para dar con el consolidante oportuno⁸⁰ la única alternativa era el *Paraloid B72* (prueba de resultado positivo de consolidación realizada al 10% en acetona). Este polímero acrílico aplicado de manera extensiva hubiese "plastificado" por completo el ciclo pictórico, favoreciendo además con ello, la formación de condensación de vapor de agua sobre la superficie pictórica dadas las condiciones de altísima humedad relativa. Toda la problemática conservativa que caracterizaba el estado de estas pinturas llevó a pensar en el uso de las dispersiones alcohólicas de nanopartículas de hidróxido de calcio. Para ello se realizó un estudio, primero de laboratorio y luego *in situ*, para dar con la concentración idónea de las partículas de hidróxido de calcio⁸¹ ya sea de dimensiones Micro como Nano. Las pruebas de laboratorio consistieron en pruebas comparativas de varias concentraciones y tiempos de aplicación, que Luigi Dei junto a Barbara Salvadori⁸² realizaron

⁸⁰ Las pruebas fueron realizadas *in situ* y los materiales testados fueron ya sea de origen natural, como sintética y silicática. Para alcanzar el nivel de consolidación idóneo se usaron concentraciones del 18% al 12% para resinas acrílicas en suspensión y emulsión. Y en el caso del Silicato de etilo hasta completo rechazo. La zona testada, ubicada en pilastres y columnas están pintadas a fresco con acabados en *secco*, a tempera y con probables añadidos de cal; a excepción de la "*Madonna del fiore*" pintada exclusivamente "*a secco*". El grosor del *intonaco* varía entre 5 y 10 mm. Sin embargo "*La fuga in Egitto*" realizada sobre pared de ladrillo, tiene un *intonachino* de 5 mm sobre un estrato de *arriccio*

⁸¹ La elección de un tratamiento inorgánico a base de hidróxido de calcio ya había sido elegido en pasado en la restauración de las pinturas de San Zeno realizada a finales de los años 70 dirigida entonces por el soplendente Renzo Chiarelli y llevada a cabo por el restaurador verones Pierpaolo Cristani que empleó en tal ocasión el agua de Cal como consolidante con resultados satisfactorios para dicha intervención.

Ver :

FONTANINI A., GHEZZI V., RANCILIO D., SALA L., SCALA B. "Ancora sull'acqua di calce: il restauro della Cappella Cavalcabo della Chiesa de San Agostino in Cremona a dieci anni dall'intervento" in In Atti del convegno di Studi *Scienza e Beni Culturali XXIII* di Bressanone 10-13 luglio 2007. Edizioni Arcadia Ricerche. pp.497-507

⁸² **DEI L., SALVADORI B., ARLANGO E., PIETROPOLI F., SCARDELLATO CH.** "Gli affreschi del XIII e XIV secolo della cripta di San Zeno a Verona: La sperimentazione della nanocalce dispersa in alcol iso-propilico durante

con extremo rigor para estudiar el comportamiento a nivel macroscópico⁸³ de las dos dispersiones de hidróxido de calcio, tanto de las micro partículas, como de las macro partículas. Se realizaron pruebas de ensayo sobre muestras que recreaban un mortero aplicado sobre base de terracota con pigmento pulverulento como superficie pictórica, este último fue aplicado con solo agua cuando el mortero ya estaba seco para conseguir el efecto de disgregación requerido. De los resultados obtenidos se confirmó que la eficacia del método no depende sólo de la cantidad de material introducido, sino de la calidad del mismo. En los sistemas de elevada área superficial, como es el constituido por nanopartículas de hidróxido de calcio, la interacción de cada unidad consolidante y la matriz del sustrato a consolidar, es mayor cuanto más baja sea la concentración, debido a que la acción de cada partícula no encuentra el obstáculo de la otra, cosa que sí ocurre en los sistemas macrométricos, en los cuales la morfología es irregular y las dimensiones de las partículas, semejantes a las de las partículas que componen el mortero original. En este caso la relación sustrato/consolidante se crea de manera desordenada obteniendo un menor efecto consolidante y un mayor riesgo de formación de veladuras blanquecinas. Como bien explicaba Luigi Dei en el encuentro técnico que tuvo lugar en Madrid en el año 2010, se produce un "efecto embudo"⁸⁴ en los poros de la superficie pictórica, creándose una aglomeración de las partículas que impiden su buena penetración.

En las pruebas *in situ* realizadas en la cripta de San Zeno, las concentraciones usuales tampoco funcionaron, verificándose además la formación de velos blanquecinos. Es por eso que se decidió aplicar a partir de ese momento las dispersiones en concentraciones "ultra diluidas" como metodología de aplicación extensiva a todo el ciclo. Al diluirse, ya no se producía "atasco" de las partículas, pero para alcanzar el efecto consolidante deseado se debían realizar varias aplicaciones.

l'intervento conservativo" en *Sulle pitture murali . Riflessioni, Conoscenze, Interventi* en Atti del Convegno di Studi *Scienza e Beni Culturali XXI* di Bressanone luglio 2005. Edizioni Arcadia Ricerche. pp. 293-302

⁸³ Posteriormente se tomó una muestra de las zonas tratadas y fueron observadas al microscopio electrónico de Barrido (SEM " Cambridge Stereoscan 360, dotado de microsonda EDX Oxford Instruments, modelo INCAx-sight 7060)

⁸⁴ Según propias palabras de Luigi Dei, de su ponencia "Aplicaciones de la nanocal para la consolidación de pinturas murales y superficies pétreas" en el Encuentro técnico *Nanotecnología aplicada a los tratamientos de Conservación y Restauración*. 5 marzo 2010 .Museo Nacional Centro Arte Reina Sofía. Madrid. Organizado por Grupo Español de Conservación GE-IIC. De mis apuntes de asistencia a dicho encuentro.

Para llegar a estas conclusiones, se realizaron diferentes pruebas localizadas en cuatro recuadros de uno de los pilares de la cripta (el primero a la izquierda), seleccionando trece zonas de muestra que fuesen representativas para cada tipología de grado⁸⁵.

El uso, primero experimental y luego extensivo, del hidróxido de calcio nanoestructurado, se planteó, con las concentraciones acordadas como idóneas, del siguiente modo: fueron aplicadas las micro dispersiones, en aquellos casos en donde se presentaba falta de cohesión de los pigmentos y presencia de levantamientos de tipo “abierto”; mientras que las nano dispersiones, fueron aplicadas en aquellos casos en donde los levantamientos eran de tipo “cerrado”, más frecuentes en los pigmentos verdes.

El método de aplicación, igual para ambos tipos de dispersión (micro y nano) fue consensuado por los químicos del *CSGI* (Dei y Salvadori) y los restauradores de la *Soprintendenza* de Verona (Arlango, Pietropoli, Scardellato), decidiendo finalmente proceder de la siguiente forma:

- Aplicación de papel Japón con alcohol isopropílico, con un pequeño porcentaje de agua destilada, para mejorar el contacto del soportante.
- Aplicación de la dispersión hasta saturación.
- Asentamiento de los fragmentos de color levantados así como de las bolsas de color.
- Sucesivas aplicaciones de la dispersión, aprovechando el mismo soportante todavía adherente a la superficie pictórica.

Para la aplicación, se alternó el uso de pincel y esponja, ya que la esponja resultaba muy útil, en el momento inmediato a la aplicación a pincel, para hacer presión y devolver a su sede la superficie pictórica levantada, en todo momento con la interposición de papel Japón.

En cuanto a los tiempos de aplicación de las dispersiones diluidas, no fue necesario esperar la carbonatación de la primera para una segunda aplicación. En las experimentaciones

⁸⁵ **DEI L., SALVADORI B., ARLANGO E., PIETROPOLI F., SCARDELLATO CH.** “Gli affreschi del XIII e XIV secolo della cripta di San Zeno a Verona: La sperimentazione della nanocalce dispersa in alcol iso-propilico durante l'intervento conservativo” en *Sulle pitture murali. Riflessioni, Conoscenze, Interventi* en Atti del Convegno di Studi *Scienza e Beni Culturali XXI* di Bressanone luglio 2005. Edizioni Arcadia Ricerche.

realizadas hasta ese momento se aconsejaba un periodo de 7-10 días entre aplicación y aplicación, tiempo previsto generalmente para la carbonatación de las nanopartículas. Se comprobó sin embargo, que para una sucesiva aplicación era necesario solamente que la pared estuviese seca, por lo tanto que el medio dispersante (el alcohol), estuviese completamente evaporado.

Debido al período del año en el que se realizó esta intervención (mayo-junio), fue posible realizar de 2 a 4 aplicaciones al día. Al terminar el tratamiento de pre-consolidación se pudo continuar con las fases sucesivas previstas en el programa de restauración establecido para dicho ciclo pictórico. No todos los pigmentos tuvieron la misma respuesta, debido a las diferentes características de conservación y a la capacidad humectante de los propios pigmentos, condiciones que dependían muchas veces de la propia naturaleza de los mismos, como así se verificó en el caso de los ocre y los rojos.

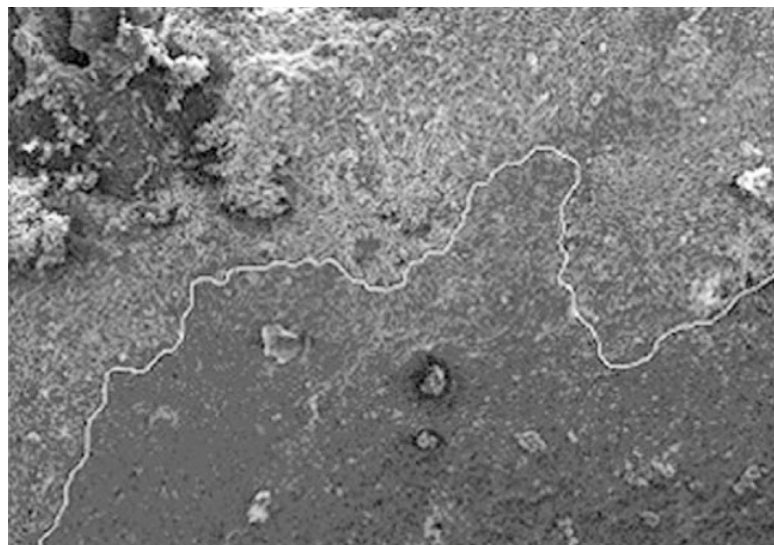


Fig. 9 Imagen al SEM de una superficie de la Cripta de San Zeno. La línea blanca delimita la zona no tratada (por encima de la línea) de la tratada con nanopartículas de hidróxido de calcio. DEI L., SALVADORI B. 2006

Los resultados de las aplicaciones sobre las pinturas murales de la cripta de San Zeno aportaron información necesaria para posteriores aplicaciones en otras restauraciones llegando a las siguientes conclusiones:

- La aplicación de una dispersión "ultra diluida" (1:15 en volumen respecto a las usadas hasta ese momento en las experimentaciones: 0,067M), aplicada varias veces (hasta un máximo de 8 o 9), no producía ninguna veladura blanquecina.
- Por el contrario, una única aplicación que contuviese la misma cantidad de partículas correspondientes a la suma de las anteriores, producía veladuras blanquecinas. Sin obtener además el efecto consolidante que se pretendía por la dificultad de penetración de las mismas.

A pesar de las dificultades encontradas, el nivel de consolidación alcanzado en dicha intervención garantizó una estabilidad de la policromía suficiente para la conservación del ciclo pictórico, decidiendo no realizar una consolidación final, y comprometiéndose a realizar por parte de los restauradores-conservadores controles periódicos de mantenimiento, asegurando así su buena conservación. Prueba de ello son las palabras del restaurador de la *Soprintendenza* Egidio Arlango, que pronunciaba al cabo de cuatro años de haber finalizado las intervenciones de restauración en el ciclo pictórico de San Zeno, durante la presentación de un encuentro técnico:

*"E oggi possiamo dire che è stata consolidata una superficie tra il 70% e il 90% delle zone degradate e che a quattro anni di distanza, a parte alcuni leggeri sollevamenti localizzati, i risultati sono positivi"*⁸⁶.

⁸⁶ COTTONE A., VALDINOCI M., SCARDELLATO C., *Soprintendenza ed Accademia Cignaroli: la collaborazione tra i due istituti, Incontri in laboratorio: esperienze e innovazioni tecniche*, Verona, Soprintendenza per i beni storici, artistici ed etnoantropologici per le province di Verona, Rovigo e Vicenza, 20 novembre 2008

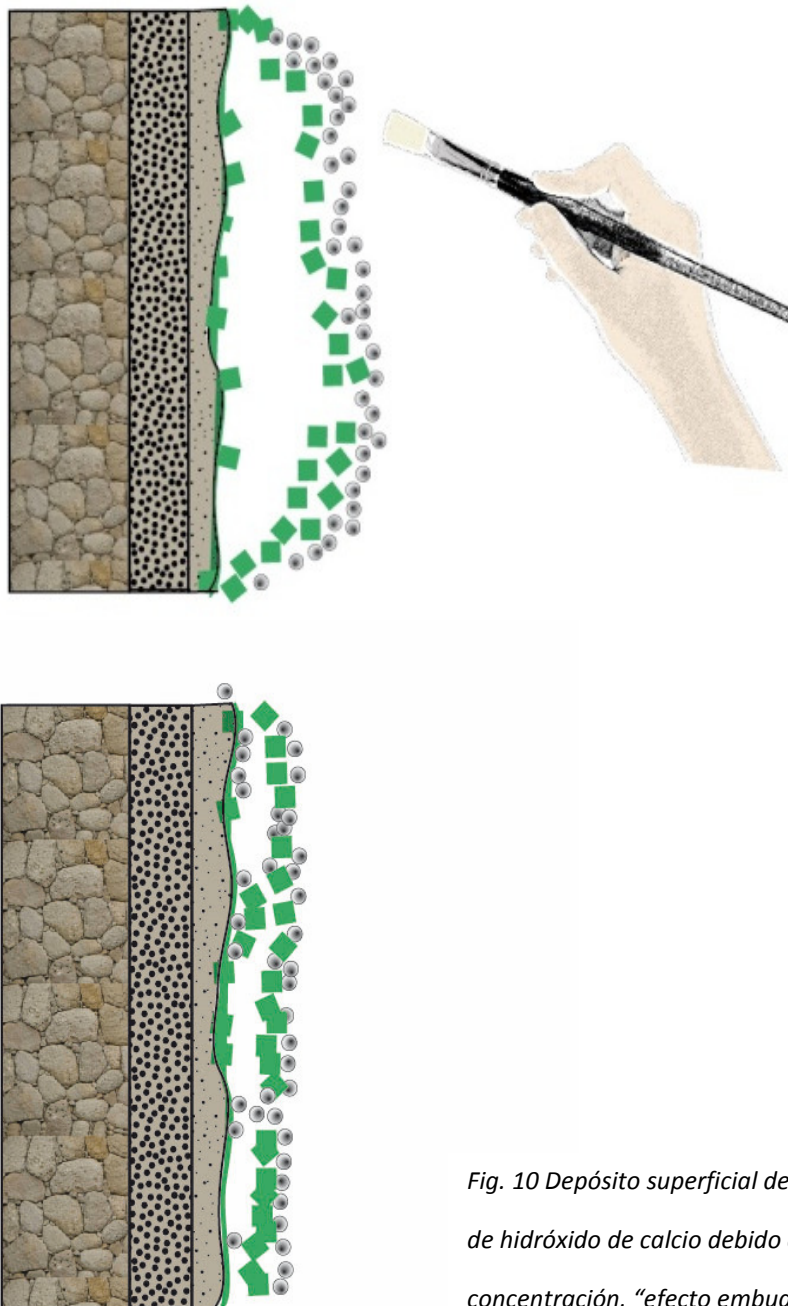


Fig. 10 Depósito superficial de nanopartículas de hidróxido de calcio debido a excesiva concentración, "efecto embudo"

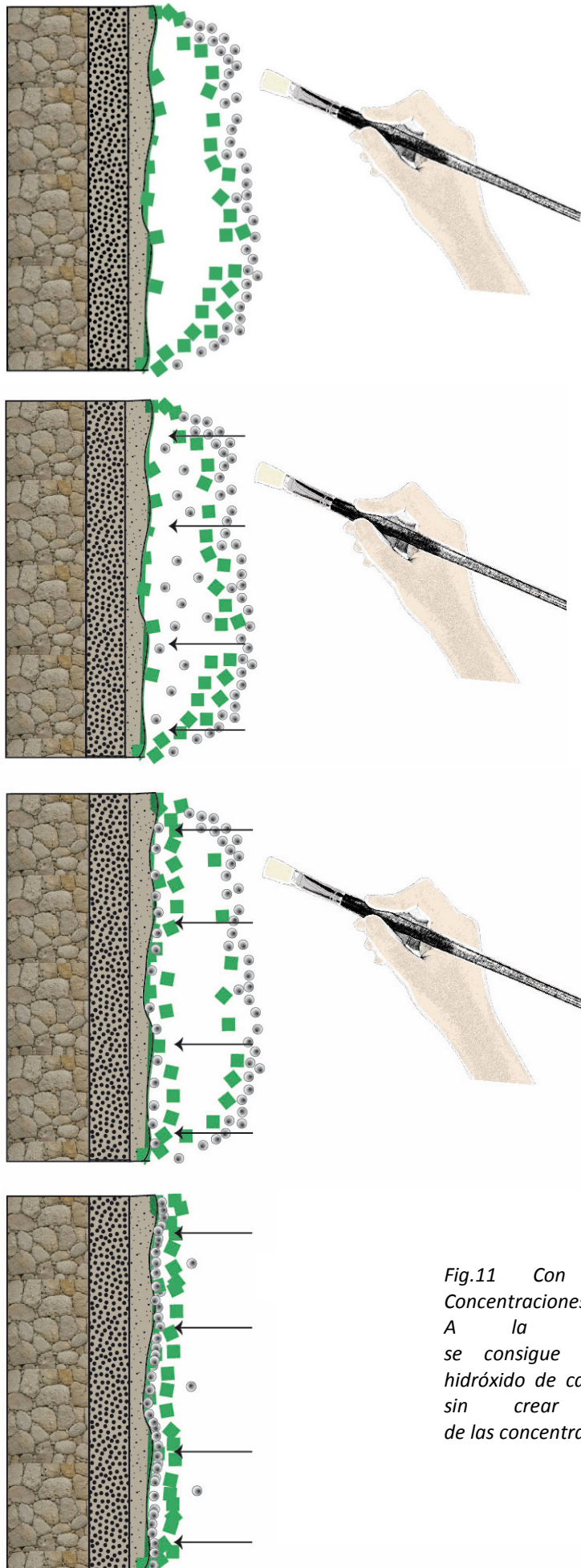


Fig.11 Con varias aplicaciones de Concentraciones "ultra diluidas" respecto A la dispersión "madre"(5g/l), se consigue que las nanopartículas de hidróxido de calcio penetren completamente, sin crear el "efecto embudo" de las concentraciones no diluidas.

EL CICLO *GIOTTESCO* DE LA *CAPPELLA DELLA MADDALENA* EN EL *MUSEO NAZIONALE DEL BARGELLO* DE FLORENCIA.



Fig. 12 Detalle de una escena de la della Cappella de la Maddalena en el Museo Nazionale del Bargello de florencia.

El edificio del *Bargello* fue el primer edificio público de Florencia en época medieval, fundado en 1250 y terminado a mediados del siglo XIV. Fue durante siglos la residencia del *Podestà*⁸⁷; pero desde 1502, fecha en la que fue abolido dicho cargo, pasó a ser sede de los jueces hasta que en 1574 fuese convertido en cárcel por voluntad de Cosimo I. Es a partir de ese momento que el edificio toma el nombre de "Bargello"⁸⁸.

⁸⁷ La persona encargada de administrar la justicia civil y penal del territorio fiorentino

⁸⁸ Así es como se llamaba un personaje de la época, jefe del cuerpo de guardia encargado de capturar, encerrar e interrogar a los criminales.

Al convertirse en prisión todo el ciclo pictórico de la capilla⁸⁹, realizado en el siglo XIV, fue completamente encalado sufriendo además otro tipo de daños debido a las modificaciones arquitectónicas⁹⁰ necesarias a su transformación debido al cambio de uso de los locales.

El descubrimiento en 1840, del retrato de Dante; que ya había sido atribuido por Vasari a la mano de Giotto⁹¹; durante el desencalado de las pinturas murales llevado a cabo por el restaurador Antonio Marini⁹², contribuyó a que la cárcel fuese trasladada a otra sede⁹³ y el edificio adquirió la función que sigue cumpliendo hoy en día. La cárcel pasó a ser finalmente el *Museo Nazionale del Bargello*, tal y como se le conoce actualmente.

Las pinturas de la capilla, realizadas entre el 1332-1337, representan escenas de María Magdalena, protectora de los pecadores, ya que era en esta capilla, en dónde los condenados a muerte pasaban sus últimas horas antes de ser ejecutados.

⁸⁹ La *Capella della Maddalena* es conocida también como la *Capella del Podestà*

⁹⁰ La capilla fue dividida en varios pisos y en varios ambientes destinados a almacenes y celdas.

⁹¹ "Giotto fra gli altri ritrasse, come ancor oggi si vede, nella Cappella del Palagio del Podestà di Firenze, Dante Alighieri, coetaneo e amico suo grandissimo e non meno famoso poeta che si fusse ne' medesimi tempi di Giotto pittore"

VASARI G. *Le Vite dei piu eccellenti pittori, scultori e architetti*, edición revisada por Milanesi G, vol9. Firenze, 1906, I, pág.119

⁹² En aquellos años Florencia era un auténtico hervidero de eventos que hicieron que la ciudad asumiese un papel fundamental en el panorama cultural italiano e internacional. En dicho contexto el descubrimiento del retrato de Dante en el Bargello y de las capillas Bardi y Peruzzi, realizadas por Giotto, representaron una nueva sensibilidad hacia la recuperación de monumentos que hicieron además que las "jóvenes" disciplinas de estudio, como eran la restauración y la historia del arte, asumieran mayor relevancia en el ámbito cultural. Después de los trabajos de restauración de la *Cappella della Maddalena* se ha podido verificar que el ciclo pictórico siendo de estilo *giottesco* no fue realizado por Giotto, sino por un entero equipo de discípulos suyos, quizá bajo su mando. La técnica pictórica también así lo confirma. Sin embargo, sí se le puede atribuir, casi con seguridad, todo el proyecto arquitectónico de la capilla incluido, quizá, el diseño general del ciclo pictórico. Para más detalles sobre la técnica pictórica de la Capilla y el resultado del exhaustivo estudio, fruto del trabajo de análisis y restauración del ciclo pictórico, aconsejo la lectura del artículo:

MARIOTTI PI. "Le tecniche di esecuzione e lo stato di conservazione del ciclo giottesco nella Cappella della Maddalena al Museo Nazionale del Bargello di Firenze" en "Il ciclo giottesco nella Cappella della Maddalena al Museo Nazionale del Bargello di Firenze: Aspetti storico-artistici, tecniche di esecuzione, stato di conservazione, intervento di restauro e innovazioni metodologiche". En Actas del congreso de Bressanone. Ed. Arcadie Ricerche julio 2005. pp 39-58.

⁹³ A *le Murate*, en via Ghibellina no muy lejos de allí



Fig.13 Retrato de Dante

Parte de este ciclo formó parte de una campaña de restauración llevada a cabo por el *Opificio delle Pietre Dure* durante el periodo de marzo 2003 a diciembre de 2004. En este caso la aplicación de las nanopartículas de hidróxido de calcio suponía la confirmación del éxito del método de aplicación derivado de las intervenciones de San Zeno. En esta compleja intervención se propuso no sólo como pre-consolidante (finalidad con la que había sido experimentado hasta ese momento), sino como consolidante final. La propuesta de aplicación en estas pinturas nace precisamente como método alternativo al método *Ammonio-Bario*, ante la imposibilidad de aplicación del método en su modalidad convencional, como expondré a continuación.

En cuanto al estado de conservación se refiere, el estado de degradación de dichas pinturas se debía fundamentalmente, como ya he adelantado, a las numerosas intervenciones de transformaciones estructurales que había sufrido la capilla sin respetar en ningún momento la superficie pictórica ni su integridad. Además la pintura presentaba un oscurecimiento general y una alteración cromática, todo ello unido a fenómenos de pulverulencia y levantamientos del color a lo largo de toda la superficie pictórica, los cuales se habían desencadenado seguramente por las infiltraciones de soluciones salinas que durante siglos habían afectado los muros de las paredes de la capilla, unido a los daños mecánicos sufridos

por las reestructuraciones anteriormente citadas. Los datos preliminares obtenidos antes de la intervención de restauración, y en vista de los resultados de los análisis diagnósticos, que confirmaron una técnica pictórica heterogénea, hizo plantear a los restauradores Fabrizio Bandini, Alberto Felici, Maria Rosa Lanfranchi y Paola Ilaria Mariotti, bajo la dirección de la Dott.ssa Cristina Danti⁹⁴; una metodología de intervención flexible y selectiva adaptándose a las diferentes situaciones técnicas y conservativas presentes en la obra según la zona a tratar.

En ese período, como ya he dicho en páginas anteriores, ya existía un protocolo de colaboración establecido entre el *OPD* y el *CSGI* para la experimentación *in situ* de las nanopartículas de hidróxido de calcio para verificar sus prestaciones y para establecer una metodología de aplicación, así como testar concentraciones idóneas a proponer según la casuística. Contemporáneamente, como también he señalado anteriormente, se realizaban pruebas en otros proyectos de restauración llevados a cabo por el *Opificio Delle Pietre Dure*⁹⁵ que sirvieron como estudio comparativo de los resultados obtenidos en las varias experimentaciones y con todo ello poder sacar conclusiones con la finalidad de establecer una línea de metodología de aplicación a seguir con la que se obtuviese los resultados más satisfactorios. Por otra parte todo ello serviría para verificar las posibles limitaciones del producto y de su aplicación.

Desde un primer momento, durante las pruebas realizadas necesarias para establecer la metodología de limpieza más adecuada; afloraron en superficie imprevistas manchas amarillentas, seguramente provocadas por la presencia de material orgánico en los morteros⁹⁶. El uso de difusión de soluciones de base acuosa para realizar dichas pruebas,

⁹⁴ Como ya he especificado en el capítulo anterior, la Dott.ssa Cristina Danti fue directora del sector de pintura mural hasta el año 2007, año en el que dejó su cargo por motivos de jubilación.

⁹⁵ Así es el caso como ya he comentado con anterioridad, de las pruebas realizadas en el luneto del claustro de San Marco, obra de Alessandro Tiarini, dichas pruebas fueron realizadas por Fabrizio Bandini y Barbara Salvadori en octubre del 2004 y son el punto de partida de la tesis de Serena Martucci di Scarfizzi la cual realizó sucesivas pruebas durante un año de investigación destinado a la experimentación de la aplicación de dichas nanopartículas para la realización de su tesis.
Op. cit. MARTUCCI DI SCARFIZZI S. 2005.

⁹⁶ A parte de la aplicación en restauraciones anteriores de colas animales a modo de protección, los morteros podían tener en la mezcla de origen pequeños fragmentos de madera, paja o fibras vegetales; la presencia de dichos materiales podía ser casual, presente como impureza del mortero, o voluntaria, como aditivo agregado a la mezcla.

contribuían a la disolución del material orgánico presente trasportándolo en superficie junto al frente de evaporación.

Los tratamientos convencionales de limpieza que llevan a cabo normalmente los restauradores del *OPD* se demostraron ineficaces en este sentido, y se tuvieron que buscar alternativas que evitasen la afloración de dichas manchas⁹⁷. Por el mismo motivo, se tuvo que buscar también un método alternativo al tratamiento de consolidación final por difusión de solución acuosa de hidróxido de bario a *impacco*, como estaba previsto realizar en el proyecto de intervención⁹⁸. De hecho las pruebas realizadas con *impacco* de solución acuosa de hidróxido de bario resultaron positivas desde el punto de vista del efecto consolidante, ya que restablecía la cohesión de la superficie y no provocaba alteraciones a los pigmentos aplicados “*a secco*”. Los fenómenos de amarilleamiento se manifestaban de manera evidente, con el agravante que, en la fase de limpieza se podía recurrir a la aplicación inmediata de un *impacco* absorbente para limpiar estas zonas amarillentas. Sin embargo, en el caso del tratamiento con hidróxido de bario, el *impacco* absorbente se debía de realizar respetando los tiempos de secado evaporación y carbonatación de los compuestos derivados de las reacciones del método, para no obstaculizar la formación del carbonato de bario y carbonato de calcio de neoformación, principales responsables del efecto consolidante. Desgraciadamente el propio carbonato de bario, fijaba las pátinas amarillentas afloradas, transformándolas en sustancias insolubles, imposibilitando la eficacia del *impacco* absorbente. La alteración cromática provocada por el medio acuoso de la

⁹⁷ Uno de los materiales experimentados como alternativa fue el *Carbogel*[®], que por entonces había sido propuesto como innovador material soporte para la limpieza de las pinturas murales. Se procedió con esta metodología sólo en algunas zonas de pigmentos concretos, no pudiéndose realizar como metodología extensiva debido a que en general la superficie era rugosa, y en este caso impedía un contacto homogéneo del soporte y la superficie pictórica a tratar, dando resultados de limpieza irregular.

⁹⁸ A pesar de que el ciclo *giottesco* fuese realizado con técnica mixta, con muchas partes realizadas “*a secco*”, (condición esta, que hubiese podido considerar como no idónea la metodología “del bario” dado su pH básico y su efecto dañino sobre algunos pigmentos y aglutinantes orgánicos); se había tenido en cuenta *a priori* como tratamiento consolidante, el método *Ammonio-Bario* ya que el ciclo pictórico; por una parte, había recibido ya una acción básica en el siglo XVI cuando se encaló; y por otra, las características similares en cuanto a la técnica pictórica se refiere, recordaba a las de otro ciclo pictórico que había sido consolidado con el método “del Bario” por el *OPD*, pocos años atrás: las pinturas de Piero della Francesca en Arezzo de “*La Leggenda della Vera Croce*”.

solución del tratamiento, descartaba la aplicación por difusión de la solución de hidróxido de bario a *impacco*⁹⁹.

El uso de las dispersiones alcohólicas de nanopartículas de hidróxido de calcio se presentaba como una óptima alternativa. El alcohol no provocaría las problemáticas que se desencadenaban con el uso del agua. Esta resultó ser una interesante propuesta en este caso-estudio como consolidante final, a pesar de que hasta el momento habían sido experimentadas sólo como pre-consolidante como ya he señalado.

Con dicha finalidad, fue realizada una prueba comparativa en una área seleccionada en una decoración a *finto marmo*¹⁰⁰. En dicha área, se hicieron dos zonas tratadas con las dispersiones de partículas nano-dimensionadas de hidróxido de calcio en alcohol isopropílico; y otras dos, con solución acuosa de hidróxido de bario al 8% por difusión a *impacco*. Entre las zonas de las pruebas de un consolidante y de otro, se dejó una zona “franca” sin tratar como muestra de referencia comparativa con las zonas que sí habían sido tratadas.

La mayor preocupación del equipo de restauradores del *Opificio* era que; por una parte se formasen veladuras blanquecinas después del tratamiento de las nanopartículas; y por otra, la aparición de las manchas amarillentas que podían aflorar en superficie con el tratamiento por difusión a *impacco* de hidróxido de bario; igual que había pasado con los otros tratamientos de soluciones acuosos aplicados a *impacco*, probados en las fases anteriores de la intervención. Por ello, las zonas elegidas para realizar las pruebas fueron expresamente seleccionadas para que en el caso de que se verificarse manchas de un tipo u otro, se detectasen fácilmente. Por lo tanto se seleccionaron, zonas oscuras, que ayudarían a detectar fácilmente la formación de eventuales veladuras blancas; y zonas claras, en dónde se hubiesen visto claramente las manchas amarillentas.

Antes de tratar las dos zonas se efectuaron medidas colorimétricas y pruebas de absorción de la superficie, pruebas que lógicamente se realizaron también al finalizar el tratamiento, como también se hicieron toma de muestras para analizar en laboratorio.

⁹⁹ Puntualmente se trataron algunas áreas de muestra con repetidas aplicaciones de soluciones de hidróxido de bario al 8% a través de 6 hojas de papel Japón. Otras zonas a modo de comparación fueron tratadas del mismo modo pero con hidróxido de calcio. En ambos casos la formación de pátinas amarillas disminuía pero la acción consolidante también.

¹⁰⁰ Decoración efecto marmoleado.

El área seleccionada para realizar las pruebas, se encontraba en la pared de la izquierda de la capilla cerca de una ventana; las zonas elegidas dentro de esta área, reunían las características idóneas también para poder realizar todo tipo de pruebas diagnósticas, y además eran de características análogas entre sí, de tal modo que se pudiesen realizar comparativas entre ellas con los resultados obtenidos, sin incidir demasiado para ello en la materia original en las pruebas de carácter invasivo.

Las pruebas de aplicación preliminares se efectuaron tratando la zona seleccionada con nanopartículas en 2-propanol (alcohol isopropílico) en dos concentraciones de 0,0043M y 0,0085M, aplicadas a pincel hasta saturación, interponiendo papel Japón preventivamente mojado en 2-propanol. Ambas pruebas formaron veladuras blanquecinas en superficie; pero pudieron ser eliminadas aplicando un *impacco* de pulpa de celulosa con agua destilada, protegiendo la superficie con papel Japón (tiempo de contacto de 15 a 30 minutos)¹⁰¹. En cuanto a la efectividad del tratamiento de consolidación, después de hacer las pruebas de absorción de agua¹⁰², se pudo constatar al cabo de una semana que la parte que había

¹⁰¹ Este *impacco* fue efectivo para quitar las veladuras formadas en superficie, pero provocó la afloración de nuevo, de manchas amarillentas.

¹⁰² Realizado con el "*Metodo della spugnetta*" que se demuestra muy útil en la práctica *in situ* de la medición de la absorción del agua por parte de las superficie porosa. La absorción del agua por parte de las superficies porosas se mide a través de la técnica de la "esponjas específicas". Esta técnica ha sido puesta a punto por el Laboratorio científico del OPD (Rizzi M 2000) y posteriormente perfeccionada por el ICVBS del CNR de Florencia (Tiano P 2004). Se demuestra muy útil para medir *in situ* la capacidad de absorción de una superficie porosa antes y después de las intervenciones de restauración. Esta técnica se ha convertido en una alternativa válida al "método de la pipeta" (NorMaL 43/88) o al el método que utiliza la "pipeta di Karsten", muy difundido en los países norte-europeos desde hace años.

Procedimiento: Las esponjas de material sintético de dimensiones constantes y de sección circular (5 cm) se impregnan con una cierta cantidad de agua, son pesadas con básculas de alta precisión a la centésima del gramo. Se mantienen durante un intervalo de 15 minutos en contacto con la superficie porosa, ejerciendo una presión constante. Transcurrido el tiempo de contacto las esponjas se pesan nuevamente. Su disminución en peso indica el volumen de agua absorbida en el medio

Además el diámetro de la huella dejada por la esponja y el tiempo necesario para que ésta desaparezca, pueden ser medidos y en algunos casos puede completar la información obtenida por el procedimiento del método de pesado de la *spugnetta*.

Paralelamente otra esponja de idénticas dimensiones impregnada de agua y pesada, se deja en contacto sobre una superficie no absorbente (placa de vidrio). Se calcula la pérdida de agua por evaporación. Con dicho valor se corrigen las medidas de cada *spugnetta* obteniendo de esta manera la real absorción del agua por parte de la superficie porosa.

Para ello se emplean unas específicas esponjas en forma de disco. Dicha metodología fue puesta a punto por el laboratorio científico del OPD (1) y posteriormente perfeccionada por el ICVBS de CNR (2) de Florencia:

1-MAIRANI A., MATTEINI M., RIZZI M. "L'Eterno Padre" di Baccio Bandinelli: fondamenti e tecniche del trattamento di protezione ad ossalato di calcio artificiale di una scultura marmorea, OPD,12.146-150pp. 2000

recibido la dispersión más concentrada resultaba ser más absorbente que la que había recibido la dispersión mas diluida. Se ponía de manifiesto una vez más, que con mayor concentración de la dispersión no se obtenía un mayor efecto consolidante, todo lo contrario; como ya hemos visto analizando los casos anteriores; mayores concentraciones impiden la buena penetración de las nanopartículas dispersas de hidróxido de calcio. Se confirmaba, igual que en las pinturas murales de la cripta de San Zeno, que el efecto consolidante se consigue con dispersiones diluidas, aplicadas varias veces.

Los restauradores propusieron en esta ocasión, la aplicación de alcohol isopropílico sobre la superficie, previamente al tratamiento de las nanopartículas, con el fin de "abrir los poros" gracias a la disolución en parte de las sustancias que se depositan en superficie y que impiden la buena penetración. Para ello, se hicieron pruebas con alcohol isopropílico puro, y otras, con un porcentaje de H₂O añadida al 20%, ambos fueron aplicados a pincel a través de un estrato de papel Japón hasta saturación de la zona. De este modo se podía comprobar si realmente el disolvente puro o mezclado con agua, pudiese cumplir la función deseada.

La aplicación previa de alcohol se demostró muy útil en concentración pura; sin embargo como era de preveer, las pruebas realizadas con la mezcla de alcohol isopropílico más 20% de agua, hizo aflorar de nuevo manchas amarillentas en la superficie¹⁰³. El pre-tratamiento con alcohol isopropílico resultó efectivamente útil para abrir la porosidad del *intonaco* y para solubilizar parcialmente las resinas de síntesis aplicadas en restauraciones anteriores que fueron eliminadas sólo parcialmente durante la restauración¹⁰⁴. El pre-tratamiento con

2-TIANO P., PARDINI C. "Valutazione in situ dei trattamenti protettivi per il materiale lapideo. Proposta di una nuova", *Arkos-Scienza e Restauro*, 5.30-36 .2004.

¹⁰³ Para más detalles acerca de estas pruebas preliminares ver:

DEI L., RADICATI B., SALVADORI B. "Sperimentazione di un consolidante a base di idrossido di calcio nanofasico sugli affreschi della Capella del Podestà al museo del Bargello di Firenze: Aspetti chimico-fisici e prove di colore" en *Sulle pitture murali . Riflessioni, Conoscenze, Interventi* Atti del convegno di Studi *Scienza e Beni Culturali XXI* di Bressanone luglio 2005. Edizioni Arcadia Ricerche. 99-108 pp

¹⁰⁴ De los análisis realizados mediante pirolisis GC-MS, dicha resina se ha identificado como butilmetracrilato, monómero de los polímeros Elvacite o ParaloidB67, aplicada por el restaurador Leonetto Tintori como protección superficial. Eliminada sólo parcialmente porque el estado de conservación de la superficie degradada no lo permitía:

"la rimozione selettiva delle resine polimeriche artificiali dalle superficie, spesso indispensabile durante un intervento conservativo, ha rappresentato e ancora rappresenta un serio problema tecnologico" en:

BAGLIONI P, CARRETTI E, DEI L, FERRONI E, GIORNI R, " Elisir di lunga vita per le opere d'arte", en *Darwin*, nº5, Enero-Febrero 2005. Ed. Darwin. pag 29.

alcohol, facilitaba sin duda la penetración de las nanopartículas de hidróxido de calcio en el sustrato poroso, mejorando su acción consolidante y reduciendo la posibilidad de riesgos de formación de carbonato de calcio en superficie y la consecuente formación de pátinas blanquecinas.

Se decidió hacer extensivo el uso del pre-tratamiento con alcohol isopropílico en todas las zonas experimentales tratadas con las nanopartículas. La metodología de aplicación establecida después de todas las pruebas realizadas fue la siguiente:

- Pre-tratamiento de alcohol isopropílico aplicado a pincel, interponiendo una hoja de papel Japón hasta saturación de la zona.
- Pasadas las primeras 24 horas, se aplicaba la dispersión de las nanopartículas de hidróxido de calcio de concentración molar 0,0043 (1:15) con un porcentaje del 10% de agua (la presencia mínima de agua en la dispersión se demuestra necesaria para asegurar una buena carbonatación de las partículas de hidróxido de calcio).
- Pasadas otras 48 horas, se aplicaba de nuevo la dispersión alcohólica de nanopartículas de hidróxido de calcio con la misma concentración de la primera aplicación.
- Y por último, al cabo 4 días de la última aplicación, se realizaba la tercera y última aplicación.

Respecto a la zona tratada con solución acuosa de hidróxido de bario; la metodología de aplicación seguida fue la de difusión por *impacco* de solución acuosa de hidróxido de bario al 8%, a contacto durante 2,5 horas. Tiempo muy inferior respecto al "método clásico"¹⁰⁵, establecido así en este caso concreto con la finalidad de retirar el *impacco* cuando la pasta de celulosa estuviese todavía húmeda al tacto, con tal de evitar posibles pérdidas de color en esta fase de prueba, debido al estado de conservación de la superficie pictórica.

Una vez finalizadas las pruebas y pasados los tiempos de carbonatación requeridos, fueron realizadas las pruebas diagnósticas de base científica para comparar los resultados obtenidos

¹⁰⁵ Ver capítulo anterior metodología de aplicación del método *Ammonio-Bario*

con dichas pruebas. Bajo una atenta observación al SEM con EDS¹⁰⁶ de las pruebas estratigráficas de las muestras tomadas antes y cuatro meses después de los tratamientos realizados, se pudo confirmar que la estructura mural porosa, presentaba un buen estado de conservación y era de aspecto compacto. De las pruebas de absorción realizadas con el método *de la spugna*¹⁰⁷, al cabo de un mes y pasados cinco meses desde el tratamiento realizado, no se detectó una variación de absorción considerable por lo que se refiere al tratamiento con nanopartículas de hidróxido de calcio. Sin embargo sí se verificó una disminución, en la zona tratada con el bario. En cuanto a las pruebas colorimétricas¹⁰⁸ realizadas antes y después, en abril del 2004 y cinco meses después de terminar ambos tratamientos consolidantes, se confirmó que (apreciable también a simple vista): la zona tratada con bario presenta un ligero tono amarillento mientras que la zona tratada con las nanopartículas de hidróxido de calcio, manifestaba un ligerísimo blanqueamiento con consiguiente aumento de la luminosidad asociado a un enfriamiento tonal de los colores.

Como conclusión general del efecto consolidante se pudo afirmar que la acción consolidante se conseguía con ambos métodos, mayor en el tratamiento con solución de hidróxido de bario (con las variables expuestas con anterioridad), ya que es un tratamiento cuyos resultados se obtienen en mayor profundidad.

Debido a que la intervención de restauración se ocupó, en tal ocasión, sólo de un tercio de la capilla, la elección metodológica de la intervención de consolidación final para el ciclo completo se dejó sin resolver para establecer una unidad metodológica en el momento que se restaurase toda la capilla en su globalidad. Dicho fragmento restaurado quedó como parte propedéutica en previsión de la restauración del entero ciclo pictórico¹⁰⁹. Este proyecto de restauración resultó ser muy interesante porque fue un verdadero centro de

¹⁰⁶ (Leica S 400, Link Oxford) Permite reconocer las diferencias topográficas de distribución de los elementos y de posicionar el análisis puntual de los elementos y comparar los mapas de distribución de los elementos principales obtenidos con la microsonda. El análisis y los mapas EDS en las secciones estratigráficas fueron imprescindibles para comprobar la acción de los consolidantes en las zonas de las pruebas comparativas.

¹⁰⁷ Método de medición de absorción de agua explicado en nota 102

¹⁰⁸ Realizadas con espectrocolorímetro de contacto Minolta CM 2500.

¹⁰⁹ Intervención que no se ha realizado todavía. La capilla en el momento de esta intervención presentaba poca contaminación salina y buenas condiciones termo-higrométricas, el estado debilitado de la superficie se debía mayoritariamente a todas las intervenciones que había "sufrido" a lo largo de los años.

pruebas experimentales en dónde se pudieron testar metodologías, entonces en fase experimental, como el *Carbogel*[®], como soporte de limpieza, y las nanopartículas de hidróxido de calcio por aquel entonces todavía en fase experimental, pudiendo comparar la acción consolidante de éstas últimas con el método del bario. Además se tuvo la oportunidad de realizar la medición de humedad a través de, lo que era en aquellos años, una innovadora aparatología científica¹¹⁰

"LE STORIE DELLA VERA CROCE" DE AGNOLO GADDI SIGLO XIV EN LA CAPPELLA MAGGIORE DE LA BASILICA DE SANTA CROCE DE FLORENCIA.

En 2006, después de las pruebas realizadas en la capilla del *Bargello* y de las pruebas realizadas en la cripta de San Zeno se realizaron los primeros test de nanopartículas de hidróxido de calcio como sustancia pre-consolidante en la restauración del ciclo pictórico de "*Le Storie della Vera Croce*" de La *Cappella Maggiore de Santa Croce*¹¹¹, con la finalidad de hacerlo extensivo a todo el ciclo pictórico; el éxito de las pruebas realizadas llevó a proponer el tratamiento allí donde se mostró necesario. Esta intervención pre-consolidante representa la primera aplicación de nanopartículas de hidróxido de calcio en una obra de restauración completa.

Efectivamente las nanopartículas se emplearon en fase de pre-consolidación como fase propedéutica a la limpieza de la superficie pictórica; pero en realidad no fueron tenidas en cuenta desde un principio. Las primeras zonas pre-consolidadas del ciclo pictórico se

¹¹⁰ Las medidas de humedad fueron realizadas mediante un instrumento portátil llamado SUSI (Strumento Umidità Salinità Integrato) desarrollado por le Istituto di Fisica Applicata "Nello Carrara" del CNR-IFAC de Florencia; que permite medir características dieléctricas medias de un material compuesto y de relacionar dichas características a la cantidad de agua presente en dicho material y de detectar la presencia de electrolitos de manera cuantitativa. El aparato mide las propiedades dieléctricas del material a través de microondas. Para mas información:

MICHELETTI F, OLMI R "Design of a single-board two-port Analyzer for Microwave Dielectrometry" IFAC.Istituto Fisica Applicata "Nello Carrara"CNR Centro Nazionale di Ricerca Encuentro técnico, Piers, Stokolmo.12-15 Agosto

¹¹¹ **DEI L, BANDINI F., FELICI A., LANFRANCHI MR., LANTERNA G, MACHERELLI A, SALVADORI B.**

"Pre-consolidation of Pictorial Layers in frescoes: The high performance of CSGI's Method based on nanolime evaluateed by OPD team in Agnolo Gaddi's *Leggenda della Vera Croce* paintings, Santa Croce, Florence" en *Il Consolidamento degli apparati architettonici e decorativi. Conoscenze, Orientamenti, Esperienze*.Atti del convegno di Studi *Scienza e Beni Culturali XXIII* di Bressanone 10-13 luglio 2007.Edizioni Arcadia Ricerche.217-224 pp

realizaron con caseinato de calcio, pero debido a un resultado ineficiente de dicha sustancia, se tuvieron que buscar tratamientos alternativos. Es por ello que se planteó la posibilidad de probar también en estas pinturas, las entonces novedosísimas nanopartículas de hidróxido de calcio.

Como me explicaba Maria Rosa Lanfranchi, restauradora encargada de coordinar y dirigir esta obra; en primera instancia recurrieron al uso de caseinato de calcio¹¹², que junto al caseinato de amonio, son dos pre-consolidantes comunes en la praxis del *OPD* sobre las pinturas murales de técnicas tradicionales, por ser materiales idóneos debido a su óptimo poder adhesivo y ser un material hidrófilo¹¹³. La hidrofilia es una condición imprescindible para permitir el paso de las soluciones acuosas que tendrían que aplicarse en fases sucesivas, permitiendo la penetración de éstas a través de la porosidad del *intonaco*. Sin embargo en fase de limpieza se dieron cuenta que en algunas zonas la acción pre-consolidante del caseinato de calcio no había sido suficiente para soportar las operaciones de limpieza, verificándose pérdidas de superficie pictórica. Además, en algunos casos la caseína se mostraba sensible al uso de sales de amonio: bicarbonato y carbonato de amonio¹¹⁴, anulando su acción pre-consolidante precisamente destinada a permitir dicha limpieza. Por lo tanto fue necesario encontrar una sustancia que penetrara mejor y garantizara la conservación de la superficie disgregada, incluso de los pequeños fragmentos; prestaciones que no se obtenían con el caseinato y sí parecía ofrecer las dispersiones de

¹¹² Obtenido de la caseína Leuenberger® a remojo en agua añadida a una solución saturada de hidróxido de calcio 1:1. El uso del caseinato de calcio en fase de pre-consolidación resulta ser una variante del tradicional caseinato de amonio (caseína disuelta en agua gracias al aporte alcalino del hidrato de amonio). Dicha variante tiene como finalidad conseguir un material más compatible con el consolidante final e incrementar la naturaleza inorgánica de la mezcla; uniendo las características adhesivas de la caseína a las cohesivas de los materiales inorgánicos. Para ello se añaden al caseinato de amonio soluciones de hidróxido de calcio (o bario en el caso de caseinato de bario); que por una parte merman, el poder adhesivo de la caseína (a veces excesivo) y por otra, la naturaleza orgánica del caseinato de amonio respecto al soporte mural. Facilitando además su penetración y limitando los efectos filmógenos que puede tener la caseína, que obstaculizarían los tratamientos posteriores.

¹¹³ Las proteínas poseen muchos grupos capaces de formar enlaces de tipo hidrógeno (grupo peptídico, carboxílico, aminínico etc..) por eso son sustancias afines al agua. Disueltas en agua son capaces de formar estructuras de naturaleza coloidal, formadas por agregados moleculares que se encuentran dispersos en el agua de forma estable gracias a una carga eléctrica de iones que rodea cada agregado molecular, llamado "micelas".

¹¹⁴ Aplicado en varias modalidades: agua saturada o en cristales; en pasta mezclado con sepiolita y *Arboce*l *BWW40* o en *impacco* clásico de *Arboce*l *BC200*.

hidróxido de calcio nanodimensionado que se estaban experimentando los últimos dos años¹¹⁵.

Fue en ese momento cuando el departamento de química de la *Università di Firenze*, en concreto el *CSGI*, puso a disposición las dispersiones alcohólicas de hidróxido de calcio nanométrico para que se realizasen pruebas en las pinturas de Agnolo Gaddi. En un primer momento las nanopartículas fueron suministradas directamente por el *CSGI*, debido a que el producto todavía no se encontraba en comercio, y posteriormente se pudieron adquirir como producto comercializado bajo el nombre de *Nanorestore*^{®116}.

Ya he hablado con más detalle de la restauración de este ciclo pictórico en el capítulo anterior¹¹⁷ en el apartado dedicado específicamente a mi experiencia personal en la obra de restauración de las pinturas de la capilla y concretamente a la aplicación del método *Ammonio-Bario (Ferroni-Dini)* en la campaña del 2008, a la cual pude participar como doctoranda gracias a la concesión de una ayuda económica por parte el Ministerio de Cultura, Educación y deportes del Gobierno español, para poder profundizar sobre dicha metodología.

En cuanto al cuadro diagnóstico general, la situación de degradación que presentaba la superficie pictórica (poco más de 800 m² de ciclo pictórico) era la siguiente: sedimentación incoherente de partículas de polvo y suciedad en general sobre ella ¹¹⁸; sulfatación con

¹¹⁵ Se podría haber recurrido a una resina acrílica, como el Primal B60, sustancia también emplea por el *OPD* en algunas situaciones concretos y puntuales. En esta ocasión era improponible ya que el tratamiento preventivo se tenía que realizar en una gran extensión de superficie pictórica y la presencia de la resina hubiese sido invasiva, dificultando la buena penetración de las soluciones de los tratamientos posteriores a realizar, e incoherente con la línea de actuación del criterio de la institución.

¹¹⁶ Desde el 2008 El Consorcio interuniversitario *CSGI* y la empresa de productos de Restauración *CTS* firmaron un convenio para la comercialización de las nanoparticulas de hidróxido de cal en dispersión alcoholica con el nombre *Nanorestore*. Actualmente el propio *CSGI* comercializa directamente productos con variaciones en la formulación original y se pueden adquirir a traves de la página web creada en marzo del 2015 *CSGI Solutions for Conservation of Cultural Heritage* , <http://www.csgi.unifi.it/products/products.html> dentro del marco del proyecto europeo Nano of Art, entre cuyos socios se encuentra el IPCE. Instituto del Patrimonio Cultural de España.

¹¹⁷ Ver páginas 220-263 capítulo 2

¹¹⁸ Como ya he especificado también en el capítulo anterior, sobre el ciclo pictórico no se había hecho ningún tipo de intervención de restauración ni de manutención desde el 1947, a parte un pequeño control efectuado

pérdidas de material pictórico (en forma de "cráteres") y falta de cohesión que se manifestaba con característicos micro levantamientos puntiformes ("pústulas") por toda la superficie; descamación, alteración cromática, y pérdidas de superficie pictórica de varia índole, así como alteración de los retoques pictóricos de las intervenciones realizadas a lo largo de los siglos anteriores. La última restauración había sido realizada en 1947¹¹⁹

Durante esos casi 60 años transcurridos desde la última intervención, la degradación había incrementado notablemente, como en la mayoría de los ciclos pictóricos de la ciudad, debido casi seguramente al aumento de la contaminación atmosférica y con ello de la presencia de óxidos de azufre¹²⁰ en el ambiente, que había derivado en una contaminación salina del sustrato poroso por yeso de depósito¹²¹. La presencia de yeso de depósito, junto a las fluctuaciones termo-higrométricas había contribuido a desencadenar el fenómeno de sulfatación, produciendo con ello, múltiples y pequeños levantamientos puntiformes ("pústulas"), característicos de dicho fenómeno y pérdidas de capas pictóricas en forma de "pequeños cráteres".

La consolidación preventiva (pre-consolidación) de las pinturas de Agnolo Gaddi representaron la constatación de la eficacia de las dispersiones de concentraciones "ultra diluidas" que ya se había experimentado con éxito en las zonas-test realizadas en San Zeno, Bargello y San Marco. Para confirmar científicamente la eficacia de las dispersiones "ultra diluidas" Dei, Macherelli y Salvadori¹²² realizaron pruebas morfológicas comparativas

después de las inundaciones del 1966, llevado a cabo casi seguramente por Dino Dini y su taller, como parece deducirse de las últimas investigaciones de archivo realizadas por C. Cappuccini. Ver:

¹¹⁹ Según el registro del taller de la Ditta Benini, la restauración empezó en 1946. Ver:

GUERRIERI F, GORI S, PETRUCCI F, TESI V, *La bottega dei Benini. Arte e restauro nel Novecento*, Assessorato alla cultura. Edizioni Polistampa, Florencia 1998, p.188

¹²⁰ anhídrido sulfuroso SO₂ y anhídrido sulfúrico SO₃

¹²¹ El CaSO₄, de la atmósfera se había depositado en las paredes y por efecto de las condiciones ambientales y de la porosidad del mortero, a pesar de su solubilidad media, había llegado a penetrar en el interior.

¹²² Para más información sobre cómo fueron realizadas dichas pruebas ver:

DEI L, BANDINI F., FELICI A., LANFRANCHI MR., LANTERNA G, MACHERELLI A, SALVADORI B.

"Pre-consolidation of Pictorial Layers in frescoes: The high performance of CSGI's Method based on nanolime evaluated by OPD team in Agnolo Gaddi's *Leggenda della Vera Croce* paintings, Santa Croce, Florence" en *Il Consolidamento degli apparati architettonici e decorativi. Conoscenze, Orientamenti, Esperienze*. Atti del

observadas al microscopio electrónico de barrido (SEM) que confirmaron nuevamente que las dispersiones "ultra diluidas" evitaban el "efecto embudo" que se creaba sin embargo con facilidad, en las primeras concentraciones propuestas por el CSGI. Era importante para los químicos del CSGI que se verificara la eficacia de las dispersiones por parte de un equipo de restauradores de reconocimiento mundial¹²³, que pudiesen resaltar las características de la metodología, ya sea los aspectos innovadores que potenciaban su eficacia, como aquellos en los que todavía se tenía que seguir investigando para mejorar sus prestaciones. La experiencia y la práctica *in situ*, en una obra pictórica de tales dimensiones, representaba una oportunidad única para poder tener un cuadro completo de posibilidades a afrontar, de cómo poder superar algunos inconvenientes, y las limitaciones de aplicación que podían manifestarse y conllevar resultados poco satisfactorios o incluso indeseables.

Uno de los problemas que se había manifestado desde los primeros test realizados en la Cripta de San Zeno, fue el de la formación de veladuras blanquecinas, debido a la aglomeración de las partículas nanométricas que se disponían en la superficie, impidiendo su idónea penetración en la superficie pictórica. Con el fin de evitar aglomeraciones de las nanopartículas, se propusieron también para esta intervención las dispersiones llamadas a partir de ese momento "ultra diluidas", para diferenciarlas de la dispersión "madre" de 5g/l (0,065M) a partir de la cual se realizan las diluciones

Se había constatado como ya reiterado, que diluyendo más la dispersión, la cantidad aportada de nanopartículas de hidróxido de calcio al final del tratamiento era la misma. Sin embargo, aplicadas de este modo, se conseguía evitar el "atasco" de las partículas en superficie evitando la aglomeración formada por unidades macrométricas, que comportaba resultados consolidantes poco efectivos debido a su escasa penetración. Por ello para la aplicación en el ciclo pictórico de *Santa Croce* fueron tenidas en cuenta directamente las

convegno di Studi *Scienza e Beni Culturali XXIII* di Bressanone 10-13 luglio 2007. Edizioni Arcadia Ricerche. 221-222 pp

¹²³ Como ya he apuntado, en las pruebas realizadas en el ciclo pictórico del Bargello, entre el *Opificio delle Pietre Dure* y el *Consorzio Interuniversitario per lo Sviluppo dei Sistemi a Grande Interfase* ya existía un protocolo de colaboración desde los primeros test realizados de las nanopartículas de hidróxido de calcio. La propia Barbara Salvadori del CSGI formó parte del staff del laboratorio científico del OPD durante los años 2005-2009.

dispersiones con concentraciones "ultra diluidas", en concreto en proporción 1:12 y 1:15 respecto a la dispersión madre (5g/l).

Después de las primeras pruebas realizadas, en donde se verificaron concentraciones adecuadas y tiempos de aplicación, se aplicaron en el ciclo pictórico. Fueron empleadas ya sea como refuerzo al caseinato de calcio (en las zonas en donde éste ya se había aplicado), ya sea como único pre-consolidante en aquellas zonas en donde todavía no se había realizado ningún tipo de consolidación preventiva. Este material convenció al equipo de restauradores por sus propiedades de afinidad al material original, aunque su aplicación resultaba ser más dificultosa que la del caseinato de calcio. El uso de las nanopartículas exigía una metodología de aplicación más laboriosa y con tiempos de espera mayores. Al tratarse de concentraciones "ultra diluidas", las aplicaciones debían de ser varias y una vez finalizado el tratamiento se debía respetar el tiempo de carbonatación del material, indispensable para poder aprovechar al máximo, la plena eficacia del tratamiento destinada a permitir principalmente las tareas de limpieza de la superficie pictórica sin riesgo de pérdidas de material pictórico.

MODALIDAD DE APLICACIÓN:

Las dispersiones "ultra diluidas" en alcohol+agua (10% de contenido agua en volumen), fueron aplicadas principalmente de dos maneras: a pincel, mediante interposición de papel Japón; y nebulizadas, en las superficies más amplias. En este caso la dispersión se aplicaba gracias al uso de simples recipientes con cabezal pulverizador de capacidad de ½ litro.

La primera prueba se realizó en los meses de junio-julio del 2006, en una zona que abarcaba 1m² de superficie pictórica afectada de una fuerte pulverulencia y micro-levantamientos y en donde todavía no se había realizado ningún tipo de tratamiento preventivo con el caseinato de calcio. Se aplicó a pincel interponiendo una hoja de papel Japón hasta saturar la zona, hecho que se constataba por rechazo por parte del sustrato. Como recuerda Lanfranchi¹²⁴ se podía observar la formación de pequeñas gotas de la dispersión que se caían

¹²⁴Op cit. DEI L, BANDINI F., FELICI A., LANFRANCHI MR., LANTERNA G, MACHERELLI A, SALVADORI B. 2007. Pág 220

verticalmente por efecto de la gravedad, hecho que servía de aviso para detectar que se había llegado al punto de saturación que se pretendía en la zona.



Fig. 14 Aplicación a pincel de las dispersiones "ultra diluidas" mediante interposición de papel Japón. Foto cedida por OPD sector de pintura mural.

Las aplicaciones sucesivas no se podían realizar hasta que el disolvente no se hubiese evaporado y la pared estuviese seca. En la época del año en la que se realizó el tratamiento, fue posible hacer tres aplicaciones, una a las 8.00 h de la mañana otra a las 12.h y la última a las 16h. Cada día al terminar la jornada se pulverizaba agua sobre la zona tratada para favorecer un óptimo y gradual proceso de carbonatación.

Después de la aplicación a pincel, se recurría en algunos casos, al auxilio de la esponja para tamponar la zona apenas tratada. Dicha acción mecánica ayudaba a adherir las zonas levantadas o parcialmente desprendidas. En total se realizaron de 10 a 15 tratamientos por un total de 3 a 5 jornadas de trabajo. La cantidad de dispersión aportada a la pared fue de 2-3 litros por m², variable según las propiedades de adhesión, cohesión y porosidad de la superficie tratada (las partículas de hidróxido de calcio aportadas por m² era del orden de 0,03-0,1gr). Pasados 8-10 días desde su última aplicación y después de haber comprobado la completa carbonatación a través del espectrofotómetro infrarrojo (FTIR)¹²⁵ se podía llevar a

¹²⁵ Conocida también como FTIR. La Espectrofotometría infrarroja por transformada de Fourier; se trata de una prueba de tipo cualitativo y semi-cuantitativo realizado a través de un espectrofotómetro, es una de las pocas pruebas que nos puede dar información ya sea del material inorgánico como del orgánico.

cabo las operaciones de limpieza mediante solución saturada de carbonato de amonio aplicado a pincel interponiendo una hoja de papel Japón y dejándolo actuar durante una hora. Al finalizar la limpieza, la resistencia mecánica verificada en este caso era mejor que la de zonas análogas tratadas con caseinato de calcio.

En vista del buen resultado decidieron extender el tratamiento a una zona más amplia de unos 2m² que había sido ya tratada con el caseinato de calcio nebulizado al 2%, en donde su efecto como consolidante preventivo había sido insuficiente para llevar a cabo las labores de limpieza. El método aplicativo seguido fue a pincel. En este caso, la presencia del tratamiento con la caseína, había convertido los primeros estratos de la superficie menos permeables, verificándose una menor succión capilar por parte del medio dispersante y por lo tanto una absorción menor de cantidad de producto en la zona tratada; pero aún así los resultados obtenidos fueron muy positivos. El retículo cristalino formado permitió la acción del carbonato de amonio en fase de limpieza, demostrando un buen efecto consolidante.

Por último se decidió probar las nanopartículas en una zona de las pinturas que cubría las plementerías, en una superficie de 10m² en donde existía una fuerte degradación por sulfatación. En esta zona el método de aplicación fue por nebulización debido a las dimensiones de la zona a tratar y a la orientación inclinada de la pared, consiguiendo buenos resultados y sin producirse complicaciones en su aplicación. En algunas zonas en fase de limpieza se verificó la necesidad de volver a repetir el tratamiento.

Esta prueba mide la energía restante después del paso de un rayo a través de la muestra examinada. La diferencia de energía está unida a la capacidad de absorción del infrarrojo ("medio infrarrojo" de longitud de onda 2500 y 25000nm) por parte de los grupos funcionales de la muestra. Dependiendo de la parte del espectro absorbido se puede identificar el tipo de grupo funcional presente, el área de pico dependerá de la concentración de dicho grupo en la muestra examinada. Cada grupo funcional tiene una banda de absorción concreta en base a la energía absorbida en los movimientos generados por los enlaces de las moléculas. Los resultados para ser interpretados deberán compararse con los gráficos estándar que servirán como punto de referencia. Para mayor información sobre esta técnica analítica y otras empleadas en pintura mural ver:

APPOLONIA L, VOLPIN S. *Le analisi di laboratorio applicate ai beni artistici policromi.* Collana "I Talenti. Metodologie, tecniche e formazione nel mondo del restauro".(dirigida por Paolo Cremonesi) Edizioni I Prato. Padova 2002.



Fig.15 Aplicación de las dispersiones alcohólicas "ultra diluidas" en la superficie pictórica de las plementerías de la bóveda .Foto cedida por OPD sector de pintura mural

En vista de los resultados satisfactorios obtenidos, la aplicación se hizo extensiva allí dónde fue necesario a todo el ciclo pictórico. El uso de las nanopartículas de hidróxido de calcio en esta restauración pudo confirmar una vez más que las partículas nanodimensionadas sintetizadas por el *CSGI* funcionaban de manera satisfactoria, obteniendo la finalidad requerida con resultados superiores a los fijativos de naturaleza orgánica. Además se confirmaba de nuevo que las dispersiones "ultra diluidas" aplicadas varias veces, era el proceso operativo idóneo a seguir evitando los inconvenientes que creaban las dispersiones aplicadas con dosis más concentradas. Esta modalidad de aplicación gradual, permitía además un control del proceso paso a paso hasta obtener el nivel de consolidación deseado.

VENTAJAS E INCONVENIENTES. CONCLUSIONES

Después de estas primeras experimentaciones de zonas-test y la intervención extensiva a todo el ciclo pictórico de Santa Croce, se pudo confirmar que las nanopartículas de hidróxido de calcio eran un producto de grandísimo potencial a aplicar en pinturas murales de técnicas tradicionales cuyo aglutinante principal fuese el *grassello*, debido a su máxima eficacia y su máxima compatibilidad. Por otra parte, la ventaja de este material no es sólo su compatibilidad sino además su carácter selectivo; ya que estabiliza sólo pigmento y gránulos inertes sin llegar a fijar material incoherente de la superficie, hecho que complicaría la fase

de limpieza. Sin embargo esta ventaja, puede suponer contemporáneamente un inconveniente, ya que debido precisamente al carácter selectivo de las mismas, se puede dar la circunstancia que no cumpla su acción cohesiva en capas pictóricas de origen puramente orgánico, a no ser que se trate de extensiones pintadas "a secco" en donde se haya producido una mineralización completa de la zona, normalmente bajo forma de oxalatos de calcio. En este caso, las nanopartículas de hidróxido de calcio no "detectarían" el material como orgánico sino como inorgánico cumpliendo su función cohesiva.

En algunas circunstancias las nanopartículas de hidróxido de calcio no puedan penetrar debido al tipo de superficie pictórica. Principalmente en superficies pictóricas realizadas con aglutinantes orgánicos. A diferencia de la cal, que al carbonatar se anora a través de "puntos de unión"; éstos, crean mecanismos filmógenos formando un film que impide una buena penetración de las nanopartículas. Es por ello que las dispersiones de nanopartículas de hidróxido de calcio, pueden no funcionar en pinturas con aglutinante orgánico que presenten además una superficie lisa y compacta. Se tendría que evitar su uso en estos casos, porque además de no penetrar, se formaría un velo blanquecino fruto de la formación del carbonato de calcio de neoformación en superficie.

Por lo tanto, en el uso de las nanopartículas de hidróxido de calcio en pinturas realizadas "a secco" con aglutinantes orgánicos (no mineralizada), se plantean principalmente dos tipos de inconvenientes, uno de tipo ideológico y otro de tipo práctico.

Como ya he reiterado la búsqueda de la compatibilidad matérica es la base de la investigación científica del uso de consolidantes en pintura mural, y por ello la predilección de materiales inorgánicos en pintura mural a "affresco" y sus variantes. No tiene sentido que pinturas murales que tienen un aglutinante (adhesivo) orgánico, en lugar del Ca(OH)_2 , quieran ser pre-consolidadas con un cohesivo inorgánico. Los inconvenientes a nivel práctico se deducen de lo anteriormente dicho, no se puede pretender utilizar un material que se propone en calidad de cohesivo como si fuese un adhesivo ya que las partículas de material mineral no va a encontrar puntos de "ancoraje" en la superficie pictórica orgánica

Esto fue lo que precisamente ocurrió en las pinturas murales, objeto de estudio para la realización de la tesis de Serena Martucci di Scarfizzi¹²⁶, de las grottescas de *Morto da Feltre* de *Santissima Annunziata* de Florencia. En este caso las nanopartículas de hidróxido de calcio no fueron eficaces debido precisamente a la técnica pictórica ya que se trataba de unas pinturas realizadas a veladuras "a secco" con aglutinante orgánico sobre una superficie muy lisa de pintura a la cal, realizada sobre un *intonaco* de cal y arena muy liso y compacto. Las veladuras realizadas con aglutinante orgánico presentaban una fuerte pulverulencia y en este caso su uso no produjo ningún incremento de la cohesión de la superficie pictórica. Para que los consolidantes inorgánicos funcionen es necesario que el sustrato poroso ofrezca puntos de anclaje a los cristales (en este caso de carbonato de calcio) sobre los que se basa todo el concepto de cohesión. La dispersión de nanopartículas de calcio no es una cola, ni se trata de un adhesivo, por lo tanto no pueden buscarse estas propiedades en un material cohesivo.

Otro factor que podría inhibir el buen funcionamiento de las dispersiones alcohólicas de nanopartículas de hidróxido de calcio, sería la presencia abundante de contaminación salina en el sustrato. Según su naturaleza; ante la presencia masiva de sulfatos (e.g. Mg, Na, Ca) se desencadenarían reacciones de doble intercambio que "despistarían" el objetivo esencial de las nanopartículas. No supondrían, sin embargo, ningún impedimento a la acción de las nanopartículas de hidróxido de calcio, la presencia de sales nitrato. Todo lo contrario, este tipo de sales deliquescentes poseen una altísima higroscopicidad, características que facilitarían la cinética del proceso de carbonatación de las nanopartículas de hidróxido de calcio.

Un reciente estudio realizado por Sara de Gregorio¹²⁷ en colaboración con el *CSGI*, ha constatado que el tratamiento con *Nanorestore*[®] sobre pinturas murales afectadas por la presencia de sales higroscópicas no presenta controindicaciones en condiciones de humedad relativa superior al 85%; en estos casos el agua de condensación que absorben las

¹²⁶ *Op cit* MARTUCCI DI SCARFIZZI S 2005. 103-108pp

¹²⁷ **SARA DE GREGORIO** Il consolidamento delle pitture murali con Nanorestore: influenze dei parametri termogravimetrici e della presenza di sali sul processo tesis del Máster en Conservazione e Restauro de la SUPSI de Lugano. 2010

especies salinas, influye positivamente en el proceso de carbonatación de las partículas aplicadas.

En el caso de abundante presencia de sales parcialmente solubles, como son los sulfatos de calcio, el tratamiento con nanopartículas de hidróxido de calcio (*Nanorestore*[®]), puede encontrar en esta especie salina, un obstáculo en el mecanismo de las reacciones previstas, mostrándose como factor que inhibe la eficacia del producto. Los valores próximos de solubilidad del sulfato de calcio y del hidróxido de calcio (2,4 g/l y 1,7 g/l 20° respectivamente) desencadenan la reacción entre ambos compuestos, en lugar de hacerlo con la matriz carbonatada del sustrato susceptible a la re-cohesión, probablemente debido al intercambio de iones de calcio entre las nanopartículas de hidróxido de calcio y el sulfato (De Gregorio 2010). Para evitar este inconveniente, en dicho estudio se propone que, ante la necesidad de una intervención pre-consolidante con *Nanorestore*[®] en superficies porosas afectadas por elevada presencia de sulfatos de calcio; se emplee el uso combinado de nanopartículas de hidróxido de estroncio (Ciliberto *et.al.*)¹²⁸ y nanopartículas de hidróxido de calcio (2 partes de *Nanorestore*[®] +1 parte de nanopartículas de estroncio¹²⁹ + 6 partes de alcohol isopropílico). Las nanopartículas de hidróxido de estroncio reaccionarían de este modo con el sulfato de calcio y no supondrían un obstáculo para la cinética y el buen proceso de carbonatación de las nanopartículas de hidróxido de calcio con la matriz carbonática que necesita ser consolidada (dedicaré un apartado específico a las nanopartículas de estroncio en páginas sucesivas).

Por otra parte, en presencia abundante de sulfatos solubles como podría ser los sulfatos de sodio o magnesio, la consolidación con nanopartículas de hidróxido de calcio no produciría el efecto requerido como consolidante, y lo que es peor aún, se formarían subproductos nocivos para la conservación de la pintura mural. Los iones de azufre reaccionarían con el hidróxido de calcio desencadenando una doble reacción que produciría por una parte carbonato de calcio (en poca cantidad), y por otra formaría sulfato de calcio bihidrato, por lo

¹²⁸ CILIBERTO E; CONDORELLI G.G., LA DELFA S., VISCUSO E. *Nanoparticles of Sr(OH): synthesis in homogeneous phase at low temperature and application for cultural heritage artefacts*, Applied Physics Materials Science & Processing , volumen 92. Ed Springer 2008, pp.137-141

¹²⁹ Concentración 8 g/l.

tanto se produciría un efecto contraproducente, introduciendo un agente contaminante al sustrato poroso. Sin olvidar que cuando la re-cristalización del yeso de neoformación se forma en superficie, se manifiesta como pátina blanquecina¹³⁰. Además hay que tener en cuenta que en presencia de sulfatos de sodio, de la reacción se formaría también hidróxido de sodio; fuente de iones de sodio que podrían contribuir a la saponificación de los ácidos grasos que podrían estar presentes en la superficie pictórica (e.g aglutinantes de origen oléico, beveroni...)



Con el fin de evitar los efectos nocivos y sobre todo poco efectivos de las nanopartículas de hidróxido de calcio en situaciones de elevada presencia de sulfatos el *CSGI, partner* del "Proyecto Arqueológico Calakmul" desde 2004; propuso también, para las pinturas murales de la ciudad Maya Calakmul, la acción combianda de las nanopartículas de hidróxido de calcio a las de hidróxido de bario (Giorgi, Baglioni *et al.*)¹³¹, obteniendo magníficos resultados como explicaré con detalle más adelante.

Me gustaría destacar que el origen de las nanopartículas de hidróxido de calcio nace con las primeras dispersiones estables en las que se sustituyó el medio dispersante. Por lo tanto la sustitución de agua por alcohol, consiguiendo de este modo suspensiones estables. Este cambio contribuiría además a evitar el aporte de agua a la pintura, muchas veces contraproducente. Aunque en la práctica, hemos visto que las concentraciones "ultra diluidas" (que son las que han dado mejores resultados), se le añade a menudo un porcentaje de agua. Incluso algunos restauradores aconsejan nebulizar la superficie con agua una vez acabada la jornada de trabajo¹³² o aplicar un *impacco* de agua, para favorecer en ambos casos una óptima carbonatación en beneficio del efecto consolidante. Por lo tanto

¹³⁰ **GIORGI R, MOIRA A, TOCCAFONDI N, BAGLIONI P**, *Nanoparticles for Cultural Heritage Conservation: Calcium and Barium hydroxide nanoparticles for wall painting consolidation*, *Chemistry- A European Journal* n.16. 2010.pp.9374-9382

¹³¹ **GIORGI R, MOIRA A, TOCCAFONDI N, BAGLIONI P**, *Nanoparticles for Cultural Heritage Conservation: Calcium and Barium hydroxide nanoparticles for wall painting consolidation*, *Chemistry- A European Journal* n.16. 2010.pp.9374-9382

¹³² Como así aconsejaba Maria Rosa Lanfranchi en las pruebas realizadas en las pinturas de Agnolo Gaddi *La leggenda della Vera Croce de Agnolo Gaddi* en la *Cappella Maggiore* de Santa Croce de Florencia

ese aporte de agua, aunque mínimo, deberá ser tenido en cuenta en cada caso, porque podría ser desencadenante de otras acciones nocivas; como podría ser la disolución de material orgánico presente en el mortero, que podría ser solubilizado y aflorar en superficie bajo forma de manchas. Tal y como sucedió en las pruebas realizadas en el *Bargello*, en donde debido a la afloración de manchas amarillentas de difícil eliminación¹³³, se tuvo que renunciar a ese mínimo aporte de agua en las dispersiones; a pesar de saber que con ello se favorecía la carbonatación y por lo tanto se obtenían mejores resultados cohesivos.

Se puede concluir diciendo que las primeras experimentaciones expuestas, junto a las aplicaciones que en los últimos años se llevan realizando, confirman la idoneidad y eficacia del material. La consolidación preventiva con nanopartículas de hidróxido de calcio es una metodología que complementa indudablemente el programa de restauración proyectado desde una óptica de compatibilidad físico-química de los materiales inorgánicos empleados con el sustrato pictórico a intervenir. Y por tanto se presenta como apoyo y complemento perfecto al método *Ammonio -Bario* (*Ferroni-Dini*). La apuesta actual de la ciencia aplicada a la restauración, es que a través de las nanotecnologías, se puedan mejorar las prestaciones de las nanopartículas de hidróxido de calcio con el fin de que puedan actuar en mayor profundidad¹³⁴, pudiendo ser realmente una alternativa válida a los consolidantes finales¹³⁵ (tal y como se proponía en la intervención sobre un fragmento de la capilla "*della Maddalena*" del *Bargello*) y no sólo como consolidante preventivo en las intervenciones pre-consolidantes previas a la fase de limpieza de la superficie pictórica.

V. OTRAS NANOPARTÍCULAS ALCALINO-TÉRREAS, ÚLTIMAS ACTUALIZACIONES

Además de las nanopartículas de hidróxido de calcio que se sintetizaron inicialmente para su uso en pintura mural y posteriormente se hizo extensivo su uso también en piedra¹³⁶.

¹³³ *Op. cit.* DEI L., RADICATI B., SALVADORI B. 2006

¹³⁴ Puede penetrar hasta un valor medio de 100 micrones aproximadamente.

¹³⁵ Los compuestos consolidantes derivados del tratamiento *Ammonio-Bario* pueden alcanzar una profundidad de hasta 3mm

¹³⁶ DEI L.; SALVADORI B. "Nanotechnology in cultural heritage conservation: nanometric slaked limes saves architectonic and artistic surfaces from decay". *Journal of Cultural Heritage* 7.2006. 110-115 pp. Ed. Elsevier

Existen otros hidróxidos del mismo grupo de la tabla periódica del calcio (alcalinos-térreos), y por lo tanto de características y comportamiento químico similares; que han sido también nanodimensionados por los químicos del CSGI y propuestos para su uso en restauración y conservación. Estas sustancias se presentan como un potencial aliado en combinación a las nanopartículas de hidróxido de calcio; precisamente para superar algunos de los inconvenientes (algunos de los cuales ya he analizado) que se presentan a la hora de utilizar las nanopartículas de hidróxido de calcio. El hidróxido de calcio tiene que encontrar su camino libre para poder llevar a cabo la buena cinética del proceso de carbonatación sin impedimentos, uno de ellos como hemos visto es la presencia elevada de sulfatos, ya sea de calcio de sodio o magnesio.

En presencia de sulfatos de sodio y magnesio como sales contaminantes, los iones de azufre reaccionarían preferentemente con el hidróxido de calcio a través de una doble reacción que produce yeso e hidróxidos alcalinos (hidróxido de sodio y magnesio), no consiguiendo el efecto consolidante requerido e introduciendo sustancias que pueden ser nocivas favoreciendo además, la formación de yeso (CaSO_4), sulfato de solubilidad media que amenaza la estabilidad de la pintura mural, a medio-largo plazo según sean las condiciones termohigrométricas.

Una solución que se propone a este problema es el uso de nanopartículas de hidróxido de bario, como alternativa y complemento de las nanopartículas de hidróxido de calcio. El

DEI L., MACHERELLI A., MORET E., SALVADORI B. "Idrossido di calcio nanofasico per il consolidamento di affreschi e lapidei carbonatici: risultati recenti e prospettive di studio" en *Lo Stato dell'Arte* n.4. Atti del IV Congresso Nazionale IGIC Siena 28-30 settembre 2006. Nardini Editore

DANIELE V., DI TOMMASO G., QUARESIMA R., TAGLIERI G., VOLPE R. "Trattamenti conservativi a base di nanocalce su alcuni litotipi naturali: valutazione delle prestazioni e delle caratteristiche". en *Lo Stato dell'Arte* 4. Actas del IV Congresso Nazionale IGIC Siena 28-30 settembre 2006. Nardini Editore.531-537 pp.

DANIELE V., FRANZONI E., QUARESIMA R., SANDROLINI F., TAGLIERI G., VOLPE R. " Risultati preliminari di trattamenti conserativi a base di nanocalce su arenarie emiliane". in *Il Consolidamento degli apparati architettonici e decorativi. Conoscenze, Orientamenti*, en Atti del Convegno di Studi *Scienza e Beni Culturali XXIII* di Bressanone 10-13 luglio 2007.Edizioni Arcadia Ricerche.367-374 pp.

hidróxido de bario, de hecho favorece la transformación parcial del sulfato de calcio bihidrato (yeso) en sulfato de bario insoluble y por lo tanto una desulfatación por pasivación de la capa externa de los cristales del yeso. Por lo tanto en situaciones de elevada presencia de sulfato de calcio en donde no sea posible realizar una limpieza-desulfatante (e.g. carbonato de amonio, bicarbonato, resinas intercambio aniónico) sin antes realizar una consolidación preventiva, debido al estado crítico de degradación de la superficie pictórica con riesgo de pérdida de material de superficie (i.e capas pictóricas), puede ser útil emplear formulaciones mixtas de nanopartículas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y $\text{Ba}(\text{OH})_2$ particularmente efectivas en esta fase pre-consolidante.

Por otra parte, la acción cohesiva que se pretende obtener con la dispersión alcohólica de hidróxido de calcio nanodimensionado, en circunstancias críticas de fuerte presencia de sulfato de calcio en el sustrato pictórico, podría verse inhibida aplicada como única sustancia pre-consolidante¹³⁷, y es por ello que también se propone su uso combinado a otras nanopartículas de hidróxidos alcalinos- térreos, en este caso a las de hidróxido de estroncio (De Gregorio 2010).

Recientemente han sido experimentadas con éxito, formulaciones mixtas de hidróxido de magnesio y calcio en la consolidación de piedra "Angera" (dolomita CaCO_3 +magnesio) típica del Norte de Italia¹³⁸, conceptualmente podrían proponerse y resultar igualmente útiles en las intervenciones sobre pinturas murales de *intonaco* realizado con cal magnesiaca (*grassello* con porcentaje de dolomita en su composición) debido a la compatibilidad de los

¹³⁷ Debido a un intercambio entre los iones de calcio de las nanopartículas de hidróxido de calcio y el sulfato, en lugar de una acción directa del hidróxido de calcio con el sustrato cálcico, que es sin embargo lo que se pretende consolidar.

¹³⁸ Esta intervención realizada por un grupo de restauradores de Pavía tuvo que afrontar la principal dificultad, que consistía en obtener nanopartículas de hidróxido de calcio y magnesio que fueran semejantes entre sí (como dimensión media y polidispersibilidad). Lógicamente la cinética de carbonatación de las dos sustancias son diferentes; por lo tanto, es necesario valorar previamente los efectos inducidos por el tratamiento realizado con una mezcla de las dos fases dispersas, donde el hidróxido de magnesio se propuso con un porcentaje del 15% en peso sobre el total de la mezcla. Para ello contaron con la colaboración de Nicola Toccafondi del CSGI y Rodorico Giorgi y Piero Baglioni. Para mayor información acerca de esta intervención y de la obtención de la formulación mixta de las nanopartículas de hidróxido de Magnesio y calcio ver: www.restauriformica.it "Conservazione della pietra d'Angera" en *Interventi e restauri*.2010

materiales, aunque se trata de una hipótesis personal y no he encontrado ninguna aplicación hasta el momento que pueda confirmar la potencialidad de este uso en pintura mural. Por otra parte me gustaría recordar, que las nanopartículas de magnesio, están siendo ampliamente usadas en otros campos de restauración con óptimos resultados. Así es, en el sector de restauración de papel y maderas, para la des-acidificación del material celulósico¹³⁹ aprovechando el carácter básico de dichas partículas.

Por lo tanto, las nanopartículas propuestas por los químicos, para usar sobre sustrato en matriz carbonatado, en combinación a las de hidróxido de calcio para superar ciertas limitaciones que se pueden presentar con su uso en "solitario" son hasta el momento: las nanopartículas de hidróxido de estroncio, las de magnesio y las de bario¹⁴⁰. Dichas partículas de hidróxidos nanodimensionadas, puede resultar una herramienta útil en la fase de pre-consolidación de pintura mural aprovechando sus características específicas que nos permitirán proceder con las sucesivas fases de intervención.

Hablaré a continuación con algo más de detalle sobre las nanopartículas de hidróxido de estroncio y bario, debido a que son éstas las que se han estudiado y aplicado con un uso más concreto y específico en pintura mural.

¹³⁹ **GIORGI R., BOZZI C, DEI L, GABBIANI CH, NINHAM BW, BAGLIONI P.** "Nanoparticles of Mg(OH)₂. Synthesis and application to paper conservation" *Langmuir* 21,2005. Pp. 8495-8500

¹⁴⁰ En restauración también se emplean las nanopartículas de sílice, dispersión acuosa comercializada por CTS con el nombre de NanoEstel, encuentra un uso mucho más difuso en el campo de la restauración del material pétreo. En pintura mural todavía muy poco experimentado.

-Un estudio comparado entre nanosilice y nanocal lo encontramos en el artículo:

COSTA E., DEI L., GAETANI M.C., GIOVAGNOLI A, IOLE M, "Studio consolidanti nanometrici per il consolidamento della pellicola pittorica dei dipinti murali", en *lo Stato dell'Arte* 5. Actas del Congreso Internacional IGIC. Palazzo Cittanova. 11-13 Octubre. Nardini Editore, Cremona. 2007

-Curioso es el estudio que propone el uso de la nanosilice como protector de pigmentos orgánicos debido a ser completamente transparente:

YUAN J., ZHOU S., YOU B., WU L., organic pigment particles coated with colloidal nano-silica particles via layer-by-layer assembly, *Chemistry of Material* n.17 2005. pp3587-3594

-Para profundizar sobre su uso en material pétreo ver:

MOSQUERA M.J., ILLESCAS J.F. "New silica nanomaterials for consolidating and protecting stone", in *Proceedings of 5th International Congress on Science and Technology for the Safeguard of Cultural Heritage in the Mediterranean Basin* Estambul, 22-25 Noviembre 2001.

GRIMALDI D.M., NORA A.P., PORTER J.H. "The preservation of sandstone reliefs at the archeological site of Tajin, Mexico, using colloidal silica", 12th International Congress on *the Deterioration and Conservation of Stone*, 24 Octubre 2012, pp12-22

NANOPARTICULAS DE HIDRÓXIDO DE ESTRONCIO

Siguiendo la línea de investigación del *CSGI* se han sintetizado nanopartículas de hidróxido de estroncio gracias a la investigación de varios estudios y tesis del departamento de química de Florencia¹⁴¹ que junto a otros procesos de síntesis a bajas temperaturas propuestos por el departamento de química de la Universidad de Catania (Ciliberto *et al.*)¹⁴², han asentado las bases científicas, con pruebas de laboratorio realizadas y constatadas bajo varias pruebas diagnósticas, para poder ser tenido en cuenta como material inorgánico apto para la consolidación del material pétreo de base carbonática. Por otra parte, investigaciones específicas, bajo formato de tesis, han estudiado su uso en morteros (*intonaci*) con presencia de fuerte sulfatación.¹⁴³

Los hidróxidos de estroncio están siendo utilizados para la eliminación de sales (gracias a su alta reactividad con los iones de azufre) y también como consolidante de material pétreo¹⁴⁴. Después de su aplicación y debido a su acción directa con el CO₂ formará carbonato de estroncio de cristales de volumen similar a los del carbonato de calcio, sin crear tensiones mecánicas en el interior del material. Sin embargo en su aplicación en pintura mural ha sido propuesto en combinación de las nanopartículas de hidróxido de calcio en situaciones de presencia abundante de sulfatos de calcio (producto de la degradación del sustrato carbonático). Como he explicado en líneas anteriores, precisamente aprovechando las características desulfatantes que habían sido previamente verificadas en el material pétreo. La aplicación de este material, está todavía en fase experimental pero puede tener

¹⁴¹ **ANNALISA SALVATORE**, Nanoparticelle di idrossido di stronzio per la desolfatazione e il consolidamento degli intonaci, tesis de licenciatura. tutor: Piero Baglioni; Cotutor: Rodorico Giorgi.2009

DANIELE PAOLI, Sintesi di particelle di idrossido di stronzio micro e nano strutturato e potenziali applicazioni nel restauro,Laurea Specialistica. Tutor: Rodorico Giorgi; Cotutor Piero Baglioni.2009

¹⁴²*Op. cit.* **CILIBERTO E, CONDORELLI G G, LA DELFA S,VISCUSO E**, 2008, pp137-141

¹⁴³ *Op. cit* **SALVATORE A.** 2009
Op.cit **DE GREGORO S.** 2010

¹⁴⁴ **GÓMEZ-VILLALBA L S, LÓPEZ-ARCE, FORT R, ALVAREZ DE BUERGO M, ZORNOZA A.** "Aplicación de nanopartículas a la consolidación del material pétreo", en *La ciencia y el arte III*, Ministerio de Cultura, pp39-57

interesantes aplicaciones en la conservación del patrimonio cultural, aunque sus cualidades están ya constatadas en pruebas de laboratorio, deberán hacerse todavía muchas pruebas en pintura mural antes de poderlo considerar un "método". Pero conocer sus características y sus posibles usos, puede resultar fundamental para obviar algunos de los inconvenientes que encuentra hoy en día la aplicación de las nanopartículas de calcio en ciertas circunstancias. Precisamente, aprovechando su fuerte reacción con los iones del azufre, puede ser útil en combinación a las nanopartículas de calcio para que la presencia de sulfatos de calcio no interfiera en la cinética de carbonatación que debe de llevar a cabo el hidróxido de calcio para obtener el efecto cohesivo. Debido a su fuerte interacción frente a los iones de azufre, formaría sulfato de estroncio por un lado, y calcio de neoformación por otro. El compuesto inerte formado a expensas del sulfato de calcio, dejaría "via libre" a la acción cohesiva de las nanopartículas de hidróxido de calcio, a través del proceso de carbonatación de las mismas, con formación de carbonato de calcio tal y como proponía De Gregorio¹⁴⁵.

El proceso de síntesis a bajas temperaturas, de nanopartículas de hidróxido de estroncio, fue propuesto por Ciliberto *et al.*¹⁴⁶ en el 2008. Dicho material se sintetizó con materiales en medio acuoso (fase homogénea) y a temperaturas por debajo de 100° a través de precipitación química de soluciones salinas. Con pasos operativos muy simples y con material de bajo coste, evitando además el uso de disolventes orgánicos, aparatos complejos, ni tiempos largos de proceso. El proceso y los materiales empleados para la síntesis fueron los siguientes: nitrato de estroncio ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$), pureza del 99,95%, e hidróxido de sodio, (NaOH), pureza 99,99%; por lo tanto no se tuvieron que realizar procesos de purificación. Fueron disueltos por separado obteniendo 0,7 M de nitrato de estroncio y 0,3M de hidróxido de sodio. La solución de nitrato de estroncio se calentaba a su temperatura de síntesis (60°C) en baño termostático de agua.

¹⁴⁵ **DE GREGORIO S.** "Nanorestore for the consolidation of wall painting. Influence of the thermohigrometric parameters and the presence of saline contamination on the efficacy of the treatment". 2010 <http://ceroart.revues.org/1716>

¹⁴⁶ **CILIBERTO E., CONDORELLI G.G., LA DELFA S, VISCUSO E,** *Nanoparticles of Sr(OH): synthesis in homogeneous phase at low temperature and application for cultural heritage artefacts*, Applied Physics A, 92. 2008, pp.137-141

La reacción se produce haciendo gotear, mediante fuerte agitación, la solución básica en la solución salina de estroncio, manteniendo la temperatura constante a 60°C. La temperatura y concentraciones seleccionadas, son esenciales para obtener el grado de sobresaturación necesario para conseguir la velocidad de nucleación del hidróxido de estroncio requerida, que debe de ser superior respecto a la velocidad de crecimiento de los cristales. Cuando la precipitación del $\text{Sr}(\text{OH})_2$ se ha verificado, la mezcla se agita enérgicamente durante 60 minutos, para disgregar el precipitado blanco en el menor tiempo posible. La suspensión acuosa de $\text{Sr}(\text{OH})_2$ se enfría hasta alcanzar la temperatura ambiente y se deja decantar durante 24 horas. La solución sobrenadante se aspira mediante pipeta y se procede al lavado de la suspensión. Se lava tres veces en agua fría destilada (después de cada lavado se deja decantar durante 24 horas) para eliminar el nitrato de sodio en exceso. Por último la suspensión acuosa de $\text{Sr}(\text{OH})_2$ se trata en baño ultrasónico durante 30 minutos con el fin de reducir aún más las dimensiones de las partículas. Lógicamente todo el proceso se realiza en atmosfera de nitrógeno para evitar la formación de carbonatos que se formarían inevitablemente en contacto con el dióxido de carbono. Las partículas obtenidas mediante este proceso de síntesis son partículas muy pequeñas (30nm de diámetro) y de forma casi esférica.

Este producto sintetizado podría resultar una buena alternativa a los métodos tradicionales de protección y consolidación del patrimonio artístico. En el caso específico de pintura mural puede ser útil su uso combinado, por las características que he expuesto anteriormente, pero como material consolidante se prefiere el hidróxido de calcio por ser un material totalmente compatible con el sustrato cálcico típico de la mayoría de las pinturas murales de técnicas tradicionales.

Quería destacar una interesante propuesta de Ciliberto. *et al*¹⁴⁷ de las nanopartículas de hidróxido de estroncio, como sustancia pensada para la creación preventiva de un "material de sacrificio" frente al posible fenómeno de sulfatación que se pudiese producir por disgregación química del carbonato de calcio en sulfato de calcio. La formación de carbonato de estroncio por carbonatación de las nanopartículas de hidróxido de estroncio dentro del

¹⁴⁷ *Op cit.* CILIBERTO et al 2008

sustrato poroso mural, podría resultar beneficioso como material preventivo en este sentido. Esta teoría se basa en la fuerte reactividad del estroncio ante los iones de azufre. Por lo tanto, en presencia de óxidos de azufre, éstos últimos reaccionarían con el carbonato de estroncio (material de sacrificio) produciendo sulfato de estroncio, en lugar de "atacar" al carbonato de calcio y disgregarlo por transformación en sulfato de calcio. El sulfato de estroncio que deriva de dicha reacción tiene además una constante de solubilidad más baja que la del sulfato de calcio, por lo tanto se formaría un compuesto de baja solubilidad sin la tendencia; que sin embargo sí tiene el sulfato de calcio; a sufrir procesos de cristalización y re-cristalización por encima o peor aún, en proximidad de la superficie.

En conclusión, una vez creado el estrato de carbonato de estroncio como "material de sacrificio" en un sustrato cálcico, los iones de azufre provenientes de los contaminantes atmosféricos (i.e óxidos de azufre) reaccionarán prevalentemente con el carbonato de estroncio, evitando el deterioro del sustrato cálcico y posible pérdida de superficie pictórica, en el caso de las pinturas murales. Esta es una propuesta que merecería ser probada en superficies de pintura mural y verificar su valor preventivo para poder ser tenida en cuenta como metodología válida en casos prácticos.

	CONSTANTE DE SOLUBILIDAD (Kps) A 25° C (mol/litro)	VOLUMEN MOLAR (cm ³ /mol)
Ca(OH) ₂ <i>hidróxido de calcio</i>	4,8x10 ⁻⁵	-----
Sr(OH) ₂ <i>hidróxido de estroncio</i>	3,2x10 ⁻⁴	-----
Ca CO ₃ <i>calcita</i>	3,36x10 ⁻⁹	36,90
SrCO ₃ <i>estroncianita</i>	5,60x10 ⁻¹⁰	39,57
CaSO ₄ . 2H ₂ O <i>selenita</i>	3,14x10 ⁻⁵	74,2
SrSO ₄ <i>celestita</i>	3,44x10 ⁻⁷	41,81

Fig. 16 Tabla comparativa de la Constante de solubilidad (KPS) y Volumen molar (Vm) de los productos del calcio y del estroncio datos obtenidos de **CILIBERTO E et al.** *Nanoparticles of Sr(OH): synthesis in homogeneous phase at low temperature and application for cultural heritage artefacts*, *Applied Physics Materials Science & Processing*, volumen 92. Ed Springer 2008, pp137-141

NANOPARTÍCULAS DE HIDRÓXIDO DE BARIO

Como ya he expuesto en el apartado de ventajas, inconvenientes y conclusiones de las nanopartículas de hidróxido de calcio; Baglioni y su equipo han propuesto no hace muchos años, el uso combinado de nanopartículas de hidróxido de bario a las de hidróxido de calcio¹⁴⁸.

Debido a que en abundante presencia de algunos sulfatos, como es el sulfato de sodio, se verificó que las nanopartículas de hidróxido de calcio reaccionaban con el sulfato de sodio formando yeso de neoformación (efecto ineficaz y dañino para el sustrato pictórico obtenido con la aplicación de esta sustancia consolidante). Se pensó en cuál podría ser la fórmula más adecuada para obviar este problema. Fue entonces cuando se planteó el uso de la combinación de las nanopartículas de hidróxido de bario a las de calcio. Representó una buena alternativa como producto complementario ya que tiene propiedades desulfatantes (por pasivación)¹⁴⁹. Matteini ya propuso en los años 90¹⁵⁰, el uso de soluciones acuosas de hidróxido de bario con el fin de aprovechar sus propiedades desulfatantes-pasivantes, basando su teoría en la reacción que se produce entre el sulfato de calcio y el hidróxido de bario, y la transformación en sulfato de bario (compuesto insoluble e inerte) de la capa más externa de los cristales del sulfato de calcio. Dichos estudios y planteamientos encuentran su origen en las investigaciones del químico Church (*Church process*) que ya a mediados del

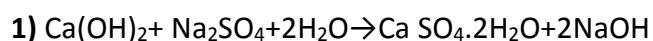
¹⁴⁸ **GIORGI R, MOIRA A, TOCCAFONDI N, BAGLIONI P**, Nanoparticles for Cultural Heritage Conservation: Calcium and Barium hydroxide nanoparticles for wall painting consolidation, *Chemistry- A European Journal* n.16. 2010.pp.9374-9382

¹⁴⁹ En química es sabido que el sulfato de bario es, de entre las sustancias inorgánicas, una de las menos solubles. La acción desulfatante del hidróxido de bario no sería a través de solubilización del yeso (como si consiguiera hacerlo el carbonato de amonio por ejemplo) sino por transformación del yeso en sulfato de bario, volviéndolo inactivo o sea inerte. Este proceso se llama en química pasivación, y el término se ha "adoptado" del proceso de pasivación empleado para frenar la corrosión de los metales. En este caso la solución de hidróxido de bario, encontrando los cristales de yeso lo transforma externamente en sulfato de bario formando una corteza protectora, "pasivante".

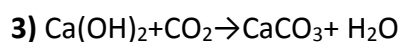
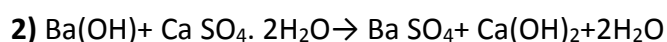
¹⁵⁰ La aplicación de hidróxido de bario en presencia de yeso como método desulfatante y el estudio comparativo de la eficacia de otros métodos desulfatantes lo encontramos ya en una publicación del OPD del 1996:

MATTEINI M., NEPOTI M.R. "Controllo analitico dei metodi di desolfatazione per la rimozione del gesso nelle pitture murali e in altri manufatti litici". En *OPD Restauro*, nº 8. Centro Di Ed. Firenze (1996), pp 66-78.

siglo XIX proponía el uso directo del hidróxido de bario en material pétreo ¹⁵¹. Sin olvidar además que, producto de esta reacción es también la formación de hidróxido de calcio, que por carbonatación en contacto con el CO₂ formará carbonato de calcio de neoformación, que se suma en favor del efecto consolidante-desulfatante del sulfato de bario y al propio de las nanopartículas de hidróxido de calcio. La nanotecnología contribuye a mejorar las propiedades de reacción y penetración de las partículas, asegurando con las dimensiones nanoestructuradas la acción desulfatante del hidróxido de bario, propiedad que fue ya propuesta y estudiada hace años por el laboratorio científico del *OPD*¹⁵². Por lo tanto de todo lo anteriormente dicho se deduce que, con la aplicación simultánea de formulaciones mixtas de nanopartículas de hidróxido de calcio y nanopartículas de hidróxido de bario, las reacciones químicas que se producirían serían las siguientes:



+



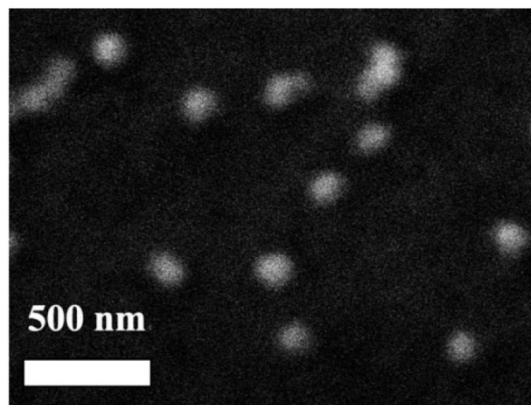
En un principio las nanopartículas de bario fueron sintetizadas siguiendo un proceso de *bottom-up* (el mismo tipo de síntesis seguido para la obtención de nanopartículas de hidróxido de calcio) pero encontraron un fuerte obstáculo debido a su gran solubilidad en agua. Sin embargo, los resultados obtenidos por Giorgi y Baglioni (2010)¹⁵³ a través de proceso de síntesis *top-down* fueron satisfactorios. Los cristales de hidróxido de bario de dimensiones micrométricas fueron dispersos en alcoholes de cadena breve (1-propanol y 2-propanol) sometidos a fuertes temperaturas, presión y molienda hasta obtener una fuerte reducción de varios micrones a aproximadamente 100nm. De este modo se obtuvieron partículas nanodimensionadas de tamaño similar a las nanopartículas de hidróxido de calcio.

¹⁵¹ Ver páginas 85-87 capítulo 2

¹⁵² *Op. cit* MATTEINI M., NEPOTI M.R. 1996, pp 66-78

¹⁵³ *Op. cit* GIORGI R, MOIRA A, TOCCAFONDI N, BAGLIONI P, 2010

Ambos alcoholes, empleados como medio dispersante, reúnen idóneas características para ser utilizados en las dispersiones propuestas: poco tóxicos, volátiles y de baja tensión superficial. Sin embargo a pesar de ser muy similares, el comportamiento de las dispersiones es muy diferente en presencia de uno u otro. De hecho con el uso de 1-propanol se conseguían dispersiones de hidróxido de bario más estables con agregación, forma y distribución de las partículas que favorecían la estabilidad cinética y otras propiedades macroscópicas de las dispersiones coloidales, fundamentales para una óptima y completa carbonatación y consecuente idóneo efecto consolidante. Los estudios preliminares realizados por Baglioni y su equipo demostraron que las nanopartículas se organizaban a modo de hilos, llegando incluso a formar ramificaciones. Las dispersiones en 2-propanol sin embargo, no inducían a ninguna agregación de estructuras de tipo "fibrillas". En las dispersiones en 1-propanol las partículas estaban completamente dispersas. Mientras que en 2-propanol las partículas se demostraban menos estables manifestando una alta polidispersidad¹⁵⁴



*Fig. 17 Nanopartículas de hidróxido de bario observadas al SEM. GIORGI R, MOIRA A, TOCCAFONDI N, BAGLIONI P 2010*¹⁵⁵

¹⁵⁴ Polidispersidad: irregularidad en las partículas; difíciles de identificar

¹⁵⁵ *Op. cit.* GIORGI R, MOIRA A, TOCCAFONDI N, BAGLIONI P. 2010, pág 9379

Contrariamente a las nanopartículas de hidróxido de calcio, que se demuestran cinéticamente estables en ambas dispersiones alcohólicas, ya sea con 1-propanol que 2-propanol. Las nanopartículas de hidróxido de bario en las experimentaciones realizadas por Baglioni y su equipo, demostraron una particular afinidad con el 1-propanol; y es por ello que se sugiere para la formulación mixta de hidróxido de bario y de hidróxido de calcio destinada a los tratamientos de pre-consolidación, el uso precisamente del 1-propanol como medio dispersante.

Un ejemplo de aplicación de dicha mezcla fue la que realizó en el sitio maya de Calakmul, en donde se decidió aplicar la combinación de ambos hidróxidos debido a la fuerte presencia de sulfatos, ya que con esta formulación se obtienen óptimos resultados con efectos consolidantes incluso en pinturas murales en donde el sustrato poroso presenta una fuerte contaminación de dichas sales.

El equipo de Baglioni y Rodorico Giorgi, pioneros en el uso de nanopartículas de hidróxido de calcio, propusieron en este proyecto del área Maya de Calakmul, el uso complementario de nanopartículas de hidróxido de bario para incrementar el efecto consolidante, debido a que la presencia de sulfatos era verdaderamente alta. Con su uso combinado se obtenía además un doble efecto consolidante debido a la formación final de, por una parte, carbonato de calcio y por otra sulfato de bario, ambos compuestos inertes e insolubles.

El sitio Maya de Calakmul, lugar de clima subtropical de condiciones extremas con medias de temperaturas alrededor de los 30° y humedad relativa sobre los 99% durante la mayor parte del año (con un aumento de la temperatura en algunos meses); era el terreno perfecto para dichas experimentaciones. Con el agravante que, las pinturas del área Maya habían "sufrido" intervenciones inadecuadas con resinas sintéticas no hacía muchos años. Este era un ejemplo claro del resultado negativo de estas intervenciones realizadas en un pasado próximo. La aplicación de resinas acrílicas junto a las condiciones termo-higrométricas de la zona, habían hecho de catalizadores de un proceso de degradación que se hubiese verificado seguramente pero de modo gradual. En otra zona sujeta a condiciones más favorables, se hubiese verificado la misma problemática, pero a través de un proceso más lento, pudiendo

detectar a tiempo la degradación en curso en un estadio incipiente y poner remedio. Sin embargo en la zona Maya se manifestó en pocos años y de forma masiva.

Es por ello que el equipo mejicano encargado de la restauración de las pinturas murales descubiertas en Calakmul ("Acropolis Chik Naab"), convencidos del uso de materiales inorgánicos, quisieran involucrar al equipo de *CSGI* de la Universidad de Florencia para dar con la metodología idónea en éste caso.

Se aplicaron con éxito dispersiones de 5g/l en 1-propanol aplicadas a pincel. Con un contenido de hidróxido de bario al 20% en peso del total de nanopartículas empleadas. Los resultados consolidantes fueron efectivos y verificables al cabo de una semana. Se consiguió una óptima penetración, sin formación de velos blanquecinos y sin complicaciones en su aplicación.



Fig. 18 Detalle de las pinturas murales tratadas por el equipo de Piero Baglioni del CGSI del Acropolis Chik Naab, de la ciudad de Calakmul (Méjico). Las imágenes de la izquierda (arriba y abajo) muestran la superficie antes del tratamiento. Las imágenes a la derecha (arriba y abajo), las zonas tratadas seis meses después de la aplicación de nanopartículas de hidróxido de calcio+bario. GIORGI R.,MOIRA A., TOCCAFONDI N.,BAGLIONI P.2010

Esta experimentación en el área Maya deja abierta una nueva línea de aplicación a otras situaciones y es un ejemplo claro de que en presencia de fuerte presencia de sulfatos, el efecto del hidróxido de calcio aumenta con el uso complementario de nanopartículas de hidróxido de bario, con la formación de compuestos insolubles y por lo tanto inertes.

Este ejemplo incita a pensar en la potencialidad de las posibilidades que las nanotecnologías nos brindan en la conservación del patrimonio histórico-artístico aprovechando las características de los materiales inorgánicos que pueden ser potenciadas gracias a la reducción de sus partículas a sistemas nanométricos. Cada formulación requiere procesos específicos de síntesis de los materiales inorgánicos empleados con fines consolidantes y desulfatantes como hemos visto. Gracias al esfuerzo constante de la ciencia, actualmente los restauradores podemos contar con nuevos materiales cada vez con mejores y afinadas prestaciones.

"Quanto da confronti [...] si esce arricchiti, mentalmente e praticamente" (Cristina Danti)

CONCLUSIONES FINALES

Las palabras de Cristina Danti, encierran la esencia de cualquier trabajo de estudio, investigación, comparación y práctica; y de cuánto sea enriquecedor su ejercicio. Este trabajo de doctorado me ha enriquecido sin duda "mentalmente" y "prácticamente" y por supuesto me ha suscitado nuevos interrogantes y el interés de seguir investigando. A continuación expondré las conclusiones finales de mi trabajo de investigación de la presente Tesis Doctoral.

El trabajo de investigación de esta tesis ha consistido en el estudio exhaustivo de los materiales inorgánicos y las metodologías de consolidación propias de la *scuola fiorentina* en restauración de pintura mural así como demostrar su eficacia y compatibilidad con los sustratos pictóricos en matriz carbonatada, motivo por el que las prefieren entre otras:

-Analizando las posibles causas de degradación de las pinturas murales:

- Ya sean de origen, físico, químico o biológico, todas confluyen en un factor común: la presencia del agua. El tipo de degradación más preocupante, es el producido por sales solubles y más concretamente aquellas de solubilidad media.
- La presencia de sulfato de calcio (solubilidad media) en las superficies pictóricas desencadenan fenómenos de sulfatación cuya cinética comporta procesos de degradación ya sea químicos que físicos. A raíz de la manifestación masiva de este fenómeno (junto a la presencia de nitratos) en las pinturas murales de Florencia en los meses sucesivos a las inundaciones del 66', se ideó el método "del bario" (*Ammonio-Bario*).
- He profundizado en los orígenes de la formación del yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) sobre las superficies pictóricas. He podido confirmar que aunque la formación de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ por acción directa del ácido sulfúrico (H_2SO_4) con el carbonato de calcio de la propia matriz carbonatada, es la teoría que tiene más aceptación.

Los estudios más recientes atribuyen la presencia de sulfato de calcio bihidrato ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), al "yeso de depósito" proveniente de partículas que se forman en el ambiente (óxidos de azufre en solución que interactúan con las partículas de origen calcáreo que se encuentran en la atmósfera en forma de aerosol).

- El "yeso de depósito" es actualmente el mayor responsable de la presencia de sulfato de calcio bihidrato sobre todas las superficies. En los sustratos porosos de matriz carbonatada; a través de un proceso más lento respecto al proceso de formación por acción directa de ataque ácido sobre el sustrato cálcico; el sulfato de calcio bihidrato "de depósito", debido a la presencia de agua, iniciará su cinética propia, con ciclos de solubilización y cristalización que acabarán penetrando y provocando daños químicos y físicos igualmente.

-A través del estudio de la historia de la *scuola fiorentina* de la restauración:

- He comprendido cómo se produce el cambio radical socio-cultural que lleva a un gran interés hacia el campo de la restauración en la ciudad de Florencia.
- Las inundaciones de la ciudad de Noviembre del año 1966 fueron sin duda un elemento catalizador a un cambio que llevaba acunándose desde hacía años.
- Los arranques (*stacco e strappo*: actividad *estrattista*) llevaba ya años practicándose, a partir de las inundaciones, se impulsó una frenética actividad *estrattista* llevándose a cabo la campaña de arranques más grande de la historia de la restauración para salvar las obras murales.
- Empezaron a plantearse los primeros obstáculos para llevar a buen fin los arranques en los días inmediatamente sucesivos a las inundaciones debido a la gran cantidad de sales nitrato presentes en las paredes (refectorio de Santa Croce: pintura de Taddeo Gaddi). Hasta ese momento las operaciones de arranques habían satisfecho plenamente a los restauradores y demás profesionales encargados de la tutela de los bienes histórico-artísticos.

- Sin embargo el fenómeno de la sulfatación se manifestó meses más tarde irrumpiendo de manera masiva y de modo precoz¹ sobre las pinturas murales en la ciudad post-inundada, sobre todo pasado los meses de verano cuando se empezaron a manifestar los procesos de cristalización de las sales de media solubilidad ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).
- Algunas operaciones de arranques, como sucedió en San Marco, no pudieron realizarse en presencia de altos niveles de sales nitratos y sulfatos en el *intonaco* pictórico, pictórica por alto riesgo de pérdida de material pictórico.
- El cambio radical de la praxis de la restauración en pintura mural y de cómo afrontar las obras degradadas; lo marcó el momento en que se tuvo que buscar una alternativa a estas operaciones de arranques (*stacco* y *strappo* técnicas empleadas hasta finales de los años 70' en ámbito florentino). La alternativa "revolucionaria" proponía tratar las pinturas degradadas *in situ* en lugar de separarlas del soporte; encontrar una solución para resolver desde el origen la degradación, manteniendo la obra en su soporte original en lugar de frenar la degradación "separándolo" del problema.
- Estudiando la materia y tomando conciencia de la naturaleza mineral de los materiales constituyentes y contaminantes nace el concepto de consolidación a través materiales inorgánicos.
- Como resultado de los estudios encarados a restablecer la integridad de la materia mineral del sustrato pictórico; tiene origen el método *Ammonio-Bario* al que centro buena parte de mi trabajo de investigación. Se abandonarán las intervenciones de arranques para preferir realizar intervenciones consolidantes eficientes. Se pasará del "*strappo al bario*".
- A la creación del método de *Ammonio-Bario (Dini-Ferroni)*, se le debe atribuir el origen de una nueva cultura de la restauración: el inicio de la ciencia aplicada a

¹ Las inundaciones actuaron como catalizador de un fenómeno que se hubiese manifestado de todos, pero de modo gradual, debido a los altísimos niveles de contaminación ambiental de aquellos años unidos a al clima húmedo de Florencia; con inviernos muy frios y veranos muy cálidos, que facilitan los procesos de cristalización y recristalización.

la restauración y la preferencia de la *scuola fiorentina* por la elección de materiales inorgánicos en intervenciones sobre sustratos de matriz mineral.

- Considero importante el estudio de las técnicas de arranque y los diferentes soportes que fueron empleados. Son técnicas que a pesar de ser operaciones fuera de la ética de la restauración actual. Se deben de conocer en profundidad ya que es cada vez más frecuente en la actualidad tener que re-intervenir sobre obras arrancadas, sobre todo en zonas en dónde hubo gran actividad *estrattista* como el fiorentino.

-He querido estudiar y comparar los materiales orgánicos de los inorgánicos, para comprender en profundidad la clara preferencia de la *scuola fiorentina* por el uso de estos últimos.

- Me queda claro que, la compatibilidad físico-química en restauración de pintura mural, es una condición que resulta indispensable y prioritaria en una intervención de consolidación superficial (la que afecta a los primeros milímetros de la superficie).
- Como crítica principal hacia los materiales inorgánicos, he encontrado el carácter irreversible de las intervenciones realizadas a través de dichos materiales. Me queda claro que estas metodologías se basan en la aplicación de una sustancia que penetra en la red capilar del sustrato que tiene como objeto desencadenar reacciones químicas en beneficio de la re-cohesión del material disgregado.
- De todos modos cualquier sustancia que sea introducida, por muy reversible que sea, impregna la materia sin posibilidad ni siquiera a nivel teórico de realizar una completa operación de reversibilidad.
- He podido esclarecer que una cosa es un producto reversible y otra bien distinta una operación reversible. En pintura mural cualquier proceso de consolidación que se realice, sea con productos que de por sí son reversibles (materiales orgánicos naturales², resinas sintéticas), sea con sustancias

² La reversibilidad de estos materiales se vuelve cada vez menos reversible con el paso del tiempo, transformándose en productos compuestos cada vez menos solubles.

irreversibles (consolidantes inorgánicos) en ambos casos estamos hablando de procesos (operaciones) irreversibles.

- las resinas sintéticas consideradas a priori "reversibles", una vez introducidas en el sistema poroso, transforma la intervención en un proceso irreversible. Podremos solubilizar la resina de nuevo con el disolvente adecuado, pero no eliminarla completamente de la porosidad, con el agravante, que el material introducido no se asemejará a la materia original y no se tratará de un material inocuo, ya que a corto o a largo plazo (dependiendo de las condiciones termo-higrométricas a las que esté expuesta la pintura mural), se manifestarán los daños provocados debido a su presencia: principalmente por obstaculizar la permeabilidad de los líquidos. La sustancia introducida debe además mantener inalteradas las propiedades hidrófilas.
- En algunos casos sin embargo, he podido constatar que el uso de resinas sintéticas resultan ser la única alternativa operativa. Por lo tanto, será aplicada en casos puntuales y limitados teniendo en cuenta estas consideraciones, para poder minimizar al máximo las consecuencias negativas que pueden acarrear al sistema si se aplican de modo extensivo y con concentraciones altas. Es preferible la aplicación por nebulización, de soluciones diluidas, con el fin de favorecer la permeabilidad del sustrato pictórico³.
- El uso de materiales consolidantes inorgánicos; basan su eficacia en reacciones químicas que modifican en parte la composición del sustrato en beneficio de los resultados que se pretenden obtener: la obtención de un material inerte de propiedades cristalográficas y químico-físicas muy similares al original (algunas sustancias inorgánicas empleadas se tratan del mismo material original constituyente : CaCO₃)

- He centrado buena parte de mi trabajo al estudio del método *Ammonio-Bario*:

³ Como se tuvo que proceder en la restauración del ciclo pictórico de Agnolo Gaddi *Storie della Vera Croce* en Santa Croce, en dónde como explica la propia Maria Rosa Lanfranchi, directora técnica de la obra de restauración, en la entrevista que incluyo en este trabajo; se tuvo que intervenir de este modo sobre la azurita de algunas zonas de las plementerías de la bóveda. Fue una difícil decisión y muy discutida, pero la alternativa de no haber intervenido de ninguna manera hubiese comportado la pérdida de las zonas pintadas con este pigmento en la bóveda, en vista de su pésimo estado de conservación de un pigmento pulverulento con pérdida del aglutinante con el que fue aplicado.

- Este método reúne sin duda tales condiciones. Es un método que se basa principalmente en la transformación de la materia contaminante ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) en otros compuestos inertes en beneficio de la descontaminación y de la recohesión del sustrato en matriz carbonatada. En concreto la transformación del ion del azufre en una sustancia insoluble e inerte cristalográficamente compatible con el *intonaco* pictórico y transparente. (sulfato de calcio → sulfato de amonio → sulfato de bario).
- Por lo tanto el método *Ammonio-Bario*, conocido como método consolidante se trata en esencia de un método desulfatante con efecto consolidante articulado en dos fases y en la aplicación de dos reactivos: sales de amonio (carbonato o bicarbonato de amonio) y hidróxido de bario.
- Consultando la tabla periódica de los elementos y analizando la lógica que sigue dicha tabla; he podido esclarecer porque los químicos eligieron este compuesto de bario, y no la elección de otro elemento, para la transformación final del ión del azufre. Puede parecer una cosa banal, pero ayuda a entender que los elementos de la misma columna del calcio (elemento principal de las matrices carbonatadas) tienen características cristalográficas semejantes debido a un comportamiento químico similar. Esta es la esencia dónde encuentra la base el uso de materiales inorgánicos.
- He podido esclarecer el orden lógico y gradual con el que fue diseñado. Dini e Ferroni idearon el método con la finalidad de resolver el fenómeno de la sulfatación de las superficies porosas que frenaría la disgregación de dichas superficies. Durante la confección y pruebas de dicho método, constataron además las propiedades consolidantes que se unían a las propiedades desulfatantes requeridas.
- Para aumentar el efecto consolidante del método desulfatante (*Ammonio-Bario*), se estableció que la aplicación del segundo reactivo (hidróxido de bario) fuese en cantidad no estequiométrica. El exceso de solución que no participaba en el efecto desulfatante (sulfato de amonio → sulfato de bario), formaría compuestos consolidantes a través de procesos de carbonatación: carbonato de calcio y carbonato de bario.

- El efecto consolidante, atribuido normalmente a los compuestos del bario, se tiene que atribuir también a las propiedades cohesivas de neo-formación de carbonato de calcio resultante en ambas fases desulfatantes. Fundamental en el proceso cohesivo y de suma importancia por su plena compatibilidad al tratarse del mismo componente del sustrato original de la pintura mural.
- Escudriñando entre sus reacciones he podido adjudicar la verdadera función/es de cada uno de los reactivos, sin entender el método como un tratamiento global, sino como fases que se suceden, una consecuencia de la otra. Ambas fases se complementan desde luego; pero no porque una cumple una función (desulfatante), y la otra, otra (consolidante). En realidad, ninguna de las dos en solitario cumple la función completa que normalmente se les atribuye. Ambas fases son contemporáneamente desulfatantes y consolidantes.

-He querido demostrar a nivel teórico la importancia de neo-formación del carbonato de calcio en el resultado cohesivo a través del proceso razonado de las reacciones químicas que se suceden en el método. La gran cantidad de presencia de CaCO_3 (del sustrato original y de neoformación) en el resultado final, comparado en proporción con la cantidad de compuestos del bario resultado de la intervención:

- La importancia de la presencia de carbonato de calcio de neoformación en el resultado final, respecto a los compuestos del bario, anularía las críticas que se basan en la no completa compatibilidad del método, debido a la formación de compuestos de bario; que aunque cristalográficamente compatible; no se trata del mismo material constituyente. Dichas críticas son fruto de no tener en cuenta la importancia del carbonato de calcio de neo-formación dentro del proceso químico completo.
- No he podido llevar a cabo una investigación práctica con base científica de la importancia de la formación del carbonato de calcio en el proceso cohesivo del método desulfatante-consolidante. A pesar que, soy consciente de la dificultad de diferenciar en el resultado final del tratamiento el carbonato de calcio del sustrato original, del carbonato de calcio de neoformación (en parte formado a expensas de la propia matriz carbonatada: con el hidróxido de bario en exceso

a contacto con el carbonato de calcio del sustrato poroso). Sería interesante poder diferenciarlos a través de las posibles herramientas de las que puedan disponer los científicos, para cuantificar científicamente el carbonato de calcio original, del carbonato de calcio de neo-formación. Esta línea de investigación podría demostrar científicamente la importancia cohesiva del calcio de neoformación en el proceso consolidante, atribuida normalmente al carbonato de bario. Línea de investigación que dejo abierta.

- En la práctica, el efecto consolidante del calcio de neoformación se puede constatar después de las intervenciones desulfatantes con carbonato de amonio en la primera fase del método. Su efecto es evidente a simple vista y se demuestra por una mayor resistencia de la superficie que se hace evidente durante las operaciones de intervención. Además, el carbonato de calcio de neoformación que se forma después de la aplicación de carbonato de amonio tenderá además a ocupar por lógica, los espacios libres que han dejado los cristales de los sulfatos de calcio eliminados contribuyendo a "rellenar" la superficie disgregada.
- Por ello es fundamental; esperar de 3 a 4 semanas entre la aplicación del primer reactivo (sales de amonio: carbonato y bicarbonato) y el segundo (hidróxido de bario), para no interferir en la formación de carbonato de calcio, y por lo tanto en la acción cohesiva que ejerce sobre la superficie desulfatada. Este tiempo se revela además fundamental para la completa descomposición de los subproductos del carbonato de amonio, en particular el amoníaco, que podría interferir en las reacciones que se desencadenan con el segundo.
- En cuanto al carbonato de calcio de neo-formación, fruto de la segunda fase del método (reacción provocada en parte por el hidróxido de bario en exceso a contacto con el carbonato de calcio del sustrato poroso, reacción que genera hidróxido de calcio que por carbonatación formará CaCO_3) es imposible diferenciarlo a simple vista, debido a que el efecto consolidante que se verifica con las pruebas realizadas (ya sea empíricamente mojando la superficie con una esponja, ya sea con las pruebas científicas de medición de la capacidad de

absorción con el método "della spugnetta") son fruto del efecto coesivo combinado del carbonato de calcio y carbonato de bario.

- Estudiando la teoría de las pruebas científicas de laboratorio realizadas antes y después del tratamiento llego a la conclusión que:

-las pruebas al SEM/EDS (microscopía electrónica de barrido con micro sonda electrónica) configuran mapas que constatan y diferencian la presencia de carbonato de bario y carbonato de calcio; sin diferenciar el carbonato de calcio original del carbonato de calcio de neoformación.

-Otras pruebas como la XRF (espectrofotometría de fluorescencia de rayos X) pueden detectar la presencia de elementos de azufre, bario o calcio antes y después del tratamiento, siendo de apoyo informativo, pero no puede cuantificar con precisión la presencia de cada uno de los compuestos formados por tales elementos; y mucho menos puede diferenciar el carbonato de calcio de neoformación del carbonato de calcio del sustrato original.

-Las estratigrafías observadas bajo microscopio óptico, diferencian la presencia de los compuestos del bario y del calcio, a través de un estudio morfológico-estructural, su campo de sensibilidad tiene dificultad a diferenciar el carbonato de calcio original del carbonato de calcio de neoformación.

- A través del estudio de la última restauración de la *Crocifissione e Santi* de Fra'Angelico de la Sala Capitular del convento de San Marco de Florencia (primer *affresco* donde se aplicó el método Ammonio-Bario por Dino Dini) y de las pruebas diagnósticas hechas durante estos años he podido constatar la eficacia y durabilidad de los compuestos resultantes del método aplicado en 1969. La última campaña diagnóstica y de manutención que acabó derivando en una verdadera intervención de restauración (2011-2014) debido a que se confirmó la presencia de sulfatación deja claro que:

- El tratamiento *Ammonio-Bario* es un tratamiento curativo que transforma la superficie porosa en un material más resistente respecto al material degradado.
- Los compuestos inertes resultantes del tratamiento del 1969, demuestran durabilidad pero no exime la superficie de nuevos ataques ácidos que desencadenarán un nuevo fenómeno de sulfatación.
- Cualquier superficie es susceptible al "yeso de depósito" independientemente a que existan otras vías contaminantes por parte del sulfato de calcio.
- De todos modos la disminución de la contaminación en el área urbana de Florencia, como consecuencia de las medidas tomadas en los últimos años, ha demostrado una disminución de la cantidad de "yeso de depósito" sobre las superficies.
- Se revela fundamental la manutención y control exhaustivo de las superficies murales restauradas; ya que la sulfatación se puede volver a manifestar al cabo de unos años si el ambiente es susceptible a ello. Detectada a tiempo los daños serán lógicamente menores como así ha ocurrido en la pintura de San Marco.
- Me queda la duda (debido a no haber podido acceder a algunos datos científicos por inhibición de los mismos, en vista de una próxima publicación); que el nuevo fenómeno de sulfatación que se ha tratado recientemente en la *Crocifissione e Santi*; aparte del "yeso de depósito" unido a la condensación; pueda ser debido también, a la presencia de cristales de sulfato de calcio que hubiesen quedado recubiertos de sulfato de bario en el tratamiento de finales de los años 60'. Dicha transformación superficial en materia inerte hubiese sido fruto de la pasivación del sulfato de calcio en contacto directo con el hidróxido de bario; ya sea con intención voluntaria, en fase de pruebas o por disolución incompleta del sulfato de calcio por parte del carbonato de amonio en la primera fase del método.
- La nueva intervención desulfatante-consolidante (213-2014) confirma que el método *Ammonio-Bario* puede ser realizado cuantas veces sea necesario a lo largo del tiempo con óptimos resultados.

-De mi experiencia personal en la campaña del bario del ciclo pictórico *Le Storie della Vera Croce* de Agnolo Gaddi en la *Cappella Maggiore* de Santa Croce de Florencia extraigo las siguientes conclusiones:

- La rigurosa atención con la que se tiene que programar una campaña de bario. Para que organizar una obra de restauración de tales dimensiones (800m²).
- La importancia del conocimiento en profundidad del proceso químico del método para ser conscientes en cada fase operativa de lo que está sucediendo; y en previsión de las numerosas variables que se pueden manifestar durante las intervenciones.
- La importancia de llevar a cabo una adecuada limpieza sobre la superficie pictórica con el fin de evitar la formación de pátinas y compuestos insolubles irreversibles sobre la superficie pictórica, después del tratamiento con solución de hidróxido de bario.
- He podido constatar que la aplicación del método *Ammonio-Bario*, realizando las pruebas pertinentes, puede realizarse en zonas pintadas "*a secco*".
- En superficies grandes resulta más práctica la preparación "previamente mezclada" de pasta de celulosa impregnada de solución de hidróxido de bario, respecto a la preparación "clásica".
- La preparación "previamente mezclada" hay que prepararla de modo exhaustivo para evitar la preformación de cristales de carbonato de bario en la pasta. Es necesario cerrar bien el contenedor y mezclar bien antes de su aplicación porque la solución tiene tendencia a quedarse abajo del contenedor de cierre hermético. En cualquier caso siempre se deberá de tener el cuidado de mantener en todo momento del proceso, los recipientes perfectamente limpios cada vez que se añade una nueva dosis.
- Para llevar a cabo la aplicación de grandes *impacchi* de pasta de celulosa impregnados de solución acuosa de hidróxido de bario es necesario la presencia de varios restauradores que trabajan contemporáneamente y conscientes de que son un equipo coordinado.

- Conocimiento absoluto del riguroso método de aplicación y de todas las precauciones que hay que tomar, comprendiendo en profundidad el motivo de cómo se debe de desarrollar. Sólo así puede ser modificado, bajo causas justificadas, sin afectar en el resultado final como así sucedió en el ciclo pictórico de *Agnolo Gaddi*
 - La aplicación invertida (de arriba abajo) respecto a los cánones clásicos seguidos normalmente, ha conllevado tener que poner más atención aún y especial cuidado en la aplicación del *impacco*, y contemporáneamente, actuar con agilidad. La solución de hidróxido de bario que contiene las dosis que se van aplicando, entra en la pared , pero tiene también la tendencia a bajar, debido a la gravedad, quedando con este tipo de aplicación "descubierta" de pasta de celulosa, por lo tanto se tenía que cubrir rápidamente para que la solución de bario estuviese siempre cubierta da pasta di celulosa .De no haber sido así, se hubiesen podido formar cristales de carbonato de bario por contacto directo con el aire que hubiesen impedido una buena penetración de la solución de bario en la dosis sucesiva.
- Partiendo del estudio de las nanopartículas de hidróxido de calcio he llegado a las siguientes conclusiones:
- Existe un nexo de unión muy claro entre el método de *Ammonio-Bario* y las nanopartículas de hidróxido de calcio ya que su síntesis tiene origen en satisfacer la eficacia y compatibilidad de las operaciones pre-consolidantes imprescindibles en situaciones de fuerte disgregación.
 - El éxito de las nano partículas de hidróxido de calcio parte de los restauradores se basa fundamentalmente en la convicción de su "plena compatibilidad" con los sustratos en matriz carbonatada unido a su "aparente" facilidad de aplicación.
 - En realidad posé una gran limitación: la posible formación de velos blanquecinos que pueden evitarse a través de varias aplicaciones de las dispersiones alcohólicas en modalidad "ultra diluidas", en lugar de aplicaciones del producto tal cual se comercializa (5gr/l). Este tipo de aplicación tiene además la ventaja de poder actuar más en profundidad.

- Las síntesis de otras nanopartículas de hidróxidos alcalino-térreos: magnesio, estroncio y del propio bario; han demostrado un uso aplicativo muy difundido en la desulfatación y consolidación de material pétreo, pero en la aplicación de pintura mural se encuentran todavía en un estadio inicial de gran potencial aplicativo.

-El estudio de este material (las nanopartículas de hidróxido de calcio), ha suscitado en mí el estudio en profundidad de su material constituyente: el hidróxido de calcio:

- Con el *grassello* "envejecido" se obtienen mejores resultados que con el *grassello* "fresco". Los artistas del pasado ya lo sabían pero desconocían el porqué: estudios científicos han demostrado que dejando reposar el *grassello* durante varios meses en realidad obtenían lo mismo que busca la nanotecnología: reducir el tamaño de sus cristales para obtener mejores resultados.
- He estudiado el comportamiento de la cal apagada hidratada (*grassello*) y su cinética de carbonatación; proceso que ha sido aprovechado desde la antigüedad para realizar morteros y la ejecución de las pinturas realizadas a *affresco*.

-He querido profundizar en el estudio en profundidad del proceso de carbonatación:

- El estudio de la carbonatación desde una visión físico-química me ha llevado a entender la importancia de la presencia de agua en los procesos de carbonatación. El agua lleva en disolución CO_2 que absorbe del aire y su presencia asegura mayores partículas de hidróxido carbonatadas. Luego la carbonatación no dependerá sólo del CO_2 del aire sino también del CO_2 presente en el agua.
- Hay que tener en cuenta que el CO_2 del aire y el CO_2 presente en el agua deben de estar en constante equilibrio (ley de Henry). Este concepto es fundamental para entender la importancia del aporte de agua y su función en un proceso de carbonatación. Su aporte hace mas diluida la proporción $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ hecho que favorece a su vez la absorción inmediata de mayor cantidad de CO_2 de la

atmósfera (para restablecer el constante equilibrio que tiene que mantenerse entre la cantidad de CO₂ presente en el aire y cantidad de CO₂ presente en el agua). La mayor absorción de CO₂ garantizará mayores partículas de hidróxido carbonatadas y por lo tanto la formación de un retículo cristalino homogéneo de óptimas características cohesivas.

- Para obtener un buen resultado de carbonatación en los procesos de técnicas artísticas e intervenciones de restauración es importante que la carbonatación se produzca de forma gradual. Con el aporte de agua estamos favoreciendo la gradualidad del proceso, debido a que la difusión del CO₂ en agua es más lenta que la difusión por aire; contribuyendo a ralentizar el proceso en beneficio de mejores resultados.
- La cal apagada hidratada (*grassello*) se caracteriza por contener una corona de agua ligada químicamente que rodea las partículas de hidróxido de calcio formando un sistema coloidal que impide que se lleve a cabo una agregación espontánea de las partículas (actuando además de lubricante que le confiere propiedades plásticas). Esta presencia de agua intrínseca en el sistema coloidal favorecerá la absorción de CO₂ por los motivos sobre expuestos.
- Pero además no hay que olvidar que en el propio proceso de carbonatación se genera agua: $\text{Ca(OH)}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ Esta agua generada diluye de nuevo la proporción CO₂/H₂O y contribuye de nuevo a la absorción de más CO₂ para restablecer el equilibrio que establece la ley de Henry proceso que finaliza con la completa evaporación del agua.
- Con la ayuda de las nanotecnologías se ha obtenido un material idóneo, mejorando las prestaciones que de por sí ya tienen las partículas de hidróxido de calcio del *grassello*, reduciendo las dimensiones de sus partículas y cambiando el medio dispersante (agua por alcohol).
- Siendo partículas de dimensiones nanométricas de forma hexagonal, consiguen formar coloides con más puntos reactivos con la finalidad de mejorar las propiedades cohesivas y obtener una acción pre-consolidante en profundidad con la formación de un retículo cristalino homogéneo.

Con la presentación de esta Tesis doctoral pretendo suscitar el interés a abrir otras líneas de investigación e invitar a los profesionales que poseen de medios científicos a demostrar algunas teorías planteadas y constatar científicamente, valiéndose de la práctica algunas de ellas. Entre las cuales destacaría:

- Poder demostrar científicamente la importancia cohesiva del calcio de neo-formación y cuantificar su presencia en el resultado final del método *Ammonio-Bario*, diferenciándolo del carbonato de calcio del sustrato original. Con la finalidad de demostrar la importancia del carbonato de calcio de neo-formación respecto a la del carbonato de bario en el resultado consolidante final del método.

-Poder saber la resistencia en el tiempo de la acción de protección (por pasivación) que cumple el sulfato de bario que envuelve un cristal de sulfato de calcio, en casos de transformación superficial de los cristales de sulfato de calcio en sulfato de bario, por reacción directa del sulfato de calcio con el hidróxido de bario. Para poder determinar una posible previsión de una nueva contaminación del sustrato por parte del sulfato de calcio transformado en superficie en el sulfato de bario.

"Quanto da confronti [...] si esce arricchiti, mentalmente e praticamente" (Cristina Danti)

CONCLUSIONI FINALI

Le parole di Cristina Danti, riassumono l'essenza di qualunque lavoro di studio, ricerca, confronto e pratica; e di quanto arricchisce il suo svolgimento. Questo lavoro di dottorato mi ha senza dubbio arricchito "mentalmente" e "praticamente" e ha suscitato in me nuovi interrogativi e l'interesse di continuare nella ricerca. Di seguito esporrò le conclusioni finali del mio lavoro di ricerca della presente Tesi di Dottorato.

Il lavoro di ricerca di questa tesi ha avuto come obiettivo principale quello di svolgere uno studio approfondito dei materiali inorganici e delle metodologie di consolidamento proprie della scuola fiorentina del restauro di pitture murali, e constatare la loro efficacia e compatibilità sulle matrici carbonatiche, motivo per cui costituiscono la loro prima scelta.

-Analizzando le possibili cause di degrado delle pitture murali:

- Già siano di origine fisico, chimico o biologico, tutte convergono in un fattore comune: la presenza d'acqua. Il tipo di degrado più preoccupante è quello prodotta dai sali solubili, ma soprattutto da parte di quelli di media solubilità.
- La presenza di solfato di calcio (solubilità media) nelle superfici pittoriche scatena fenomeni di solfatazione la cui cinetica è soggetta a processi di degrado sia chimici che fisici. La manifestazione massiva di questo fenomeno sulle pitture murali di Firenze, mesi dopo l'alluvione del '66 (insieme ai nitrati) ispirarono la creazione del metodo 'del bario' (*Ammonio-Bario*).
- Ho approfondito le origini della formazione del gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) sulle superficie pittoriche. Ho potuto confermare che, nonostante la formazione di gesso per azione diretta dell'acido solforico (H_2SO_4) con il carbonato di calcio della propria matrice carbonatica, sia la teoria maggiormente accettata, gli studi più

recenti attribuiscono la presenza di solfato di calcio bi-idrato ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) al "gesso di deposito", proveniente dalle particelle che si preformano in ambiente (ossidi dello zolfo in soluzione che interagiscono con le particelle di origine calcareo che si trovano nella atmosfera sotto forma di aerosol).

- Il gesso di deposito è attualmente il maggiore responsabile della presenza di solfato di calcio bi-idrato sulle superfici. Nei substrati porosi di matrice carbonatica, attraverso un processo più lento rispetto al processo di formazione diretta di attacco dell'acido sul substrato calcareo, il solfato di calcio bi-idrato "di deposito", a causa della presenza di acqua, inizierà la sua propria cinetica di cicli di solubilizzazione e cristallizzazione che finirà per penetrare provocando ugualmente danni chimici e fisici.

-Attraverso la storia della scuola fiorentina del restauro:

- Ho capito in che maniera si produce il cambio radicale socio-culturale che conduce ad un grande interesse verso il campo del restauro nella città di Firenze.
- L'alluvione che soffrì la città nel novembre del 1966, è stato senza dubbio un elemento catalizzatore di un cambiamento che stava già germogliando da anni.
- L'attività estrattista si stava portando avanti già da anni, ma dopo l'alluvione si scatenò un'attività frenetica al fine di salvare le opere alluvionate.
- Nei giorni immediatamente successivi all'alluvione si verificarono i primi problemi ai suddetti strappi a causa della forte presenza di sali nitrati (refettorio di Santa Croce: affresco di Taddeo Gaddi). Fino quel momento gli interventi estrattisti avevano soddisfatto pienamente sia i restauratori che il resto dei professionisti incaricati della tutela dei beni storici-artistici.
- Invece il fenomeno della solfatazione si è verificato mesi dopo, irrompendo in maniera massiva ed in modo un po' precoce¹ sulle pitture murali nella città post-

¹ L'alluvione attuò da elemento catalizzatore di un fenomeno che si sarebbe manifestato a prescindere, ma in modo graduale, dovuto agli altissimi livelli di inquinamento ambientale di quegli anni unito ad un clima comunque umido di Firenze; con inverni molto freddi ed estati molto calde, condizioni che facilitano i processi di cristallizzazione e ricristallizzazione dei sali che si sono formati.

alluvionata, soprattutto passati i mesi estivi che misero in rilievo i processi di cristallizzazione dei sali di media solubilità ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

- Alcuni interventi di strappo, come successe a San Marco, non si potettero portare avanti a causa della presenza di nitrati e alti livelli di solfatazione sulla superficie pittorica, che avrebbero comportato un alto rischio di perdita del materiale pittorico.
- Il cambio radicale della prassi nel restauro della pittura murale e dell'approccio sulle opere degradate, venne marcato nel momento in cui fu necessario cercare un'alternativa a questi interventi estrattisti (stacco e strappo realizzati fino alla fine degli anni '70 in ambito fiorentino). L'alternativa "rivoluzionaria", proponeva di trattare le opere degradate *in situ* anziché separarle dal supporto murario, trovare una soluzione per risolvere dall'origine il degrado, conservando l'opera nel suo supporto originale senza dover "separarlo" dal problema per frenare il degrado.
- Studiando la materia e prendendo coscienza della natura minerale dei materiali costituenti e contaminanti nacque il concetto del consolidamento attraverso i materiali inorganici.
- Come risultato degli studi indirizzati a ristabilire l'integrità della materia minerale del substrato pittorico poroso, trova la sua origine il metodo Ammonio-Bario, sul quale focalizzo gran parte del mio lavoro di ricerca. Si abbandoneranno via via gli interventi estrattisti per preferire invece gli interventi consolidanti efficienti. Ci sarà dunque il passaggio "*dallo strappo al bario*".
- Alla creazione del metodo *Ammonio-Bario*, si deve attribuire l'origine della nuova cultura del restauro: l'inizio della scienza applicata al restauro e la preferenza della scuola fiorentina per la scelta dei materiali inorganici negli interventi di manufatti di matrice minerale.
- Considero comunque importante lo studio delle tecniche estrattiste e i vari tipi di supporti impiegati. Sono tecniche ormai fuori dell'etica del restauro in base alla

visione attuale, ma è comunque importante il loro studio perché si stanno realizzando, con sempre maggiore frequenza, interventi di restauro da eseguire su opere staccate oppure strappate, soprattutto in zone di grande attività estrattista in passato, com'è il territorio fiorentino.

- Ho voluto studiare e paragonare i materiali organici a quelli inorganici, per comprendere più in profondità la netta preferenza della scuola fiorentina per l'uso di quest'ultimi:

- Ho chiarito che, la compatibilità fisico-chimica, è una condizione indispensabile e prioritaria negli interventi di consolidamento superficiale (quella che interessa i primi millimetri di superficie).
- Come critica principale ai materiali inorganici vi è il carattere irreversibile degli interventi eseguiti con i suddetti materiali. Questi interventi si basano nell'applicazione di una sostanza inorganica che penetra nella rete capillare del manufatto poroso, che ha come oggetto scatenare delle reazioni chimiche a beneficio della riconsolidazione del materiale disgregato. In ogni caso qualsiasi sostanza che si faccia penetrare, anche se reversibile, impregna la materia senza possibilità, neanche a livello teorico, di realizzare una completa operazione reversibile.
- Ho potuto chiarire che una cosa è un prodotto reversibile e un'altra ben distinta un'operazione reversibile. Nelle pitture murali qualsiasi processo di consolidamento che venga effettuato, sia con prodotti in se stesso reversibili (materiali organici², resine sintetiche) sia con sostanze irreversibili (consolidanti inorganici), produce in entrambi i casi dei processi (interventi) irreversibili.
- Le resine sintetiche, considerate *a priori* reversibili, dal momento in cui vengono introdotte nel sistema poroso, trasformano l'intervento in un processo irreversibile. Potremmo rendere solubile la resina con il solvente pertinente ma non eliminarla completamente dalla porosità. Con l'aggravante che il materiale

² La reversibilità di questi materiali si rende sempre meno reversibile col passare del tempo trasformandosi in composti sempre meno solubili.

introdotta non assomiglierà alla materia originale ne si tratterà di un materiale innocuo, in quanto a lungo o corto termine, dipendendo delle condizioni termigrometriche a cui è esposta la pittura murale, si manifesteranno i danni provocati dalla sua presenza: principalmente una limitazione della permeabilità ai liquidi. La sostanza introdotta deve mantenere inalterate le proprietà idrofile.

- In alcuni casi, ho potuto constatare che l'uso delle resine sintetiche risultano invece l'unica alternativa operativa. Pertanto, saranno applicate in casi puntuali e limitati tenendo conto delle considerazioni sopradescritte per poter ridurre al minimo le conseguenze negative che il loro impiego potrebbe provocare in applicazioni estensive oppure per concentrazioni molto elevate. È sempre preferibile l'applicazione nebulizzata, di sostanze diluite, per rispettare la permeabilità del manufatto³.
- L'uso di materiali inorganici fonda la sua efficacia nelle reazioni chimiche che modificano in parte la composizione del substrato a beneficio dei risultati cercati: ottenere un materiale inerte di proprietà cristallografiche chimicamente e fisicamente similari all'originale (alcune sostanze impiegate formano proprio lo stesso materiale costituente CaCO_3).

-Ho dedicato buona parte della Tesi allo studio del metodo Ammonio-Bario:

- Questo metodo riunisce senza dubbio le suddette caratteristiche. È un metodo che si basa nella trasformazione della materia contaminante ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) in altri composti inerti a beneficio della decontaminazione e della riconsolidazione del manufatto di matrice carbonatica. Concretamente la trasformazione dello ione dello zolfo in una sostanza insolubile e inerte cristallograficamente compatibile con l'intonaco pittorico e trasparente (solfato di calcio → solfato d'ammonio → solfato di bario).

³ Così si è dovuto procedere nell'intervento di restauro sull'azzurrite di alcune zone delle vele del ciclo pittorico delle *Storie della Vera Croce* di Agnolo Gaddi. Come spiega la propria Dott.ssa Maria Rosa Lanfranchi, direttrice tecnica di questo cantiere, nell'intervista che includo in questo lavoro di ricerca. Decisione difficile, impegnativa e molto discussa. L'alternativa però era non intervenire, fatto che avrebbe comportato alla perdita dell'azzurrite a causa del suo pessimo stato di conservazione dovuto alla perdita dell'agglutinante con cui fu stesa.

- Pertanto, il metodo Ammonio-Bario, conosciuto come metodo consolidante è in essenza un metodo desolfatante con effetto consolidante che viene articolato in due fasi, con l'applicazione di due reagenti: sali d'ammonio (carbonato o bicarbonato di ammonio) e idrossido di bario.
- Prendendo in mano la tabella periodica degli elementi, e analizzando la logica di detta tabella, ho potuto chiarire perché i chimici hanno scelto questo composto del bario, e non un altro elemento, per la trasformazione finale dello ione di zolfo. Può sembrare una cosa banale, ma aiuta a capire che gli elementi della stessa colonna del calcio (elemento principale delle matrici carbonatate) hanno caratteristiche cristallografiche simili dovute ad un comportamento chimico simile. Questa è la chiave che si trova alla base dell'uso dei materiali inorganici.
- Ho potuto chiarire l'ordine logico e graduale con il quale fu disegnato. Dini e Ferroni idearono il loro metodo, in prima istanza, con la finalità di risolvere il fenomeno della solfatazione delle superfici porose, frenando la disgregazione delle suddette superfici. Durante il confezionamento e le prove del metodo, constatarono anche delle proprietà consolidanti che si univano alle proprietà desolfatanti desiderate in origine.
- Ai fini di aumentare l'effetto consolidante del metodo desolfatante (Ammonio-Bario), stabilirono che l'applicazione del secondo reagente (idrossido di bario) non fosse in quantità stechiometrica. L'eccesso di soluzione che non partecipava all'effetto desolfatante (solfato d'ammonio → solfato di bario), avrebbe formato composti consolidanti attraverso i processi di carbonatazione: carbonato di calcio e carbonato di bario.
- Esaminando le loro reazioni ho potuto attribuire la(e) vera(e) funzione(i) ad ognuno dei reagenti, senza intendere il metodo come un trattamento globale, ma come fasi che si susseguono, una come conseguenza dell'altra. Ambedue le fasi sono complementari, ma non perché una compie una funzione (desolfatante), e l'altra, un'altra (coesiva-consolidante). In realtà, nessuna delle due compie in

solitario la funzione completa che comunemente le si attribuisce. Tutte e due le fasi vanno intese contemporaneamente come desolfatanti e coesive.

-Ho voluto dimostrare a livello teorico l'importanza del calcio di neoformazione nel processo coesivo, attraverso il processo ragionato delle reazioni chimiche che si succedono nel metodo. La gran quantità di presenza di CaCO_3 (dal substrato originale e di neoformazione) nel risultato finale, paragonato in proporzione alla quantità di composti del bario che risultano dall'intervento:

- La consapevolezza dell'importanza della presenza del calcio di neoformazione nel risultato finale, rispetto ai composti del bario, annullerebbe le critiche infondate che si basano sulla non-piena compatibilità del metodo (formazione di composti di bario cristallograficamente compatibile, ma che non si tratta dello stesso materiale della matrice).
- Non ho potuto portare avanti una ricerca pratica con base scientifica che dimostri l'importanza della suddetta formazione del carbonato di calcio nel processo coesivo del metodo desolfatante-consolidante. Nonostante sia cosciente della difficoltà di differenziare nel risultato finale del trattamento il carbonato di calcio del substrato della matrice originale da quello di neoformazione (in parte formato a scapito della propria matrice carbonatica: dall'eccesso dell'idrossido di bario a contatto con la suddetta matrice), sarebbe interessante poterli differenziare attraverso i possibili mezzi tecnici di cui dispongono gli scienziati, per poter quantificare scientificamente il carbonato di calcio originale, da quello di neoformazione. Questa linea di ricerca potrebbe dimostrare scientificamente l'importanza coesiva del calcio di neoformazione nel processo consolidante, attribuita normalmente al carbonato di bario. Linea di ricerca che lascio aperta.
- Nella pratica, l'effetto consolidante del calcio di neoformazione si può verificare già dalle prime operazioni desolfatanti con carbonato di ammonio (oppure bicarbonato), nella prima fase del metodo. Il suo effetto coesivo è evidente anche a occhio nudo e si dimostra con una maggior resistenza meccanica della superficie che si fa evidente durante gli interventi. In più, il carbonato di calcio di neoformazione che si forma in

seguito al trattamento dell'ammonio, andrà per logica ad occupare gli spazi lasciati liberi dai cristalli di calcio eliminati, contribuendo a "riempire" la superficie disgregata.

- Ed è anche per questo motivo che si dimostra fondamentale attendere almeno da 3 a 4 settimane tra l'applicazione del primo reagente (sali d'ammonio) ed il secondo (idrossido di bario), per non interferire nella formazione del carbonato di calcio, e di conseguenza nell'azione coesiva che esercita sulla superficie desolfatata. Questo lasso di tempo diventa poi fondamentale anche per la piena decomposizione dei sottoprodotti del carbonato di ammonio, in particolare l'ammoniaca, che potrebbe interferire nelle reazioni che si scatenano con il secondo reagente.
- Per quanto riguarda il calcio di neoformazione, frutto della seconda fase del metodo (reazione provocata dall'eccesso di idrossido di bario: a contatto con la matrice carbonatica del substrato pittorico, che genera idrossido di calcio che per carbonatazione formerà CaCO_3), è impossibile differenziarlo a occhio nudo, dovuto al fatto che l'effetto consolidante, che si verifica con le prove sia bagnando empiricamente la superficie con una spugna, sia con le prove scientifiche di misurazione di capacità di assorbimento con il metodo "della spugnetta", è frutto dell'effetto coesivo combinato del carbonato di calcio e del carbonato di bario.
- Studiando la teoria delle prove scientifiche di laboratorio eseguite prima e dopo il trattamento, ho tratto le seguenti conclusioni:
 - Attraverso le prove al SEM/EDS (microscopia elettronica a scansione dotata di microsonda elettronica) si ottengono delle mappature che constatano e differenziano la presenza di carbonato di bario e carbonato di calcio; senza differenziare il carbonato di calcio originale da quello di neoformazione.
 - Altre prove come XRF (spettrofotometria a fluorescenza raggi X) possono rilevare la presenza di elementi dello zolfo, bario o calcio prima e dopo il trattamento, rendendosi molto utile come informazione generale della presenza di questi elementi, ma non può quantificare con precisione la presenza di ognuno dei composti formati da tali elementi; e nemmeno

differenziare il carbonato di calcio di neoformazione dal carbonato di calcio del substrato originale.

- Le stratigrafie osservate sotto microscopio ottico, differenziano la presenza di composti del bario e del calcio, attraverso lo studio morfologico-strutturale. Ma il suo campo di sensibilità ha difficoltà a differenziare il carbonato di calcio originale da quello di neoformazione.

-Dallo studio dell'ultimo restauro eseguito sulla Crocifissione e Santi di Fra'Angelico della Sala Capitolare del convento di San Marco di Firenze (primo affresco dove fu applicato il metodo Ammonio-Bario da Dino Dini) e dalle verifiche fatte in questi anni ho potuto constatare l'efficacia e durabilità dei composti risultanti dal trattamento applicato nel 1969. L'ultima campagna diagnostica e di manutenzione, che ha portato finalmente ad un intervento di restauro vero e proprio (2011-2014) per nuova solfatazione ha chiarito che:

- L'Ammonio-Bario è un trattamento curativo, che trasforma la superficie porosa in un materiale più resistente rispetto al materiale degradato.
- I composti inerti risultanti dal trattamento del 1969 dimostrano la loro durabilità, ma bisogna avere ben presente che la loro presenza non li libera da nuovi attacchi acidi che scatenano di nuovo un'altro fenomeno di solfatazione.
- Qualsiasi superficie è suscettibile al "gesso di deposito" indipendentemente dalla possibilità che ci siano altre vie di contaminanti da parte del gesso.
- Il diminuito inquinamento atmosferico nell'area urbana di Firenze, conseguenza delle misure prese negli ultimi anni, ha portato ad una diminuzione della quantità di "gesso di deposito" sulle superfici.
- Si dimostrano fondamentali la manutenzione ed il controllo esaustivo delle superfici murali restaurate; in quanto la solfatazione si può manifestare con gli anni più velocemente se le condizioni termo igrometriche rendono l'ambiente più suscettibile ad essa. Fermata a tempo, i danni della solfatazione saranno

logicamente minori, così come è successo sulla pittura del Beato Angelico a San Marco.

- Mi rimane il dubbio (dovuto al fatto di non aver potuto accedere ad alcuni dati scientifici inibiti a causa di una prossima pubblicazione in corso), che il nuovo fenomeno di solfatazione che è stato trattato recentemente nella *Crocifissione e Santi*, sia stato dovuto, oltre al "gesso di deposito" unito alla condensa, anche alla presenza di cristalli di solfati di calcio che fossero rimasti ricoperti dal solfato di bario (rendendo i cristalli materia inerte) nel trattamento di fine anni '60.
- Il nuovo intervento desolfatante-consolidante (2013-2014) conferma che il metodo Ammonio-Bario, non ostacola la possibilità di intervenire nuovamente, anche a distanza di tanti anni con ottimi risultati.

- Dalla mia esperienza personale nella campagna del bario sul ciclo pittorico Le Storie della Vera Croce di Agnolo Gaddi a Santa Croce di Firenze ho potuto trarre le seguenti conclusioni:

- Come si deve organizzare un cantiere di tali dimensioni (800m² circa) e la rigorosa attenzione con cui si deve programmare una campagna di bario.
- L'importanza della conoscenza in profondità del processo chimico del metodo per essere coscienti in ogni fase operativa di quello che sta succedendo, ed avere le idee ben chiare in previsione delle numerose variabili che si possono manifestare durante l'intervento.
- Realizzare una ottima fase di pulitura a coscienza, a fine di evitare la formazione di patine e composti insolubili irreversibili sopra la superficie pittorica dopo il trattamento a impacco di soluzione di idrossido di bario.
- Ho potuto constatare che il metodo Ammonio-Bario, svolgendo le prove pertinenti confrontate con i risultati di diagnosi scientifica, si può applicare anche a zone eseguite "a secco".
- Quando si debbono trattare grandi superfici, risulta più pratica la preparazione premiscelata di pasta di cellulosa impregnata nella soluzione di idrossido di bario rispetto alla preparazione "classica".

- La preparazione premiscelata, va preparata in modo esaustivo per evitare la preformazioni di cristalli di carbonato di bario nell'impasto. Bisogna chiudere molto bene il contenitore e miscelare bene prima della sua applicazione perché vi è tendenza a rimanere della soluzione nel fondo del contenitore. Bisogna avere grande cura di mantenere sempre puliti i contenitori che si impiegano durante ogni volta che si applica una nuova dosi.
 - Per portare avanti l'applicazione dei grandi impacchi di pasta di cellulosa e idrossido di bario, si rende necessario la presenza di vari restauratori che lavorano contemporaneamente nella consapevolezza di formar parte di un *equipe* rigorosamente coordinato.
 - Ho acquisito una conoscenza assoluta del rigoroso metodo d'applicazione e di tutte le precauzioni che bisogna prendere, capendo fino in fondo il motivo di come va sviluppato. Solo così può essere modificato, in casi eccezionali e dietro cause giustificate, senza interferire nel risultato finale, come è successo infatti nel ciclo pittorico di Agnolo Gaddi.
 - L'applicazione invertita (dall'alto verso il basso) rispetto ai canoni da seguire normalmente, ha portato a un maggiore stress nella sua applicazione. Bisognava fare molta attenzione nell'applicazione dell'impacco e contemporaneamente agire velocemente. La soluzione di bario contenuta nella dose applicata via via, entrava nel muro ma per gravità tendeva anche scendere "scoperta" da pasta di cellulosa, e quindi bisognava coprire velocemente la superficie in modo che la soluzione di bario fosse sempre coperta dall'impacco. Altrimenti si sarebbero formati cristalli di carbonato di bario per contatto diretto con l'aria e avrebbe impedito la buona penetrazione della soluzione di bario della dose successiva
- Partendo dallo studio delle nanoparticelle di idrossido di calcio sono giunta alle seguenti conclusioni:
- Esiste un chiaro nesso di unione tra il metodo Ammonio-Bario e la creazione delle nanoparticelle di idrossido di calcio. La loro sintesi trova origine nel poter soddisfare l'efficacia e compatibilità degli interventi preconsolidanti imprescindibili di fronte a situazioni di forte disgregazione.

- L'esito delle nanoparticelle per i restauratori si basa fundamentalmente nella convinzione della loro piena compatibilità con i manufatti di matrice carbonatica unito alla loro apparente facilità d'impiego.
 - In realtà hanno la tendenza a creare velature biancastre per mancanza di penetrazione. Ai fini di evitare questo inconveniente, si consiglia di applicare il prodotto varie volte in concentrazioni "ultra diluite", in base al prodotto in commercio (5g/l), invece di una applicazione concentrata di prodotto. Questo tipo di applicazioni riesce ad arrivare più in profondità.
 - La sintesi di altre nanoparticelle di idrossidi alcalino-terrei: magnesio, stronzio e del proprio bario; hanno dimostrato un uso applicativo molto diffuso nella desolfatazione e consolidamento del materiale lapideo, ma nell'applicazione di pittura murale si trova ancora ad uno stadio iniziale, che ciononostante dimostra grande potenziale applicativo.
- Lo studio di questo materiale (nanoparticelle di idrossido di calcio), ha suscitato in me l'esame più approfondito del materiale costituente, l'idrossido di calcio:
- Dal grassello "invecchiato" si ottengono migliori risultati che dal grassello "fresco", gli artisti del passato lo sapevano ma ignoravano il perché. Studi scientifici hanno dimostrato che lasciando riposare il grassello vari mesi in realtà quello che si ottiene è lo stesso obiettivo che persegue la nanotecnologia: ridurre le dimensioni dei suoi cristalli per ottenere migliori risultati.
 - Ho studiato il comportamento della calce spenta idratata (grassello) e la sua cinetica di carbonatazione, processo sfruttato fin dall'antichità per realizzare intonaci ed eseguire le pitture murali di tecniche tradizionali (affresco, mezzo fresco...).
- Ho voluto capire meglio il processo della carbonatazione:
- Lo studio della carbonatazione sotto una visione fisico-chimica mi ha portato a capire l'importanza della presenza di acqua nei processi di carbonatazione. L'acqua porta in soluzione CO_2 , che assorbe dall'aria e la sua presenza assicura un numero maggiore di particelle di idrossido carbonatate. E quindi la carbonatazione non dipenderà soltanto dal CO_2 dell'aria, ma anche dal CO_2 presente nell'acqua.

- In più bisogna tener conto che il CO₂ dell'aria e il CO₂ presente nell'acqua devono essere in costante equilibrio (Legge di Henry). Questo concetto è fondamentale per capire l'importanza dell'apporto di acqua e la sua funzione nei processi di carbonatazione. Aggiungendo dell'acqua si rende più diluita la proporzione CO₂/H₂O fatto che favorisce a sua volta l'assorbimento immediato di maggiore quantità di CO₂ che prende dall'atmosfera (per ristabilire il suddetto equilibrio). Il maggiore assorbimento di CO₂ garantisce più particelle di idrossido di calcio carbonatate e quindi la formazione di un reticolo cristallino omogeneo e di ottime caratteristiche coesive.
- Per ottenere una buona carbonatazione nei processi delle tecniche artistiche e interventi di restauro è importante che questa avvenga in modo graduale. Aggiungendo acqua stiamo favorendo la gradualità del processo, dovuto al fatto che la diffusione del CO₂ per acqua è più lenta di quella per aria, contribuendo a rallentare il processo a beneficio di migliori risultati.
- Il grassello si caratterizza per avere una corona d'acqua legata chimicamente che circonda le particelle di idrossido di calcio, formando un sistema coloidale che impedisce l'aggregazione spontanea delle particelle (attuando inoltre da lubrificante che gli conferisce delle proprietà plastiche). Questa presenza intrinseca favorirà anche l'assorbimento di CO₂ per i motivi sopraesposti.
- Bisogna inoltre ricordare che nel proprio processo di carbonatazione si genera acqua: $\text{Ca(OH)}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Quest'acqua contribuisce di nuovo a rendere più diluita la proporzione CO₂/H₂O e a favorire di nuovo l'assorbimento di maggior CO₂ per ristabilire ancora l'equilibrio che determina la legge di Henry. Il processo finisce con la completa evaporazione dell'acqua.
- Pertanto con l'aiuto delle nanotecnologie si è ottenuto un materiale idoneo, migliorando le prestazioni che di per sé hanno le particelle d'idrossido di calcio del grassello riducendo le dimensioni delle loro particelle e cambiando il mezzo disperdente (acqua per alcool).
- Essendo le particelle di dimensioni nanometriche di forma esagonale, riescono a formare coloidi con più punti reattivi con la finalità di migliorare le proprietà

coesive ed ottenere un'azione pre-consolidante in profondità con la formazione di un reticolo cristallino omogeneo .

Con la presentazione della presente Tesi di Dottorato pretendo suscitare un interesse per aprire altre linee di ricerca, invitando i professionisti che possiedono idonei mezzi scientifici a dimostrare alcune delle teorie prospettate ed a constatare scientificamente, su base empirica, alcune di loro. Fra le quali vorrei evidenziare:

- Poter dimostrare scientificamente l'importanza coesiva del calcio di neoformazione e quantificare la sua presenza nel risultato finale del metodo Ammonio-Bario, differenziandolo dal carbonato di calcio del substrato originale. Con la finalità di dimostrare l'importanza del carbonato di calcio di neoformazione rispetto a quella del carbonato di bario nel risultato consolidante finale del metodo.

- Poter conoscere la resistenza nel tempo dell'azione "passivante" del solfato di bario che ingloba i cristalli di solfato di calcio, quando si forma per reazione diretta di quest'ultimo con l'idrossido di bario. In questo modo si potrebbe stabilire una possibile previsione di quando si potrebbe scatenare una nuova contaminazione del substrato da parte del solfato di calcio che si era trasformato in superficie in solfato di bario.

BIBLIOGRAFIA

ACCARDO G., VIGLIANO G. *Strumenti e materiali del restauro. Metodi di analisi, misura e controllo.* Kappa. Roma. 1989.

ACIDINI LUCHINAT C., DANTI C., MATTEINI M., MOLES A., BANDINI F. et al., "La Cappella dei Magi. *Le pitture murali*" in *I restauri nel Palazzo Medici Riccardi. Rinascimento e Barocco*, a cura di C. Acidini Luchinat, Cinisello Balsamo (Milano), Silvana Editoriale. 1992, pp. 50-93

AGUSTI S. *Natura e cause delle efflorescenze bianche che si producono sugli affreschi.* Napoli. 1948.

ALONSO CAMPOY M., BORRELLI E. "Uso e abuso del carbonato di amonio nella pulitura de opere d'arte" en *La Pulitura delle superficie della Architettura*, actas del congreso de estudios *Scienza e Beni Culturali*. Bressanone 3-6 de julio. Libreria Progetto Editore Padova. 1995, pp.611-618

AMOROSO GG. Trattato di scienza della conservazione dei monumenti: etica della conservazione, degrado dei monumenti. Interventi conservativi, consolidanti e protettivi. Alinea Editrice S.R.L. 2002, pp.322-328

AMOROSO GG. Trattato di scienza della conservazione dei monumenti. Etica della conservazione. Degrado dei monumenti. Interventi conservativi. Consolidanti e protettivi. Alinea Editrice, Firenze. 2002, pp.301-302

AMOROSO GG., CAMAITI M. Trattamento alla calce en *Scienza dei Materiali e restauro. La Pietra: dalle mani degli artisti e degli scalpellini a quelle dei chimici macromolecolari.* Alinea Editrice, Firenze. 1997, pp.165-167

AMOROSO GG. *Trattato di scienza della conservazione dei monumenti: etica della conservazione, degrado dei monumenti, interventi conservativi, consolidanti e protettivi.* Alinea Editrice S.R.L. Firenze. 2002.

AMOROSO GG., FASSINA V. "Stone decay and conservation". Ed. Elsevier. Amsterdam 1983.

APPOLONIA L., VOLPIN S. *Le analisi di laboratorio applicate ai beni artistici policromi.* Collana "I Talenti. Metodologie, tecniche e formazione nel mondo del restauro". (dirigida por Paolo Cremonesi) Edizioni I Prato. Padova. 2002.

ARCOLAO C. "Trattamento all'acqua di calce" en *Tecniche di restauro architettonico* tomo II, P.B.Torsello, UTET; Torino. 1996, pp.698-699

ARNOLD A. "Monitoring of wall paintings affected by soluble salt" in *International Symposium on Conservation of Wall Paintings*". London 13-16 Julio. 1987.

ASHURST J. *The cleaning and treatment of limestone by the lime method*, part I, Monumentum, col.27, nº3. Sept 1984, pp.233-252

ATZENI C. "Stabilità chimica e microstruttura di cementi idraulici nell'esperienza di 2000 anni di impiego", en *Calcestruzzi antichi e moderni*, Bressanone 1993, pp.172-179

BAEDCKER P.A, REDDY M.M. *The Erosion of Carbonate Stone by Acid Rain*. Journal of Chemical Education, vol.70, No.2, Febrero. 1993.

BAGLIONI P., CARRETTI E., DEI L., FERRONI E., GIORNI R. "Elisir di lunga vita per le opere d'arte", en *Darwin*, n°5, Enero-Febrero 2005, Ed.Darwin. pág.29

BALDINI U, BERTI L. *IIª Mostra di Affreschi Staccati* (Forte Belvedere aprile-maggio 1958). Tipografia Giuntina. Firenze. 1958, pp.61-63

BALDINI U., DAL POGGETTO P. *Firenze Restaura e il Laboratorio nel suo quarantennio*. Sansoni Editori. 1972.

BALDINI U. *Metodo E Scienza: Operatività E Ricerca Nel Restauro*. Firenze, Sansoni. 1982.

BANDINI F., FELICI A. "Il restauro delle pitture murali distaccate del lato est del Chiostro Verde di Santa Maria Novella a Firenze" en Ciancabilla L., Spadoni C. *L'incanto dell'affresco* Vol.2. Silvana Editoriale. Ravenna. 2014.

BACCI M., LINARI R., ORLANDO A., RADICATI B. "Non destructive investigations of calcium oxalates films", in *Science and Technology for Cultural Heritage*,2. 1993, pp.21-25

BANDINI F., DANTI C., LANFRANCHI MR., MATTEINI M., RIZZI M., RUSCHI P., SENSERINI U. "Il graffito quattrocentesco della facciata del Palazzo Gerini-Barbolani di Montauto in Firenze e il suo Restauro" .OPD restauro.n° 13.Centro Di. Firenze. 2001.

BANDINI F, BOTICELLI G., GIUGGIOLI G., SENSERINI U. "Pitture murali:un metodo di preconsolidamento del colore" en *OPD Restauro*.n°3, Firenze. 1991, pp.176-180

BANDINI F., MARIOTTI P. I. "L'intervento conservativo e la motivazione delle scelte nel restauro del ciclo giottesco nella Cappella della Maddalena al Museo Bargello di Firenze" III Parte di *Il ciclo giottesco nella Cappella della Maddalena al Museo Nazionale dle Bargello di Firenze :aspetti storico-artistici, tecniche di esecuzione, stato di conservazione, intervento di restauro e innovazioni metodologiche* in *Sulle pitture murali . Riflessioni, Conoscenze, Interventi* Atti del convegno di Studi *Scienza e Beni Culturali XXI* di Bressanone luglio 2005).Edizioni Arcadia Ricerche. 2005, pp.59-70

BANDINI F., MARIOTTI P.I. "La reversibilità del ritocco pittorico sulle pitture murali particolarmente esposte agli agenti atmosferici" Actas del Convegno di Studio *La reversibilità nel restauro. Riflessioni,esperienze, percorsi di Ricerca*. 1-4 de julio .Bressanone2003

BANDINI F. "Confronto tra la tecnica pittorica di Agnolo Gaddi nella Cappella Maggiore di Santa Croce e i precetti del Libro dell'arte di Cennino Cennini". en *Agnolo Gaddi e la*

Cappella Maggiore di Santa Croce a Firenze. Studi in occasione del restauro. dirigido por Cecilia Frosinini. Silvana Editoriale. Firenze. 2014.

BARBETTI I., FELICI A. “ L’uso dei sistemi laser ND: YAG per la pulitura dei dipinti murali. Integrazioni con altre metodologie, confronti e valutazioni sulla loro efficacia”.OPD.Restauro.nº22.2010. Firenze

BASSIER C. Evolution des techniques desauvetage et de conservation des peintures murales. ICOM Committee for Conservation, Venice. 1975.

BELLOSI L. *Affreschi staccati al Belvedere*, in “Paragone”,XVII, 201. 1966, pp.74-79

BENCHIARINI S. Carbonate lithotypes employed in historical monuments: Quarry materials,deterioration and restoration treatment. Tesi di dottorato Università degli studi di padova. 31 gennaio 2008.

BENSI,P. “La pellicola pittorica nella pittura murale in Italia: materiali e tecniche esecutive dall’Alto Medioevo al XIX secolo en *Le pitture murali, tecniche, problemi, conservazione.* Centro Di. Firenze. 1990.

BERTI L. *The Great Age of Fresco, Giotto to Pontormo.* Catálogo de la exposición. The metropolitan Museum of Art, New York, September 28-November 19, 1968, pp.140-143

BERTONCELLO R. "La tecnica sol-gel" en *The Silicates in Conservative Treatments.* Febrero. 2002, pp.13-15. Villa Gualino, Villa Rey- Torino, Italia.

BIRROZZI C., MATTEINI M., MAPELLI M., LANFRANCHI MR., FERRIANI B., FREZZATO F.“Le superfici policrome di Palazzo Besta.Un punto di incontro tra ricerca e restauro” en Actas del *II Congresso Nazionale IGIIIC- Lo Stato dell’Arte II*, Genova. 2004, pp.150-158

BIRROZZI C., COLOMBO C., FERRIANI B., LANFRNACHI MR., MATTEINI M., REALINI M. “Monitoraggio di superfici policrome trattate con ossalato di ammonio” en Actas del *II Congresso Nazionale IGIIIC- Lo Stato dell’Arte II*, Genova. 2004, pp.330-338

BONSANTI G., DINI D. “Fra’Angélico e gli affreschi nel convento di San Marco” in *Técnica e Stile*,II, Firenze. 1986, pp17-24

BONSANTI G. “Riparare l’Arte” *OPD Restauro.* nº9. 1997, pp.109-112

BONSANTI G. “Teoria e non teoria” *OPD Restauro.* nº10.1998, pp.7-9

BONSANTI G. “La leggenda di Piero al bario e non al Paraloid” en *Il Giornale dell’Arte*, 188. 2000, pp.34-35 pp.

BORGIOI L. *Polimeri di sintesi per la conservazione della pietra.* Collana I Talenti.II Prato. 2006.

BOTTICELLI G., DANTI C., GIOVANNONI S. “Twenty years of application of barium on mural paintings. Fundamentals and Discussion on the Methodology” en Preprints

ICOM 7th Triennial Meeting, Copenhagen, pp.10-14 September 1984, Copenhagen, 84.15. pp.6-11.

BOTTICELLI G., CASCIU S. "La Maddalena di Piero della Francesca nella Cattedrale di Arezzo: il restauro" en *I Quaderni dell'Arte*,v.8. 1995, pp. 46-49

BOTTICELLI G. *Metodologia di Restauro delle Pitture Murali*. Centro Di. Firenze. 1996.

BOTTICELLI G. "Metodologia di pulitura per pitture murali e di consolidamento con un materiale minerale (bario idrato)" en *Atti del Convegno Il Restauro nelle opere d'arte*, Accademia Nazionale Virgiliana di Scienze Lettere e Arti, Mantova. Publ.Paolini. 1987, pp.43-53

BOTTICELLI G, BOTTICELLI S. *Lezioni di Restauro*. Centro Di. Firenze. 2008.

BOTTI G.- *Sul metodo di restauro praticato sugli antichi afreschi del Camposanto Monumentale di Pisa. Lettera di Guglielmo Botti diretta all'illustre Commissione dell'I. e R. Accademia di Belle Arti della città.* Tipografia Bentini Firenze. 1858.

BRAJER I., KALSBECK N. " Limewater absorption and calcite crystal formation on a limewater-impregnated secco wall painting"- *Studies in Conservation* 44. 1999, pp.145-156

BRINKER C.J, SHERER G.W. "Sol-Gel" en *Science Academic press* .1990.

BUSIGNANI A, *II^a Mostra de affreschi staccati en Arte Figurativa antica e moderna* ,VI. 1958.

CAMAITI M. "Consolidanti e protettivi di natura minerale in uso sui manufatti di interesse artistico ed archeologico costituiti da materiali porosi" *Incontri di Restauro* 3 – Trento, pp.25-27. Febbraio 1999, pp.36-48

CAMAITI M., FOMMEI C., GIAMELLO M., SABATINI G., SCALA A. "Trattamenti di superfici lapidee secondo antiche ricette:primi risultati sulla formazione di ossalati di calcio" en *actas del congresso Il International Symposium: The oxalate films in the conservation of works of art*. Centro CNR "Gino Bozza", pp.27-27 de Marzo. Milan. EDITEAM. sas.Grupo editoriale. 1996, pp.287-298

CAPUCCINI CH. "I documenti antichi sui restauri della Cappella Maggiore" en *Agnolo Gaddi e la Cappella Maggiore di Santa Croce a Firenze. Studi in occasione del restauro*. Obra dirigida por Cecilia Frosinini. Silvana Editoriale 2014, pp. 47-55

CENNINO CENNINI *Il Libro del'Arte*, edición revisada por F. Brunetti, Vicenza 1971, n.1.(manuscrito del año 1390)

CEZAR T.M. "Calcium oxalate: A surface treatment for limestone", en *Journal of Conservation & Museum Studies*.4. 1998

CENTAURO G., MORIONDO LENZINI M. a cura di, *Piero della Francesca ad Arezzo. Problemi di restauro per la conservazione futura*, *Atti del Convegno Internazionale*. Arezzo 7-10 Marzo 1990, Venezia, Marsilio Ed.1993

CHIARELLI R. *La seconda mostra di affreschi staccati a Firenze*, en "Emporium", CXXIX. 1959, pp.209-213

CHURCH A.H. *The Chemistry of Paints and Painting*, Seeley and Co., London. 1890.

CHURCH A.H. *Conservation of historic buildings and frescoes*, in "Notices of the Proceedings of the Meetings of the Members, Roy. Institution of Great Britain", vol.18, London. 1907, pp.597-608

CHURCH A.H. *Building Materials, Clays, Mortars and Cements*. Decayed stone-work in the Chapter House, Westminster Abbey, Treatment off...." Journal of the Society of Chemical Industry. London 31 august, 1904.

CHURCH A.H. *Art and Archaeology technical abstracts*. IIC vol.6. number 1. London. 1966, pág.213

CIANCABILLA L., SPADONI C. *L'incanto dell'affresco. Capolavori strappati*. Silvana Editoriale. Volumen 2. Milano. 2014, pp.252-253

CIATTI M. "Per un'attuale teoria del restauro: alcune riflessioni sul progetto di conservazione" *OPD.Restauro*.n.17. 2005, pp. 71-82

CICERI, LAURA. *L'Idrossido di Bario e il suo utilizzo nel restauro. Dalle prime alle ultime sperimentazioni*. Tesina del Corso Tecnico di Restauro dipinti murali, materiale lapideo e litoide di ENAIP Lombardia, Scuola regionale per la valorizzazione dei Beni culturali. Anno Accademico 2002-2003.

CILIBERTO E., CONDORELLI GG., LA DELFA S., VISCUSO E. *Nanoparticles of Sr(OH): synthesis in homogeneous phase at low temperature and application for cultural heritage artefacts*, Applied Physics Materials Science & Processing , volumen 92. Ed Springer. 2008, pp.137-141

CIPOLLARO C. *Agnolo Gaddi e la Leggenda di Santa Croce. La Cappella Maggiore e la sua decorazione pittorica*, CB. Cartei & Bianchi Edizioni, Foligno. 2009, pp.13-43

COLALUCCI GL. "Validità della Teoria di Cesare Brandi" actas de la jornada Internacional a 100 Anni della Nascita di Cesare Brandi. Interim Meeting on Conservation Training. Universidad Politécnica de Valencia. Editorial UPV.2007, pp. 11-19

CONCINA E. DE VINCENZO D. "Tecniche storiche di deumidificazione : i legami fra Napoli e Venezia. Le ricette di Vitruvio e gli interventi nella chiesa di S.Andrea a Chioggia" en Atti del Seminario di Studi *Restauro 03* Ferrara fiere 6 aprile 2003.

CONDEMI S. *La Salvaguardia dei Beni Culturali. Lineamenti di Storia della Tutela*. Pubblicazioni Istituto per L'Arte e il Restauro. "Palazzo Spinelli". Firenze. 1993.

COSTA E., DEI L., GAETANI M.C., GIOVAGNOLI A, IOLE M, "Studio consolidanti nanometrici per il consolidamento della pellicola pittorica dei dipinti murali", en las Actas del Congreso IGIC, Cremona. 2007

CORTI L., FELICI A. PALLA G., BITOSSI G., CASOLI A., CELLINI I., DEI L., LUNARDI R.,CORDARO M, FASSINA V. "The wall painting by Andrea Mantegna in 'the Camera degli sposi': first results of the cleaning and preliminary scientific investigation". *Studies in Conservation*, volumen 31(suplemento-1). 1986, pp.80-85

COTTONE A., VALDINOCI M., SCARDELLATO C., *Soprintendenza ed Accademia Cignaroli: la collaborazione tra i due istituti, Incontri in laboratorio: esperienze e innovazioni tecniche*, Verona, Soprintendenza per i beni storici, artistici ed etnoantropologici per le province di Verona, Rovigo e Vicenza, 20 novembre 2008.

CRIVELLARO N. *Approfondimento della conoscenza del dipinto murale sito presso l'ex convento di Santa Caterina di Padova mediante indagini scientifiche e storiche-artistiche*. Tesi di Laurea. Dipartimento di Scienze Chimiche. Laurea in Scienze e Tecnologie per i Beni Archeologici e Artistici. Università di Padova.2010

CROVERI DEI L., GIORGI R., SALVADORI B. "Consolidation of Globigerina Limestone (Malta) by means of inorganic treatments: preliminary results" in Proceedings of 10 th International Congress on the Deterioration and Conservation of Stone, Stockholm. ICOMOS. Kwiatkowski D. Löfvendahl R.(Eds).Vol. 1, 27 june-2 july 2004, pp.463-470

DANIELE V., DI TOMMASO G., QUARESIMA R., TAGLIERI G., VOLPE R. "Trattamenti conservativi a base di nanocalce su alcuni litotipi naturali: valutazione delle prestazioni e delle caratteristiche" en *Lo Stato dell'Arte 4*. Actas del IV Congresso Nazionale IGIC. Nardini Editore Siena. 28-30 settembre 2006, pp.531-537

DANIELE V., FRANZONI E., QUARESIMA R., SANDROLINI F., TAGLIERI G., VOLPE R. "Risultati preliminari di trattamenti conserativi a base di nanocalce su arenarie emiliane". in *Il Consolidamento degli apparati architettonici e decorativi. Conoscenze, Orientamenti*, en Atti del Convegno di Studi *Scienza e Beni Culturali XXIII* di Bressanone. Edizioni Arcadia Ricerche. 10-13 luglio 2007, pp.367-374

DANIELE V.,TAGLIERE G.,DEL RE G., VOLPE R. " A new and original method to produce Ca(OH)₂ Nanoparticles by using Anion Exchange Resin" en *Advances in Nanoparticles*.n.4. 2015, pp.17-24

DANTI C., "Historical outline of the pictorial cycle by Vasari and Zuccari in the Dome of Florence Cathedral in The Mural Paintings The Cupola of Florence Cathedral: a multidisciplinary diagnostic approach", in "*Science and Technology for Cultural Heritage*, 7 (1) 1998", en *Journal of the Comitato Nazionale per la Scienza e la Tecnologia dei Beni Culturali* CNR, Pisa-Roma, 1999, pp.15-18.

DANTI C., GIOVANNONI S., LALLI C., LANFRANCHI M., MATTEINI M., MOLES A., NEPOTI M.R., *Il restauro della facciata dipinta da Giovanni Stalf su disegno di Francesco Salviati nel Palazzo Mellini Fossi a Firenze, prima parte (con un intervento di E. Schwarzenberg)*, in "OPD Restauro" n.8, 1996, Firenze 1997, pp.133-144.

DANTI C., BANDINI F., LANFRANCHI MR. et al, "Parmigianino a Fontanellato. Il Restauro dell 'Storie di Diana e Atteone" ('Intervento di restauro e problemi di metodo di intervento') en *OPD Restauro*.n°12. 2000, pp.31-45

DEI L., FAVARO M., GIORGI R., PORTIERI R. “Gli stucchi della Madonna di Lourdes nella Chiesa di S.Giovanni Evangelista in Venezia: caratterizzazione del degrado e pre-consolidamento mediante dispersioni alcoliche di calce” en Congresso Nazionale Scienza e Beni Culturali: *Lo Stucco. Cultura, Tecnologia, Conoscenza*. Bressanone pp.10-13. XVII. Luglio 2001, pp.557-566

DEI L. “Nanotechnology for wall paintings and limestones conservation”, *Newsletter Nanotech* IT.n10. 2008, pp.42-45

DEI L., SALVADORI B., ARLANGO E., PIETROPOLI F. e SCARDELLATO CH. “Gli affreschi del XIII e XIV secolo della cripta di San Zeno a Verona: La sperimentazione della nanocalce dispersa in alcol iso-propilico durante l’intervento conservativo” en *Sulle pitture murali. Riflessioni, Conoscenze, Interventi* en Atti del Convegno di Studi *Scienza e Beni Culturali XXI* di Bressanone. Edizioni Arcadia Ricerche. Luglio 2005, pp.293-302

DEI L., RADICATI B., SALVADORI B. “Sperimentazione di un consolidante a base di idrossido di calcio nanofasico sugli affreschi della Capella del Podestà al museo del Bargello di Firenze: Aspetti chimico-fisici e prove di colore” en *Sulle pitture murali . Riflessioni, Conoscenze, Interventi* Atti del convegno di Studi *Scienza e Beni Culturali XXI* di Bressanone. Edizioni Arcadia Ricerche. luglio 2005, pp.99-108

DEI L., SALVADORI B. “Nanotechnology in cultural heritage conservation: nanometric slaked limes saves architectonic and artistic surfaces from decay”. *Journal of Cultural Heritage* 7. Ed.Elsevier.2006, pp.110-115

DEI L., MACHERELLI A., MORET E., SALVADORI B. “Idrossido di calcio nanofasico per il consolidamento di affreschi e lapidei carbonatici: risultati recenti e prospettive di studio” en *Lo Stato dell’Arte* n.4. Atti del IV Congresso Nazionale IGIC Siena 28-30 settembre 2006. Nardini Editore

DEI L, BANDINI F., FELICI A., LANFRANCHI MR., LANTERNA G, MACHERELLI A., SALVADORI B.

“Pre-consolidation of Pictorial Layers in frescoes: The high performance of CSGI’s Method based on nanolime evaluated by OPD team in Agnolo Gaddi’s *Leggenda della Vera Croce* paintings, Santa Croce, Florence” en *Il Consolidamento degli apparati architettonici e decorativi. Conoscenze, Orientamenti, Esperienze*. Atti del convegno di Studi *Scienza e Beni Culturali XXIII* di Bressanone. Edizioni Arcadia Ricerche. 10-13 luglio 2007, pp.217-224

DINI D. “Un nuovo metodo di intervento nel restauro degli affreschi dal diario di Dino Dini in DINI D. *Gli affreschi del Beato Angelico nel convento di San Marco a Firenze. Rilettura di un capolavoro attraverso un memorabile restauro*. Allemandi, Torino. 1996.

DINI D., SCUDIERI M. “Gli affreschi di San Marco nella storia del Restauro” en *Le pitture murali*. Centro Di. Firenze. 1990, pp.269 y 287

DINI D. *Gli affreschi del Beato Angelico nel convento di San Marco a Firenze. Rilettura di un capolavoro attraverso un memorabile restauro*. Allemandi Editoriale. Torino. 1996.

DI GREGORIO, SARA "Nanorestore® for the consolidation of wall paintings", *CeROArt* [Enligne], | 2010, mis en ligne le 15 novembre 2010, consulté le 02 mars 2015. URL : <http://ceroart.revues.org/1716> Auteur

DOMÉNECH CARBÓ M.T, YUSÁ MARCO D.J. *Aspectos físico-químicos de la limpieza mural y su limpieza*. Editorial Universidad Politécnica de Valencia. 2006, pp.25-44

DOGANIS Y., GALANDS A. "Calcium oxalate patina for new white marble infills" en *Le Pietre nell'Architettura: Struttura e Superfici*. En Actas del Congreso *Scienza e Beni Culturali*, Bressanone. Libreria Progetto Editore, Padova. 25-28 giugno 1991, pp.559-565

EMILIANI A. *Leggi, Bandi e provvedimenti per la tutela dei Beni Artistici e culturali negli antichi stati italiani (1571-1860)*, Bologna. 1978. Alfa Editori.

EMILIANI A *Il dibattito sulla tutela e la salvaguardia del patrimonio artistico culturale italiano dal 1860 al 1923*, Bologna. 1973. Alfa Editori.

ESBERT R.M., GROSSI C., ORDAZ J., ALONSO F.J. *The conservation of the stone of the stone of Casa Milà (La Pedrera by Gaudi, Barcelona) preliminary test*. Boletín Geológico y Minero, 102, no.3. 1991, pág.446

FASOLA C. *Le Gallerie di Firenze e la guerra: storia e cronaca, con l'elenco delle opere d'arte asportate*. Ed. Monsalvato. Firenze, 1945.

FELLER R.L. *Artists' pigments, a handbook of their history and characteristics*, vol.1. Cambridge. 1986, pág.141

FERRONI E, DINI D. "Esperienze sul sequestro di nitrati con Tributilfosfato per il distacco e la Conservazione degli affreschi". Atti della XLIX riunione della S.I.P.S Società Italiana per il Progresso delle Scienze. Siena, 23-27 settembre. 1967, pp.919-932

FERRONI E., MALAGUZZI VALERJ V., ROVIDA G. "Experimental study by diffraction of heterogeneous systems as preliminary to the proposal of a technique for the restoration of gypsum polluted murals", in *Proceedings of ICOM Conference*, Amsterdam, September. 1969.

FERRONI E. "Contributi e prospettive della ricerca chimico fisica nel restauro degli affreschi" Atti e memorie dell'Accademia Petrarca di Arezzo. 1970-72. XL°, pp.170-179

FERRONI E. "Chimica- fisica degli intonaci affrescati." *Problemi di Conservazione*, a cura di Giovanni Urbani. Editrice compositori. Bologna. 1974, pp.277-281

FERRONI E., DINI D. "Prospettive per la Conservazione degli affreschi". Scritti di Storia dell'Arte" en Electa Ed. 1977, pp.17-19

FERRONI E., DINI D. "Chemical-structural conservation of sulphatized marbles", en Preprints of the *International Symposium The Conservation of Stone II*, Bologna. 27-30 October 1981, pp.559-566

FERRONI E. "Restauro chimico strutturale di affreschi solfatati", in *Metodo e Scienza operatività e ricerca nel restauro*, catalogo della mostra, Sansoni Ed. 1982, pp.265-269

FERRONI E., BAGLIONI P. "Experiment on a proposed method for restauration of sulphated frescoes" in *Scientific Methodologies Applied to Works of Art* dirigitto por PARRINI P. Milano. 1986, pp.108-109

FONTANINI A., GHEZZI V., RANCILIO D., SALA L., SCALA B. "Ancora sull'acqua di calce: il restauro della Cappella Cavalcabò della Chiesa de San Agostino in Cremona a dieci anni dall'intervento" in Atti del convegno di Studi *Scienza e Beni Culturali XXIII* di Bressanone. Edizioni Arcadia Ricerche. 10-13 luglio 2007, pp.497-507

FROSININI,C. "Ugo Procacci: il Maestro" *OPD Restauro*. n°3, 1991, pp 7-9

FROSININI C. "Agnolo Gaddi" en *La Sacra Cintola nel Duomo di Prato*, Florencia. 1995, pp.225-233

GAURI K.L, HOLDREN Jr. *Pollutant Effects on Stone Monuments*. Environmental Science and Technology, vol.15,no.4. April 1981, pp.386-390

GIORGI, RODORICO. *Sospensioni stabili di idrossido di calcio in alcoli alifatici a catena corta. Applicazioni nell'ambito della conservazione dei beni culturali*, Tesi di laurea in Chimica, Facoltà di Scienze Matematiche Fisiche e Naturali, Università degli Studi di Firenze, Biblioteca di Chimica dell'Università degli Studi di Firenze. 1996.

GIORGI R., DEI L., BAGLIONI P. "A new method for consolidating wall paintings based on dispersion of lime in alcohol". *Studies in Conservation*, 45. 2000, pp.154-161

GIORGI R., BOZZI C, DEI L, GABBIANI CH, NINHAM BW, BAGLIONI P. "Nanoparticles of Mg(OH)₂. Synthesis and appliccation to paper conservation" *Langmuir* 21. 2005, pp.8495-8500

GIORGI R., CHELAZZI D., BAGLIONI P. "Nanocalce per il consolidamento di pitture murali maya in area sub-tropicale:un esempio di internazionalizzazione del Know-how del CSGI" in *Il Consolidamento degli apparati architettonici e decorativi. Conoscenze, Orientamenti, Esperienze*.Atti del convegno di Studi *Scienza e Beni Culturali XXIII* di Bressanone 10-13 luglio 2007.Edizioni Arcadia Ricerche. 2007, pp.559-566

GIORGI R., MOIRA A., TOCCAFONDI N., BAGLIONI P. "Nanoparticles for Cultural Heritage Conservation: Calcium and Barium hydroxide nanoparticles for wall painting consolidation" *Chemistry- A European Journal* n.16. 2010, pp.9374-9382

GIOVANNONI S. "Restauro nel Refettorio della SS. Annunziata in Firenze" en *Le Pitture Murali.Tecniche, problemi, conservazione*. Centro Di. Firenze 1990, pp 289-292

GOINS E.S, WHEELER G., WYPYSKI M. "Alkoxysilane film formation on quartz and calcite crystal surface", en *8th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone*, Berlin, 1996, pp.1255-1264

GÓMEZ M^a.L. *La Restauración. Examen científico aplicado a la conservación de obras de arte.* Cuadernos Arte Cátedra. Instituto del Patrimonio Histórico Español. Ed.Cátedra. Madrid. 2004

GÓMEZ-VILLALBA L. S., LÓPEZ-ARCE, FORT R., ALVAREZ DE BUERGO M., ZORNOZA A. “Aplicación de nanopartículas a la consolidación del material pétreo”, *La ciencia y el arte volumen III Ciencias Experimentales Conservación del Patrimonio Histórico.* IPCE .Ministerio de Cultura. 2011, pp.39-57.

GÓMEZ-VILLALBA L S, LÓPEZ-ARCE, FORT R, ALVAREZ DE BUERGO M, MARTINEZ-RAMIREZ S “Influence of relative humidity on the carbonation of calcium hydroxide nanoparticles and the formation of calcium carbonate polymorphs”, *Powder technol.*,2011,205,pp.263-269

GÓMEZ-VILLALBA L S, LÓPEZ-ARCE, FORT R, ALVAREZ DE BUERGO M, “Structural stability of a colloidal solution of Ca (OH)₂ nanocrystals exposed to high relative humidity conditions”, *Applied Physics .A-Matter.* 104(4). 2011.pp 1249-1254,

GÓMEZ-VILLALBA L. S., LÓPEZ-ARCE, FORT R. “Nucleation of Ca CO₃ polymorphs from a colloidal alcoholic solution of Ca(OH)₂ nanocrystals exposed to low humidity conditions” *App.Phys.A-Mater.* 2012, pp.106-213

GRIMALDI D.M., NORA A.P., PORTER J.H. “The preservation of sandstone reliefs at the archeological site of Tajin, Mexico, using colloidal silica”, *12 th International Congress on the Deterioration and Conservation of Stone*, 24 Octubre 2012, pp.12-22

GRISSOM C. A., CHAROLA A .E., BOULTON A., MECKLENBURG M. F. “Evaluation over time of an Ethyl Silicate consolidant applied to ancient lime plaster”. *Studies in Conservation.* n44. 1999. pp. 113-120

GUERRIERI F., GORI S., PETRUCCI F., TESI V., *La bottega dei Benini. Arte e restauro nel Novecento*, Assessorato alla cultura. Edizioni Polistampa, Florencia 1998, pág.188

HAMMECKER.C, ESBERT ALEMANY R.M, JEANNETTE D. “Geometry modifications of porous network in carbonate rocks by ethyl silicate treatment” en *Proceedings of the 7th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone.* Lisbon, Portugal, 15-18 June 1992.

IÑIGUEZ HERRERO J. *Alterations des calcaires et des grès utilisés dans la construction.* Eyrolles.Paris.1967.

JÓDAR J., MEDINA A., CARRERA, J. “Gas tracer transport modelling in a heterogeneous fracture in two phase flow conditions. Model development and parameter sensitivity. *Advances in Water Resources*”. doi: 10.1016/j.advwatres.2008.10.008. (2009)

LALLI C.G. “L’inquinamento ambientale e il degrado delle opere d’arte esposte (problematiche di degrado, restauro e conservazione)” en *I Convegno Internazionale sul restauro. Il restauro in Europa e il contributo degli Schiavoni Molisani* dirigido por Carlo G.Lalli. 8-9 de diciembre 2007. Montemitro (Campobasso).Linea Grafica editrice 2007,pp. 49-74

LANFRANCHI MR., MARIOTTI PI. *Il distacco delle pitture: metodi e material* en Ciancabilla L., Spadoni C. *L'incanto dell'affresco* Vol.2. Silvana Editoriale. Ravenna.2014. pp.97-105

LANFRANCHI M.R., LALLI C., LANTERNA G., GALEOTTI M., CAGNINI A., ANDRASCH D., INNOCENTI F., MOLES A., RIZZI M., TOSINI I. "La Cappella Maggiore della Basilica di Santa Croce a Firenze: la fine di un restauro, l'inizio di una cura" en *OPD Restauro*.nº24 Edizioni Centro Di. 2012

LANFRANCHI MR., "La Cappella Maggiore di Firenze: l'intervento di conservazione per la decorazione dipinta" en *Agnolo Gaddi e la Cappella Maggiore di Santa Croce a Firenze*.Silvana Editoriale.2014, pp.185-202

LANTERNA G., MAIRANI A., MATTEINI M., RIZZI M., SCUTO S. "Mineral Inorganic treatments for the conservation of Calcareous Artefacts". En *9th International Congress on Deterioration and Conservation of stone*. Venezia,19-24 Junio 2000, pp.387-394

LEWIN S.Z. "Method of Preserving Limestone Structure" United States Patent Application 529,213,25 Febrero 1966.

LEWIN S.Z."Method of Preserving Limestone Structure" United States Patent 3,577,244, 5 Mayo .1971.

LEWIN S.Z. "Seminar on the conservation of Stone monuments", UNESCO, document SHC/MD/14,11 December 1970,11-14 pp.

LEWIN S.Z. "Preserving Decayed Stone Sculpture", *National Sculpture Review*, 20, No.4. 1971, pp. 22-27

LEWIN S.Z., BAER N.S. "Rationale of the barium hydroxide-urea treatment of decayed stone", in *Studies in Conservation* 19, 1, 1974, pp.24-35

LIBERTI S. "Sull'Alterazione dei dipinti murali", en Bolletino ICR,vol.3-4. 1959, pp.31-44

LO VULLO G., "Osservazioni di un restauratore a propósito del restauro di dipinti", Actas del congreso internacional para las artes figurativas, Florencia 1948.

LONGHI R. *Per una mostra storica degli "estrattisti"*, en "Paragone", VIII,91,Luglio 1957,pp.3-8

LONGHI R. "Affreschi e sinopie del Camposanto di Pisa", en R. Longhi, *Critica d'arte e Buongoverno*, 1938-1969 ("Opere complete, vol.XIII") Sansoni Editori, Firenze 1985, pp.165-168.

LUKASZEWICZ J.W, KWIATKOWSKI D, KLINGSPOR M. "Consolidaton of Gotlans Stone in Monuments", en *Methods of evaluating products for the conservation of porous building materials in monuments*, Colloquio Internazionale ICCROM. Roma 1995, pp. 179-187

MAIRANI A., MATTEINI M., RIZZI M. L'Eterno Padre di Baccio Bandinelli: fondamenti e tecniche del trattamento di protezione ad ossalato di calcio artificiale di una scultura marmorea. OPD, 12. 2000, pp. 146-150

MALAGUZZI VALERJ V. "Alcune osservazioni sull'impiego del carbonato d'ammonio nel restauro delle pitture murali", Firenze s.d.

MARINO A., MATTEINI M., FRATINI F. "Riflessioni critiche e nuove sperimentazioni sui trattamenti protettivi e consolidanti a base di ossalato di calcio artificiale" en Actas del congreso *Il consolidamento degli apparati architettonici e decorativi. Conoscenze, Orientamenti, Esperienze. Scienza e Beni Culturali XXIII*. Bressanone 2007. Edizione Arcadia ricerche. 2007, pp. 99-108.

MARIOTTI, PAOLA ILARIA. *Supporti impiegati per il distacco e strappo delle Pitture Murali, in sostituzione dell'originale, dalle origini ad oggi. Ricerca tecnica su i materiale i suoi metodi di impiego. Letture di Comportamento.* Tesi di diploma della Scuola di Alta Formazione OPD. Florencia. 1983

MARIOTTI PI. "Le tecniche di esecuzione e lo stato di conservazione del ciclo giottesco nella Cappella della Maddalena al Museo Nazionale del Bargello di Firenze" en "Il ciclo giottesco nella Cappella della Maddalena al Museo Nazionale del Bargello di Firenze: Aspetti storico-artistici, tecniche di esecuzione, stato di conservazione, intervento di resturo e innovazioni metodologiche". En Actas del congreso de Bressanone , Edizioni Arcadia Ricerche julio 2005. pp. 39-58.

MARIOTTI PI. "La tavolozza di Agnolo Gaddi nelle Storie della Vera Croce" en *Agnolo Gaddi e la Cappella Maggiore di Santa Croce a Firenze. Studi in occasione del restauro.* dirigido por Cecilia Frosinini. Silvana Editoriale. Firenze .2014

MARIOTTI PI. "L'Annunciazione di Sandro Botticelli proveniente dallo Spedale di San Martino alla Scala: dal distacco di Lucarini alle problematiche attuali" OPD Restauro n°26, 2014

MARTUCCI DI SCARFIZZI, SERENA. *Consolidamento preventivo e finale di pitture murali degradate. Applicazione sperimentale di nano-particelle di idrossido di calcio in laboratorio ed in situ.* Tesi di diploma di Scuola di Alta Formazione del Opificio delle Pietre Dure di Firenze. Consultable en la Biblioteca OPD, Firenze 2005.

MATTEINI M. "Il 'metodo del Bario' nel restauro degli affreschi" en Critica dell'Arte fascicolo n°166-168. Luglio-Dicembre 1979. Vallecchi Ed. Firenze, pp. 182-184

MATTEINI M., MOLES A. "Twenty years of application of barium on mural paintings. Fundamentals and Discussion on the Methodology" en Preprints ICOM 7th Triennial Meeting, Copenhagen 10-14 September 1984, Copenhagen , 84.15. 15-19.

MATTEINI M. *The conservation of wall paintings.* Ed Santa Cather Marina del Rey, California; The Getty conservation Institute. 1987, pp 137-148.

MATTEINI M., MOLES A. "La metodologia del «Bario» in relazione ai problemi di solfatazione e di decoesione che interessano i dipinti murali", en Atti del convegno //

restauro nelle Opere d'Arte. Accademia Nazionale Virgiliana di Scienze Lettere e Arti, Mantova (1987), Publ.Paolini Ed.1987, pp. 33-41

MATTEINI M. "In Review: an Assessment of Florentine Methods of Wall Painting Conservation Based on the Use of Mineral Treatments in The Conservation of Wall Paintings". *Proceedings of the Symposium on the Conservation of Wall Painting*. London July 13-16 1987 The Getty Conservation Institute.Sharon Cather Editor.1987

MATTEINI M, MOLES A. "Modificazioni e trattamenti delle superfici esposte nei manufatti artistici", en *Kermes* n.2, 1988,pp.32-37

MATTEINI M., ARCANGELO M. "Considerazione sui processi alterativi più frequenti dei dipinti murali" en *Pitture Murali. Tecniche, problemi e conservazione*. Centro Di. Firenze 1990.

MATTEINI M., MOLES A. "Aspetti critici del trattamento fondato sull'impiego di idrato di Bario" en *Le pitture murali.Tecniche, problemi, conservazione*.Centro Di Ed. Firenze,1990, pp.297-302

MATTEINI M., MOLES A., BANDINI F., BOTTICELLI G. "Dipinti murali: riflessioni sulle scelte metodologiche per la conservazione" en *Le pitture murali. Tecniche, problemi, conservazione*. Centro Di Ed. Firenze.1990, pp.241-246

MATTEINI M., MOLES A., GIOVANNONI S. Calcium oxalate as a protective mineral system for wall paintings:methodology and analyse, en *Proceedings of 3rd International Symposium on the Conservation of Monuments in the Mediterranean Basin*, Venice June .1994.S.B.A.S. Venezia, pp.155-161

MATTEINI M., MOLES A., GIOVANNONI S. "Un protettivo minerale per le pitture murali a base di calcio ossalato: proposta di un metodo e verifiche analitiche" en *OPD.Restauro*.n6.Firenze1994

MATTEINI M. "Teoria e chimica sulle applicazioni del carbonato de ammonio, dell'idrossido di bario e delle resine a scambio ionico" en *Actas del congreso Reinigungs und Festigungsmethoden mit chemischen Wirkungsmechanismen bei der Konservierung von Wandmalerei*, München,9 Dez.1994

MATTEINI M. "Theorie und Chemie über die Anwendung von Ammoniumcarbonat, Bariumhydroxid und Ionenaustauscherharzen", presented in *Berichte des Kongress: Reinigungs und Festigungsmethoden mit chemischen Wirkungsmechanismen bei der Konservierung von Wandmalerei*. Denkmalpflege, München,1994 9 Dez.

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", en *Proceedings of II International Symposium The oxalate films in the conservation of works of art*. Milan, March 25-27..editeam s.a.s. Milano 1996, pp.423-440

MATTEINI M., MOLES A., GIOVANNONI S. "Calcium oxalate as a protective mineral system for wall paintings: methodology and analyse" en *Salzschäden an*

Wandmalereien. Arbeitshefte des bayerischen Landesamtes für Denkmalpflege. München .1996, pp.214-221

MATTEINI M., NEPOTI M.R. "Controllo analitico dei metodi di desolfatazione per la rimozione del gesso nelle pitture murali e in altri manufatti litici". En *OPD Restauro*, n° 8. Centro Di Ed. Firenze. 1996, pp.66-79

MATTEINI M. "Degrado e Conservazione degli intonaci". *Beni Culturali tutela e valorizzazione* . Anno 1. Numero 1 Architettonici. 1997

MATTEINI M. "Deterioration and Conservation of Wall Paintings: Problems and Solutions" en *Proceedings of VII Meeting on Syntheses and Methodologies in Inorganic Chemistry. New Compounds and Materials.* Bressanone (BZ) 16-19 Dec 1996. Università degli Studi di Padova, CNR Padova .1997, pp.78-93

MATTEINI M. "A mineral inorganic approach in wall painting conservation" en *Atti del Euromed Workshop on Contribution of Science and Technology to the Protection of Cultural Heritage in the Mediterranean Basin.* Carthage-Tunis, June 9-15, 1997, European Commission DG-XII (Inco-DC).

MATTEINI M. "Consolidanti e protettivi di natura minerale in uso sui manufatti di interesse artistico ed archeologico costituiti da materiali porosi" *Incontri di Restauro* 3 – Trento, 25-27 Febbraio 1999.

MATTEINI M. "The Conservation of mural paintings: a Challenge for conservators", en *Ninth Seminar on the Conservation of Asian Cultural Heritage. Conservation of Wall Paintings in Asia.* Tokyo, November 16-19. 1999, pp.134-148.

MATTEINI M. "Consolidanti e protettivi in uso sui materiali inorganici porosi di interesse artistico es archeologico" en *Actas del Congreso 3. Incontri di Restauro.* Trento 25-27 di febbraio 1999.

MATTEINI M. "Gli ossalati artificiali nella conservazione dei dipinti murali e dei manufatti lapidei di natura calcarea", *OPD Restauro*, n.11, 1999, pp.5-10

MATTEINI M., SCUTO S. Consolidamenti manufatti lapidei con Idrossido di Bario. *ARKOS Scienza e Restauro.* 1/2001 UTET Periodici.

MATTEINI M., TIANO P., BRACCI S., SERRÃO S. "Studio dell'efficacia e della compatibilità di un trattamento protettivo a base di ossalato d'ammonio su affresco" en *Sulle pitture Murali. Riflessioni, Conoscenze, Interventi.* Actas del congresso de *Scienza e Beni Culturali XXI.* 12-15 de julio 2005 Bressanone. Edizioni Arcadia Ricerche. 2005, pp.188-195

MATTEINI M., FRATINI F., RESCIC S. "Carbonatic lithotypes passivated with the 'ammonium oxalate treatment': colorimetric and morphological study of treated surfaces". *Science and Technology for Cultural Heritage*, n16. 2007, pp.93-105.

MATTEINI M., DI FRANCESCO C., RAGOZZINO M., FERRIANI B., REALINI M., CONTI C., MAZZEO R., JOSEPH E., PRATI S. "Esperienze innovative e conferme nei trattamenti a base di ossalati solubili su superfici lapidee e leghe metalliche: intervento e

monitoraggio nel cantiere del portale di santa maria delle grazie a milano” en Actas del congreso *Il consolidamento degli apparati architettonici e decorativi. Conoscenze, Orientamenti, Esperienze*. Bressanone 2007. Edizione Arcadia ricerche.

MATTEINI M., MOLES A. *Chimica nel Restauro. I materiali dell'arte pittorica*. Nardini Editori. Firenze .1998

MATTEINI M., MOLES A., OTER M., TOSINI I. “Resine a scambio ionico nella pulitura dei manufatti lapidei e delle pitture murali: verifiche sperimentali e applicazioni” en Actas del Congreso de estudios *La Pulitura delle superficie della Architettura*”, Bressanone 3-6 luglio. Italia. 1995. Libreria Progetto Editore Padova. 283-292pp.

MAURO M., MUCCINI U., “Pittura a fresco e scultura nella Firenze dei Medici : la Cappella Strozzi in Santa Maria Novella : studi, indagini diagnostiche e intervento conservativo”. *Kermes*. Nardini Editori. Firenze n.51. Julio-Septiembre 2003 **MASSARI G.**, *Risanamento Igienico dei Locali Umidi*, 3ª edizione, U. Hoepli, Milano 1967

MAZZINGHI, ANNA. *La Crocifissione Capitolare del Beato Angelico in San Marco: contributi delle analisi XRF alla campagna diagnostica preliminare ai nuovi restauri*. Tesis de licenciatura .Università degli Studi di Firenze. Polo Scientifico di Sesto Fiorentino. 2012.

MAZZINGHI A, RUBERTO C., CASTELLI L., CZELUSNIAK C, FEDI M.E., GELLI N., GIUNTINI L., PALLA L., TACCETTI F., MANDÒ P.A. “XRF Analyses on three mural paintings by Beato Angelico” en: *VIII Congresso Nazionale di Archeometria Scienze e Beni Culturali: Stato dell'arte e prospettive* Bologna 5 - 7 Febbraio 2014

MAZZINI F: In difesa dello strappo, en *Il Giornale dell'Arte*. n°88. pag70. 1991

MELLOR J.W. “The hydroxides of calcium strontium, and barium” en *Comprehensive Treatise of Inorganic and Theoretical Chemistry*, Vol.III, Longmans, London. 1937. 673-687

MICHELETTI F, OLMI R “Design of a single-board two-port Analyzer for Microwave Dielectrometry” *IFAC. Istituto Física Applicata “Nello Carrara” CNR Centro Nazionale di Ricerca* Encuentro técnico, Piers, Stokolmo. 12-15 Agosto

MIGLIORI, A., BONANNI, P., CARRARESI, L., GRASSI, N., MANDÒ, P.A “A novel portable XRF spectrometer with range of detection extended to low-Z elements” *X-Ray Spectrom.* 40. 2011, pp.107–112

MORA P., TORRACA G. *Fissativi per dipinti murali*. Bollettino dell'Istituto Centrale del Restauro, Roma. 1965, 109 pg.

MORA P, MORA L, PHILIPPOT P. *Conservation of Wall Paintings*. Butterworths, ICCROM. Roma 1984. 173-228pp.

MORARU DINU. “Mural paintigs desalting”. ICOM Comitee for Conservation. 5th Triennial Meeting. Zagreb, 1978.

MORA P, MORA L, PHILIPPOT P. *La Conservazione delle Pitture Murali*. Editrice Compositori. Bologna. 2001

MOSQUERA M.J., ILLESCAS J.F. "New silica nanomaterials for consolidating and protecting stone", in Proceedings of 5th International Congress on *Science and Technology for the Safeguard of Cultural Heritage in the Mediterranean Basin* Estambul, 22-25 Noviembre 2001.

MUÑOZ VIÑAS S. *Teoría Contemporánea de la Restauración*. Editorial Síntesis 2003

NAVARRO J.L. *Acción de los contaminantes atmosféricos sobre las obras de arte al aire libre*. Política Científica, No 44, Julio 1995.

NENCINI F. *Firenze i giorni del diluvio*. Sansoni Editori. Firenze 1966 pag.14

NONFARMALE O. "Scombinati ricordi di un itinerario di vita e di lavoro con Andrea" en *L'intelligenza della passione. Scritti per Andrea Emiliani* volumen dirigido por Scolaro M. y Di Teodoro F.P.Ed. Minerva. San Giorgio del Piano.2001.pp 353-355

OETER, MARTINA. *Pulitura di pitture murali e materiali lapidei con resine a scambio ionico*. Tesis de licenciatura en Conservación y Restauración de material pétreo y pintura mural de la *Fachbereich Restaurierung und Konservierung von Kunst und Kulturgut*. Universidad de Köln. Alemania. 1991.

OLIVARI, EUGENIA *Diverse metodologie d'intervento di distacco ottocentesco delle pitture murali: Giovanni Secco Suardo e lo strappo lombardo, Gaetano Bianchi e los stacco fiorentino, due casi applicativi a confronto*. Tesi di diploma della Scuola di Alta Formazione Opificio delle pietre Dure. Firenze. Noviembre 2009. Texto consultable en la Biblioteca del Opificio delle Pietre Dure con sede en Via degli Alfani. Firenze

PAOLUCCI A. *Il laboratorio del restauro a Firenze*, Istituto bancario San Paolo di Torino, 1986.

PAOLUCCI A. "L'applicazione dell'idrossido di Bario per il consolidamento delle pitture murali. Il metodo e la prassi". En Atti del Convegno *Il Restauro nelle opere d'arte*. Accademia Nazionale Virgiliana di Scienze Lettere e Arti.Mantova .1987. Publ.Paolini. pp. 29-32

PENONI, SARA. *Studio di alcune malte de iniezione per la riadesione degli intonaci nelle pitture murali*. Tesi di diploma della Scuola di Alta Formazione Opificio delle pietre Dure. Firenze. Noviembre 2000. Texto consultable en la Biblioteca del Opificio delle Pietre Dure con sede en Via degli Alfani. Firenze

PENONI S, LANFRANCHI M.R. "Osservazioni su alcune malte da iniezione per la riadesione degli intonaci nelle pitture murali" en actas del congreso *Sulle pitture murali . Riflessioni, Conoscenze, Interventi. Scienza e Beni Culturali XXI* di Bressanone julio 2005. Edizioni Arcadia Ricerche. 2005, pp.65-66

PIQUÈ F. "The Organic Materials in Wall Painting Project", in *Conservation Perspectives, the GCINewsletters*, vol.25, n.2, Fall 2010, pp. 12-14

PIZZIGONI G, GIOVANNONI S, PARRINI P.L. "Pulitura degli affreschi della Capella Brancacci" *Actas del congreso de estudios Il Cantiere della Conoscenza, il Cantiere del Restauro*, Bressanone 27-30 giugno. Italia. 1989, pp. 393-401

PIZZIGONI G., MASSA V., PASETTI G. "La Pulitura Desolfatante di Superfici Carbonatiche; Sviluppo di un Procedimento Innovativo", "Pulitura degli affreschi della Capella Brancacci" *Actas del congreso de estudios Il Cantiere della Conoscenza, il Cantiere del Restauro*, Bressanone 27-30 giugno. Italia. 1989, pp. 283-292

PIZZIGONI G, MASSA V., FALCONE E, "Pulitura di superfici lapidee e pittoriche mediante resine scambio-ioniche" en *Actas del Congreso de estudios La Pulitura delle superficie della Architettura*, Bressanone 3-6 luglio. Italia. 1995. Libreria Progetto Editore Padova. pp. 212-217

PLENDERLEITH H.J, MORA P, TORRACA G, DE GUICHEN G. *Conservation Problems in Egypt*. Unesco, Consultant Contract 33,591 Report, International Center for Conservation. 1970.

POCCIANI C, *Metodologie antiche e moderne di consolidamento degli strati di intonaco e del film pittorico costituenti un dipinto murale*, Tesi di Diploma – Scuola di Alta Formazione Opificio delle pietre dure e Laboratori di restauro, Firenze, 1984. Testo consultabile in las bibliotecas dell'Opificio delle Pietre Dure, con sede in la Fortezza y en Via degli Alfani. Firenze

PROCACCI U. "Restauri ai dipinti della Toscana" su *Bollettino d'Arte*, XXIX, 36, pp. 364-383. 1935.

PROCACCI U *Mostra di opere d'arte trasportate a Firenze durante la Guerra*, catalogo de la exposición, Firenze 1947.

PROCACCI U, *Mostra di affreschi staccati*, Firenze. 1957

PROCACCI U. *Fresco Crisis* en "The Connoisseur" CXXXVII, Noviembre, 1958, pp 154-158

PROIETTI, VALTER. "Il microconsolidamento delle superfici decorate del Padiglione rinascimentale di Villa Aldobrandi a Roma: Una riflessione sui materiali e le metodologie adottate" in *Il Consolidamento degli apparati architettonici e decorativi. Conoscenze, Orientamenti, Esperienze* en Atti del convegno di Studi *Scienza e Beni Culturali XXIII* di Bressanone 10-13 luglio 2007. Edizioni Arcadia Ricerche

RAY K., MATHERS F.C. "Effect of temperature and time of burning upon the properties of high-calcium lime" en *Industrial & Engineering Chemistry* n. 20. Ed. American Chemical Society. 1928, pp. 415-419

RODRIGUEZ-NAVARRO C., RUIZ-AGUDO E., ORTEGA-HUERTAS., HANSEN E, "Nanostructure and Irreversible Colloidal Behavior of Ca(OH)₂. : Implications in Cultural Heritage Conservation", n 21, *Langmuir* 2005, pp. 10948-10957

RODRIGUEZ-NAVARRO C, SUZUKI A, RUIZ-AGUDO E. "Alcohol dispersions of calcium hydroxide nanoparticles for stone conservation" *Langmuir* 2013, pp. 11457-70

ROSELL, J.R. "Algunas consideraciones sobre la cal y sus morteros". Includo en Il Jornadas FICAL: Barcelona, 2011. Bosch, M., Rosell Amigó, J. R., & Ramírez Casas, J. Eds. (2011)

RUFFO P., SCHONHAUT G. "Stucco forte veneziano con "Tecniche della Tradizione ": proprietà chimico-fisiche, degrado in ambiente lagunare e conservazione mediante nanofasi cristalline di $\text{Ca}(\text{OH})_2$. En Congresso Nazionale Scienza e Beni Culturali: *Lo Stucco. Cultura, Tecnologia, Conoscenza*. Bressanone 10-13 Luglio, XVII, 2001, pp.289-298

SALVATORE C., VICCINI I. *I materiali consolidanti della microstruttura e macrostruttura impiegati in Italia dal 1860 al 1990*. Tesi di diploma scuola Alta formazione Opificio delle Pietre Dure. Firenze-1990. Testo consultabile in las bibliotecas dell'Opificio delle Pietre Dure, con sede en la Fortezza y en Via degli Alfani. Firenze

SALVADORI B., DEI L. "Synthesis of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanoparticles from Diols". *Langmuir* vol.17 no.8. 2001, pp.2371-2374

SALVADORI, BARBARA. *Nanomateriali inorganici per il consolidamento di manufatti di interesse artistico - architettonico*. Università degli Studi di Firenze. Dottorato di Ricerca in Scienza per la Conservazione dei Beni Culturali. Biblioteca Nazionale di Firenze e Roma. Dicembre 2004.

SANDRI, TIZIANA. *La questione dei nitrati: problemi conservativi nei dipinti murali originati dalla presenza e cristallizzazione dei sali solubili, con particolare riferimento ai nitrati*, Tesi de diploma Scuola di Alta Formazione Opificio delle Pietre Dure, Firenze, 1990. Testo consultabile en las bibliotecas dell'Opificio delle Pietre Dure, con sede en la Fortezza y en Via degli Alfani. Firenze

SANPAOLESI P., "Due esami radiografici di dipinti", en Bollettino d'Arte, XXXI. 1937-38

SALVATORE, ANNALISA, Nanoparticelle di idrossido di stronzio per la desolfatazione e il consolidamento degli intonaci, tesis de licenciatura. tutor: Piero Baglioni; Cotutor: Rodorico Giorgi. 2009

SAYRE, E.V. "Investigation of Italian frescoes, their materials, deterioration, and treatment". *Application of Science in examination of works of art*. Museum of Fine Arts seminar. .1970, 176-181.

SAYRE E.V. "Direct deposition of barium sulfate from homogeneous solution within porous stone" en *IIC 1970 New York Conference on Conservation of Stone and Wooden Objects*. 1970, pp. 115-117

SCHNABEL L. "Evaluation of the barium hydroxide-urea consolidation method", en *Proceedings of 7th International congress on deterioration and conservation of stone* Lisbon-Portugal. 15-18 June 1992, pp.1063-1072

SIMEONI L *La basilica di San Zeno di Verona*.1909.p.38.

STAMBOLOV, T. "Conservation of stone. *Conference. Conservation of stone and wooden Objects.* ". N.Y 1970, pp.115-117

STAMBOLOV T., VAN ASPEREN DE BOER J. *The deterioration and Conservation of Porous Building Materials in Monuments. A Literature Review* Centro Internazionale per la Conservazione, Roma, 1972

TABASSO LAURENZI.M. "Intonaci per l'edilizia storica: il controllo di qualità delle materie prime e dei prodotti finiti" en *Intonaci, colori e coloriture nell'edilizia storica*,suplemento al Bollettino d'arte,n.35-36,Parte I,1986.

TAMASSIA.M *Firenze 1944-1945: danni di guerra*. Florencia 2007

TARASOV V. I. "New colloid silicate solutions for restauration and conservation of stone facades". Russian Journal of Applied Chemistry, Vol.74, No.12 .2001, pp.1985-1989

TIANO P., PARDINI. "Valutazione in situ dei trattamenti protettivi per il materiale lapideo. Proposta di una nuova semplice metodologia", en *Arkos Scienza e Restauro*,n.5, 2004, pp.30-36

TINTORI L. *Il legante orgánico nell'affresco. Espressione e vitalità da salvaguardare*, Lalli Editori.Poggibonsi 1995.

TORRACA G. "Dipinti Murali" cap.III en *Problemi di conservazione* en Atti della Comissione per lo Sviluppo Tecnologico della Conservazione dei Beni Culturali. Ufficio del Ministro per il Coordinamento della Ricerca Scientifica e Tecnologica a cura di Giovanni Urbani Ministero della Pubblica Istruzione. Istituto Centrale del Restauro. Editrici Compositori. Bologna 1974, pp.40-48

TWILLEY J. "The Relationship of Microstructure to treatment Variables in the Consolidation of Limestone with Barium Compounds en A.I.C." en *Preprints of papers presented at the Twelfth Annual Meeting* Los Angeles, California 15-20 May 1984, pp. 79-85

URZI, MARTINA. *L'esperienza di Dino Dini sul restauro delle pitture murali: Dallo strappo al consolidamento con il bario*. Tesi di Laurea in Diagnostica e Materiali per la Conservazione ed il Restauro.Università degli studi di Firenze. Junio 2014.

VASARI G. *Le Vite dei piu eccellenti pittori, scultori e architetti*, edición revisada por Milanese G,vol9. Firenze, 1906

VERMEHREN A. *Sulle possibilità stereo-stratoradiografiche di un nuovo tipo di apparecchio a raggi X in dotazione presso L'Istituto Centrale del Restauro di Roma*, 11-12. Roma 1952.

VETTORI, SIMONE. *Metodologie di Restauro delle Pitture Murali. Problemi di consolidamento inerenti la superficie pittorica. Aggiornamento sull'argomento*.Tesi di

diploma del corso di restauro di dipinti murali del Opificio delle Pietre Dure e Laboratori di Restauro. Firenze 1995. Consultable en la biblioteca del Opificio delle Pietre Dure.

VV.AA. *Agnolo Gaddi e la Cappella Maggiore di Santa Croce a Firenze. Studi in occasione del restauro.* Silvana Editoriale. 2014

VV.AA *Dizionario biografico dei soprintendenti storici dell'arte (1904-1974).* Direzione generale del patrimonio storico artistico ed etnoantropologico. Centro studi per la storia del lavoro e delle comunità territoriali. Bononia University Press. 2007.

VV.AA. *Le Pitture Murali.* Opificio delle Pietre Dure e Laboratorio di Restauro di Firenze. Centro Di. Firenze Settembre 1990.

VV.AA. *Le Pitture Murali. Il restauro e la materia* en Le Antologie di 'OPD'. No 4. Centro Di. Firenze 2007.

VV.AA. *Le Pitture Murali. Il restauro e la storia* en Le Antologie di 'OPD'. No 5. Centro Di. Firenze 2007

VVAA *Reversibility: Does it Exist?*. Actas del Congreso Internacional. n.135. British Museum, Eds Oddy A & Carroll S London 8-10 September 1999

VVAA *"Reversibilità? Concezione e interpretazioni nel restauro"*, Actas del Congreso 12-13 de abril 2002, Politecnico do Torino, UTET Periodici Ed. Torino

VV AA *"Reversibilità e nel Restauro. Riflessioni, esperienze, percorsi di ricerca"*. Actas del congreso 1-4 julio 2003, Bressanone. Volumen XIX Ciencia e Beni Culturali. Edizioni Arcadia Ricerche 2003

VV.AA. *La Humedad como patología frecuente en la edificación.* Editado por el Colegio Oficial de Aparejadores y Arquitectos técnicos de Madrid. Madrid. 1993.

WARNES A.R. *Building stones, their properties, decay, and preservation.* Book. Ernest Benn Limited, London. 1926, pag.269

WEIS R.N, SLAVID I., WHEELER G. "Development and assessment of a conversion treatment for calcareous stone", en *9th International congress on Deterioration and Conservation of Stone*, Venezia. Junio. 2000.

YUAN J., ZHOU S., YOU B., WU L., organic pigment particles coated with colloidal nano-silica particles via layer-by-layer assembly, *Chemistry of Material* n.17 2005, pp.3587-3594

ZALBIDEA MUÑOZ M.A. *Principales causas de alteración de las pinturas murales.* Editorial Universidad Politécnica de Valencia. Valencia 2007 [C.D soporte electrónico ref. editorial UPV 2007.2068]

ZANARDI B. "Abbiamo strappato per quarant'anni, adesso basta!" en *Il Giornale dell'Arte* en n.86, febrero. 1991, pág 55