



TESIS DE MASTER:

LIMPIEZA SUPERFICIAL DE PINTURA DE CABALLETE MEDIANTE SOLUCIONES ACUOSAS DE EDTA.

Tutor: Dr. José Manuel Barros García.

Alumna: Marina Rodríguez Serrano.

Master en Conservación y Restauración de Bienes Culturales 07 / 08



UNIVERSIDAD
POLITECNICA
DE VALENCIA

Agradecimientos

Agradezco a la Universidad Politécnica de Valencia y en concreto al Departamento de Conservación y Restauración de Bienes Culturales de la Facultad de Bellas Artes, la posibilidad de realizar esta Tesis de Master. Y en especial, agradezco la ayuda y el apoyo prestado por el Dr. José Manuel Barros García.

Por último, quiero agradecer y dedicar el trabajo presente a Álvaro, Ana y Patricia.

ÍNDICE

1	Introducción y objetivos	3
2	Los agentes quelantes	5
	2.1 Selección adecuada de un quelante	8
3	La molécula de EDTA	14
	3.1 Las sales de EDTA	18
4	Aplicaciones de EDTA sobre soportes murales y pétreos	20
5	Aplicaciones de EDTA en tratamientos sobre material arqueológico	25
6	Aplicaciones de EDTA en tratamientos sobre material vítreo	30
7	Aplicaciones de EDTA en tratamientos sobre material de archivo	34
8	El uso de EDTA en la limpieza de pintura de caballete	40
9	Aplicaciones prácticas de EDTA en la limpieza de pintura de caballete	52
10	Introducción a las pruebas de limpieza realizadas con soluciones acuosas de EDTA y sus sales	58
11	Pruebas de limpieza	60
	11.1 Pruebas de limpieza en la muestra P1	60
	11.2 Pruebas de limpieza en la muestra P2	80
	11.3 Pruebas de limpieza en la muestra P3	92
	11.4 Pruebas de limpieza en la muestra P4	103
12	Conclusiones	118
13	Bibliografía consultada	122

1 INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

El presente trabajo de tesis de master tiene por objetivo realizar un estudio acerca de la utilización de soluciones acuosas con el quelante EDTA en limpieza superficial de depósitos de suciedad sobre pintura de caballete.

Desde la década de los años 90 en el área de la limpieza sobre pintura de caballete se han publicado diversos estudios y artículos que tienen por objeto la limpieza superficial de capas pictóricas con agentes quelantes. En esta última década han surgido nuevos estudios acerca de éstos, para cubrir la necesidad de la aplicación de limpiezas más selectivas de suciedad superficial sobre pintura, mediante métodos acuosos de baja toxicidad. En particular, el agente quelante que ha suscitado los estudios más recientes ha sido el citrato de triamonio.

En ocasiones, el EDTA ha sido mencionado en este tipo de investigaciones conjuntamente con otros quelantes de una forma muy superficial, en estudios previos a limpiezas, descartándolo finalmente. En otras ocasiones, el EDTA se menciona en alguna limpieza de capas pictóricas, sin determinar los resultados de una forma analítica amplia. No obstante, la bibliografía existente acerca de la utilización de EDTA en la restauración de pintura de caballete es muy escasa. No existe ningún estudio presente que analice el efecto del agente quelante EDTA de una forma generalizada sobre estos depósitos de suciedad sobre diferentes capas pictóricas. Es por ello, que existe un vacío sobre la aplicación de este tipo de soluciones, que empiezan a conocerse en una práctica más real por los conservadores y restauradores, y por tanto se pone en evidencia la necesidad de profundizar sobre este agente quelante.

Con tal de realizar este estudio, el trabajo se divide en dos partes principales. En la primera parte se analizarán los agentes quelantes en general que han tenido aplicaciones en la restauración, desde una perspectiva química, y en concreto el funcionamiento del agente quelante EDTA. Una vez analizados los conceptos que rigen la quelación se hará una revisión de las aplicaciones del EDTA en diversos campos de la restauración. De esta forma, analizaremos las aplicaciones en la restauración de pintura mural y materiales pétreos de tipo calcáreo, por ejemplo con la conocida papeta AB57; las aplicaciones en el campo de la restauración arqueológica, en concreto la cerámica; las aplicaciones en material vítreo; y las aplicaciones en material de archivo, donde el EDTA se ha utilizado para baños blanqueantes y eliminación de

manchas de óxidos de hierro. Este apartado finalizará con una recopilación de los estudios y libros publicados acerca de las utilidades del EDTA para la eliminación de depósitos superficiales de suciedad en capas pictóricas. De esta forma, podremos entender de forma general el papel del agente EDTA en la restauración, así como los estudios precedentes acerca de él en la limpieza de pinturas.

En la segunda parte, una vez analizada la bibliografía existente en las utilidades del EDTA, se realizarán diversas pruebas de limpieza sobre los depósitos de suciedad de cuatro tipos de capas pictóricas. Estas capas pictóricas tienen diversos orígenes y presentan diversas características. Las pruebas de limpieza se realizarán mediante soluciones acuosas de EDTA, sal disódica de EDTA y sal tetrasódica de EDTA. Con éstas se analizarán los diversos efectos que las soluciones acuosas que pueden llegar a tener dependiendo de la variación de los diversos parámetros que pueden afectar a su efectividad. Los más importantes son la variación de pH; la variación de concentración; la variación de la tensión superficial de la solución; la variación de la viscosidad de la solución; y la variación del tipo de base.

La recopilación de estas pruebas en las diversas muestras, permitirá establecer una serie de conclusiones acerca de la efectividad de las soluciones acuosas con EDTA en la limpieza de depósitos superficiales en pinturas de caballete. Aunque las muestras no han sido analizadas posteriormente, este pequeño estudio supone una aproximación mucho más concreta sobre el EDTA en la restauración de pintura de caballete, y una aportación a los estudios sobre quelantes existentes hasta hoy.

2 LOS AGENTES QUELANTES

Un agente complejante es una molécula polar con centros electronegativos que puede enlazarse electrostáticamente a iones metálicos.¹ Además, estos agentes suelen tener un carácter hidrofílico (solubles en agua).

Los quelantes son agentes complejantes que generalmente tienen una estructura bi-, tri- o polidentada: en la misma molécula contienen dos, tres o más grupos funcionales que pueden coordinarse o enlazarse a un metal, incorporándolo en una estructura cíclica estable formando un complejo denominado QUELATO. Los demás grupos polares hacen que el quelato sea soluble en agua mediante puentes de hidrógeno.²

La interacción con el metal es posible debido a que el metal tiene orbitales no ocupados que son receptivos y por tanto pueden integrarse con átomos ricos de electrones donantes, dispuestos a ceder y enlazarse con electrones, como son el nitrógeno, oxígeno, azufre y fósforo. La molécula quelante que contiene estos átomos donantes capaces de coordinarse con el metal es llamada ligando. Los iones metálicos varían en el número de sitios de posible coordinación. Los factores más determinantes son: la valencia de átomo de metal, la carga del ión metálico y el número disponible de orbitales. Esto influye directamente a la hora de que se produzca la quelación. En la siguiente tabla podemos observar el número de coordinación de algunos metales.³

Metal	Número de coordinación
Sodio Na ⁻¹	4
Magnesio, Mg ⁺²	4 o 5
Calcio, Ca ⁺²	4 o 5
Hierro, Fe ⁺³	4 o 6
Hierro, Fe ⁺²	4 o 6
Cobre, Cu ⁺²	4 o 6
Cobre, Cu ⁺³	4 o 6

1 DOMÉNECH CARBÓ, M. T; YUSÁ MARCO, D. J. Aspectos físico químicos de la pintura mural y su limpieza. Valencia: Universidad Politécnica de Valencia, 2006.

2 WOLBERS, R. Cleaning painted surfaces. Aqueous methods. 1ª ed. London: Arquetype Publications Ltd., 2000.

3 BURGESS, H.D. The use of chelating agents in conservation treatments. *The Paper Conservator*. 15, pp.36-44, 1991.

El primer requisito que debe cumplir la molécula de un agente quelante es que debe tener dos grupos funcionales apropiados, que sean capaces de tener un átomo donador capaz de combinarse con un átomo de metal donando electrones. El centro de la molécula de metal con carga positiva, se combina con el centro negativo de la molécula del quelante. Estos centros que donan electrones pueden clasificarse en dos grupos,⁴ pudiendo estar presentes en el mismo quelante, como en el caso del EDTA. Estos son:

- Compuestos ácidos: el primer tipo son ácidos que pueden perder un protón creando una carga negativa. Este anión dará complejos con la carga positiva en el centro de la molécula del metal. El protón es dependiente del pH, si es particularmente ácido es un agente quelante efectivo.
- Compuestos básicos: El segundo tipo de grupos puede donar electrones y forman un complejo con un metal con carga positiva en el centro. En este caso, los centros negativos tienen disponibles electrones, y no es necesaria la presencia de un protón para la carga negativa. Estos grupos básicos son llamados grupos coordinados.

Un agente complejante mono dentado no se considera un quelante debido a que solo tiene un átomo donante susceptible de integrar un solo metal, y por tanto su estructura no podrá ciclarse: en este caso se habla de coordinación y no de quelación.⁵

Junto a la necesidad de poseer por lo menos dos grupos donantes, otro de los requisitos para la formación del quelato, es la presencia de un espacio en la molécula quelante entre los grupos funcionales, situado de tal manera que permita la formación de un anillo con el metal en el centro, quedando por tanto cerrado. El EDTA es uno de estos agentes quelantes con el metal en el centro cuando forma el quelato.⁶

4 BURGESS, H.D. Ibid.

5 BURGESS, H.D. Ibid.

6 BURGESS, H.D. Ibid.

Hay quelantes con estructuras más complejas con moléculas que son capaces de formar quelatos muy estables con el centro del ión del metal. Como consecuencia, estos agentes quelantes son usados con preferencia a otros menos estables, entre ellos se encuentra el EDTA, que tiene seis sitios que se pueden complejar con el metal.

El quelante puede formar complejos con el metal sea en ambiente acuoso o no. La formación de estos complejos puede ser generalizada como un tipo de proceso de equilibrio, sujeto a modificarse cuando cambia el ambiente químico entorno al complejo, o cuando cambia la cantidad o tipo de metal o quelante disponible a ligarse (enlazarse).

Los materiales quelantes también tienen otra propiedad general, la llamada cinética de la interacción ligando-metal.⁷ Para los quelantes bi- tri- o polidentados este proceso se da en pasos sucesivos. La formación de un enlace ligante-metal hace un poco más fácil la formación del segundo enlace, y después de un tercero y así sucesivamente.

Algunos de los quelantes utilizados para tratamientos de restauración vienen descritos en la tabla siguiente⁸:

Quelante	Fórmula	Naturaleza	Solubilidad	pH
EDTA	$C_{10}H_{16}N_2O_8$	Ácido tetra-prótico	Poco soluble en agua: 0.5 g/l.	pH 2-3
Acido cítrico	$C_6H_8O_7$	Ácido Tricarboxílico Idroxilato	Soluble en agua, alcohol y acetona	pH de 2.5
STPP	$Na_5P_3O_{10}$	Tripolifosfato de sodio	Muy soluble en agua: 20 g/100 ml de agua	Solución al 1% de 9-10
TEA	$C_6H_{15}NO_3$	Trietanolamina	Muy soluble en agua y disolventes polares	pH de una solución a 0.1M de 10.5

7 WOLBERS, R. Ibid.

8 CREMONESI, P. Ibid.

2. 1 SELECCIÓN ADECUADA DE UN AGENTE QUELANTE

Solubilidad del agente quelante

En primer lugar para escoger un determinado quelante debemos tener en cuenta la solubilidad de éste en el agua. Los quelantes suelen variar su solubilidad respecto a la variación del pH de la solución. Por ejemplo, el agente quelante EDTA este es menos soluble cuanto más ácido es el ambiente de la solución, en cambio, en medio básico, una solución estará saturada a mayor concentración de éste. En general, a mayor concentración de quelante más fácil será formar complejos con el metal.

Constante de formación o estabilidad del quelato

En segundo lugar debemos tener en cuenta la estabilidad del quelato. La efectividad de un agente quelante para formar complejos con un determinado metal está establecida a partir de la constante de estabilidad o de formación del complejo (K_f).

Estos valores están adjudicados experimentalmente a diferentes quelantes usando diversas técnicas en unas condiciones específicas (concentración, temperatura, presión, fuerza iónica standard, etc). Algunos de ellos se pueden encontrar en diversos libros.⁹ Entendiendo que la validez de estos valores está ligada a las condiciones específicas en las que fueron obtenidos, es posible realizar estimaciones de estas constantes de forma más aplicable y accesible.

En concreto, uno de los métodos utilizados para adjudicar valores son los datos de solubilidad. Midiendo la concentración molar del complejo metalo-quelante que se produce en una solución se adjudica una constante de estabilidad que dependerá del producto de solubilidad para un quelante y un metal específico. Por ejemplo, la constante de formación o estabilidad para el complejo EDTA + Cu^{+2} es de 18'7, mientras que la constante de formación para el complejo citrato + Cu^{+2} es de 6'1, aunque se trate del mismo metal.¹⁰

9 HARRIS, D.C. Análisis químico cuantitativo. Madrid: Reverté, 2006. LAITINEN, H.A; HARRIS, W.E. Análisis químico. Madrid: Reverté, 1982.

10 WOLBERS, R. Ibid.

Los valores de las constantes de formación o estabilidad se expresan logarítmicamente. El significado práctico de los valores de constantes de formación es que podemos preveer que metal formará un complejo con un determinado quelante con preferencia cuando hay más de un metal presente en un objeto. Un valor alto de $\text{Log } K_f$ indicará una fuerte tendencia a la formación de un quelato, mientras que uno bajo indicará una baja fuerza de formación del complejo.¹¹ Si ordenásemos los iones metálicos por tamaño del rango electrónico, podríamos establecer una relación inversamente proporcional a la dimensión del ión y el $\text{Log } K_f$.¹² La siguiente tabla¹³ muestra algunos de estos valores para varios quelantes con distintos metales.

Cación metálico	Log K_f				
	EDTA	HEDTA	Citrato	ACETATO	GLICINA
Al	16.11	-	7.0	-	-
Ba	7.78	5.54	2.98	0.41	0.77
Ca	11.0	8.43	4.68	0.6	1.38
Cd	16.4	13.3	3.98	1.5	4.74
Co (III)	16.31	14.4	4.8	1.5	5.23
Cr (III)	13.6	-	-	1.8	-
Cu (II)	18.7	17.4	6.1	2.16	8.6
Fe (II)	14.33	11.6	3.08	3.2	4.3
Hg (II)	21.8	20.1	-	-	10.3
Mg	8.64	5.78	3.29	0.8	3.44
Ni	18.56	17.0	5.11	1.12	6.18
Pb	18.3	15.5	6.5	2.52	5.47
Zn	16.4	14.5	4.7	1.5	5.52

El pH

Uno de los parámetros que influye directamente sobre la acción de los quelantes es el valor de pH en el que se encuentra la solución. En general, los quelantes son más eficaces en pH comprendidos entre 8 y 9 en la mayor parte de los casos. Para ver como influye el valor de pH en la acción de las soluciones acuosas con quelantes, repasemos el concepto de pH.

¹¹ CREMONESI, P. L'uso di tensioattivi e chelanti nella pulitura di opere policrome. 1ª ed. Padova: Il Prato, 2001.

¹² WOLBERS, R. Ibid.

¹³ WOLBERS, R. Ibid.

El pH es la unidad de medida de la acidez o de la basicidad de una solución acuosa. El pH mide la concentración de iones de hidrogeno (H^+) o de iones de hidróxido (OH^-) presentes en una solución acuosa. Su escala numérica (se trata de una escala logarítmica) va del 0 al 14. Para la medida del pH se pueden usar simples cartulinas indicadoras (Panreac), y con mayor precisión un "peachímetro". Si los iones H^+ y OH^- están presentes en la misma cantidad la solución es neutra, y el valor es de 7. Si predominan los H^+ la solución es ácida, y si predominan los OH^- la solución es básica. Solamente tenemos la medida del pH si estamos en un ambiente al menos parcialmente acuoso.¹⁴

Una solución que da lugar a un ácido en solución acuosa se disocia liberando iones de hidrogeno, mientras que para las bases tenemos dos posibles definiciones:

- Las bases inorgánicas, como los hidróxidos, son sustancias que se disocian en agua liberando iones hidróxidos.
- Las bases orgánicas que contienen aminas son sustancias susceptibles de aceptar un ión de hidrogeno.

La disociación de un ácido tiene como resultado su base conjugada, e igualmente, un ácido conjugado es el resultante de la ionización de una base.

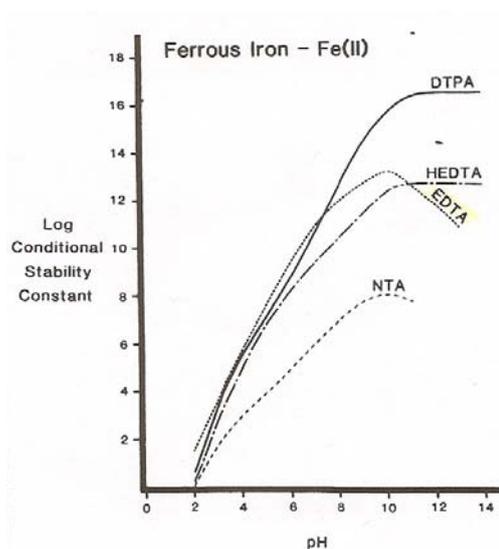
Como ya hemos dicho, los quelantes pueden actuar de diferente forma dependiendo del nivel de pH de la solución que se esté usando. La importancia del pH reside en la posible interacción de los H^+ o OH^- con el centro del metal, afectando a la constante de estabilidad del complejo. Por ejemplo, a un pH básico el hierro forma hidróxido de hierro que es mas insoluble y no se compleja tan fácilmente con el quelante EDTA.

Todos estos factores están recogidos en un valor numérico llamado constante de estabilidad condicional, que es la expresión que define la fuerza del quelante en función del pH. Algunos de estos datos se representan en la tabla siguiente, para el Fe II junto con algunos quelantes, entre ellos el EDTA.¹⁵ Los valores cambian drásticamente en función de las variaciones de

14 CREMONESI, P. Ibid.

15 BURGÉS, H. D. Ibid.

pH y del tipo de metal complejo. Los óxidos de hierro forman sus complejos más estables entorno a valores de pH comprendidos entre 8 y 11. El cobre con el EDTA forma sus complejos más estables entorno a un pH entre 4 y 8. Es importante recalcar que el EDTA puede formar complejos con no metales como el calcio y el magnesio.



La constante de estabilidad condicional es útil porque hace posible ejercer un control sobre los complejos que queremos que preferentemente se formen, simplemente variando el pH. Por ejemplo, a un pH ácido, el EDTA quela el ión de óxido de hierro muy bien, pero el magnesio muy pobremente. A un pH básico es al contrario. Mirando bien cual es la estabilidad máxima se puede localizar los rangos de pH donde las constantes de estabilidad de formación del complejo serán más altas. Por ejemplo, el cobre con EDTA es más estable a un pH más básico, entre 4 y 8. No siempre se tiene que usar un agente quelante al pH que indica la mayor estabilidad del complejo con un metal específico, ello dependerá de otros factores que más adelante analizaremos.

La concentración iónica

Otro de los parámetros que causan una influencia en la acción de las soluciones es la concentración de iones presentes en ésta.¹⁶ La concentración de iones en una solución, cambia su pH (es decir, la concentración de iones de hidrógeno). Una elevada concentración iónica en la solución puede presentar riesgos para la superficie. Cuando se aplica una solución sobre una superficie con moderada humedad sucede lo siguiente:

¹⁶ CREMONESI, P. Ibid.

Los iones presentes en la solución aplicada tienden a migrar de la solución de mayor concentración a la menos concentrada. Esto quiere decir que los iones tienen tendencia a dispersarse de la solución (de mayor concentración) al interior de la superficie sobre la que la aplicamos (de menor concentración).¹⁷ A este fenómeno se le denomina ósmosis.

La presión osmótica¹⁸ es una de las principales características que se deben tener en cuenta en las relaciones de los líquidos. Una membrana semipermeable determina un comportamiento que contiene soluciones de distinta concentración, creando una barrera de control de solutos.

Cuando una solución se pone en contacto con el solvente a través de una membrana semipermeable, que deja pasar a las moléculas de solvente pero no las de soluto, las moléculas de solvente, que están en mayor concentración en el disolvente puro, difunden hacia la solución, donde su concentración es más pequeña. Se puede llegar a una situación de equilibrio contrarrestando esa tendencia mediante la aplicación de una cierta fuerza sobre la disolución, aumentando la presión (aplicación de fuerza en una determinada área, lo que se conoce como presión osmótica de la solución y representada con la letra griega Π). Esta viene dada en osmoles. Para calcular la osmolaridad de una solución se debe multiplicar el peso molecular de ésta por la cantidad de elementos en los que la misma se disocia.

Si consideramos una capa pictórica como una membrana semipermeable, los iones de ésta deben permanecer en equilibrio osmótico con la solución que aplicamos. Esta presión es tanto mayor cuanto más elevada sea la diferencia de concentración entre las dos zonas (la solución y la superficie). Si la concentración de iones (y por tanto la presión osmótica) es demasiado alta existe el riesgo de disgregar la superficie.¹⁹

17 CREMONESI, P. Ibid.

18 LAITINEN, H.A; HARRIS, W.E. Análisis químico. Madrid: Reverté, 1982.

19 CREMONESI, P. Ibid.

Otro de los usos de los quelantes es la combinación de éstos con espesantes y detergentes de tipo aniónico. La presencia de iones de calcio y magnesio hace que con los tensoactivos aniónicos se formen sales insolubles. En esta circunstancia, la presencia de un quelante que secuestra estos iones asegura la correcta acción del detergente.²²

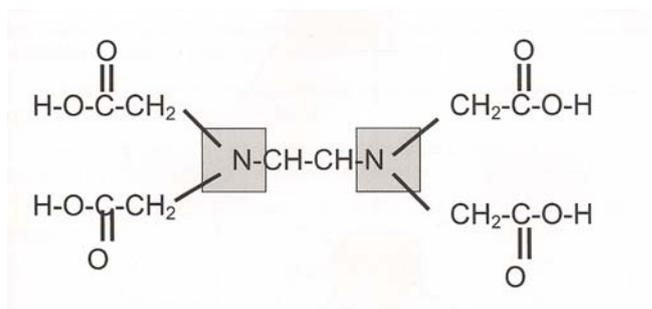
En los sucesivos apartados profundizaremos en la naturaleza del agente quelante EDTA y analizaremos las distintas utilizaciones que se han llevado a cabo en las diversas áreas de la conservación y restauración, finalizando en la utilización de éste en la limpieza de superficies pictóricas.

²² CREMONESI, P. Ibid.

3 LA MOLÉCULA DE EDTA

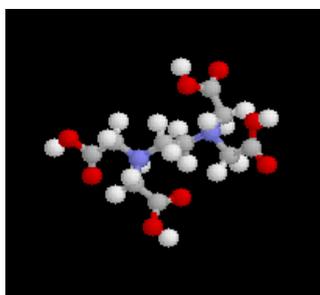
El ácido etilendiaminetetraacético o EDTA es un ácido poliprótico. Éste fue introducido como agente quelante en aplicaciones industriales por Schwarzenbach y sus colaboradores en 1945, quienes pusieron de manifiesto el potencial analítico de este agente debido a su capacidad para coordinarse con diversos iones metálicos, formando complejos muy estables con todos los cationes de carga superior a 1+, incluidos los de los metales alcalinotérreos como el Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} .¹

La fórmula del EDTA es $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$ y se representa de la forma siguiente:

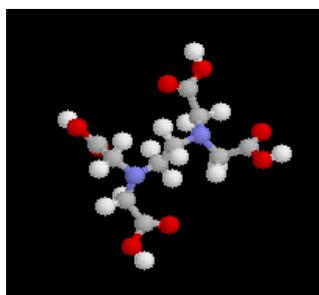


Este agente quelante puede formar cinco ciclos de quelato de cinco miembros con un solo ión metálico por coordinación mediante los electrones de los cuatro grupos carboxilato y de los dos átomos de nitrógeno. Es decir, tiene seis lugares de posible coordinación con un ión metálico.

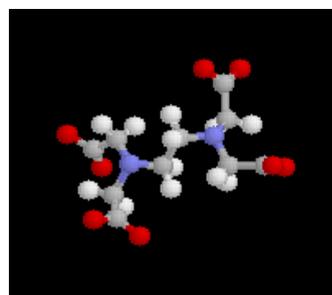
La disposición espacial de la estructura de la molécula de EDTA varía según el pH del medio en el que se encuentre, lo cual también afectará a la formación del quelato.



Estructura de la molécula en condiciones ácidas.



Estructura de la molécula en condiciones neutras.



Estructura de la molécula en condiciones básicas.

¹ AGUILAR SANJUÁN, M. Introducción a los equilibrios iónicos. 1ª ed. Madrid: Reverté, 1999.

La efectividad de un agente quelante para formar complejos con un determinado metal está establecida a partir de la constante de estabilidad o de formación del complejo. La tabla siguiente² muestra las constantes de formación para diversos iones metálicos con el quelante EDTA.

Constantes de formación de complejos metal-EDTA					
ión	Log K _f	ión	Log K _f	ión	Log K _f
Li ⁺	2.79	Mn ³⁺	25.3	Ce ³⁺	15.98
Na ⁺	1.66	Fe ³⁺	25.1	Pr ³⁺	16.40
K ⁺	0.8	Co ³⁺	41.4	Nd ³⁺	16.61
Be ²⁺	9.2	Zn ⁴⁺	29.5	Pm ³⁺	17.0
Mg ²⁺	8.79	Hf ⁴⁺	29.5	Sm ³⁺	17.14
Ca ²⁺	10.69	VO ²⁺	18.8	Eu ³⁺	17.35
Sr ²⁺	8.73	VO ²⁺	15.55	Gd ³⁺	17.37
Ba ²⁺	7.86	Ag ⁺	7.32	Tb ³⁺	17.93
Ra ²⁺	7.1	Ti ⁺	6.54	Dy ³⁺	18.30
Se ³⁺	23.1	Pd ²⁺	18.5	Ho ³⁺	18.62
Y ³⁺	18.09	Zn ²⁺	16.50	Er ³⁺	18.85
La ³⁺	15.50	Cd ²⁺	16.46	Tm ³⁺	19.32
V ²⁺	12.7	Hg ²⁺	21.7	Yb ³⁺	19.51
Cr ²⁺	13.6	Sn ²⁺	18.3	Lu ³⁺	19.83
Mn ²⁺	13.87	Pb ²⁺	18.04	Am ³⁺	17.8
Fe ²⁺	14.32	Al ³⁺	16.3	Cm ³⁺	18.1
Co ²⁺	16.31	Ga ³⁺	20.3	Bk ³⁺	18.5
Ni ²⁺	18.62	In ³⁺	25.0	Cf ³⁺	18.7
Cu ²⁺	18.80	Tl ³⁺	37.8	Th ⁴⁺	23.2
Ti ³⁺	21.3	Bi ³⁺	27.8	U ⁴⁺	25.8
V ³⁺	26.0	Cr ³⁺	23.4	Np ⁴⁺	24.6

2 MARTELL, A. E; SMITH, R. M. Critical Stability Constants. Vol.1. Nueva York: Plenum Press, 1974. pp. 204-211

La tabla muestra que las constantes de formación de la mayoría de los complejos con EDTA son grandes, y tienden a ser mayores para cationes con carga positiva mayor. Cuanto más pequeño es el ión metálico más fácilmente y más tenazmente se enlaza a la molécula del EDTA, y por tanto más elevado podrá ser el valor de $\text{Log } K_f$. Con un ión metálico como el Ca II, a causa de sus grandes dimensiones, el EDTA se coordina mediante todos sus puntos posibles, dando lugar a enlaces menos fuertes respecto a iones más pequeños, como el Ni II, y por tanto con un $\text{Log } K_f$ menor.³

Gracias a las constantes de formación podemos preveer que metal formará un complejo con un determinado quelante con preferencia cuando hay más de un metal presente en un objeto. Así, en presencia del EDTA, con los iones de Fe^{3+} ($\text{Log } K_f$: 25.1) y el ión de Ca^{2+} ($\text{Log } K_f$: 10.69) el ión de Fe^{3+} será preferentemente secuestrado en vista de la enorme diferencia del valor de la constante, (un ión de Ca^{2+} será secuestrado por la molécula de EDTA por cada mil millones de iones de Fe^{3+}).⁴

La estructura de los complejos formados varía según la naturaleza del átomo metálico. En muchos complejos el EDTA rodea completamente al ión metálico a través de seis enlaces de coordinación. En un modelo de un complejo metal-EDTA hexacoordinado, uniformemente distribuido en el espacio, existe una considerable tensión en los anillos del quelato. Esta tensión se reduce cuando los enlaces a través de oxígeno se acercan a los de los átomos de nitrógeno. Esta distorsión posibilita una séptima posición de coordinación, que puede ser ocupada por una molécula de agua. En algunos complejos como el $\text{Ca(EDTA)(H}_2\text{O)}_2$, el ión metálico es tan grande que acomoda ocho átomos del ligando.⁵

3 WOLBERS, R. Cleaning painted surfaces. Aqueous methods. 1ª ed. London: Arquetype Publications Ltd., 2000.

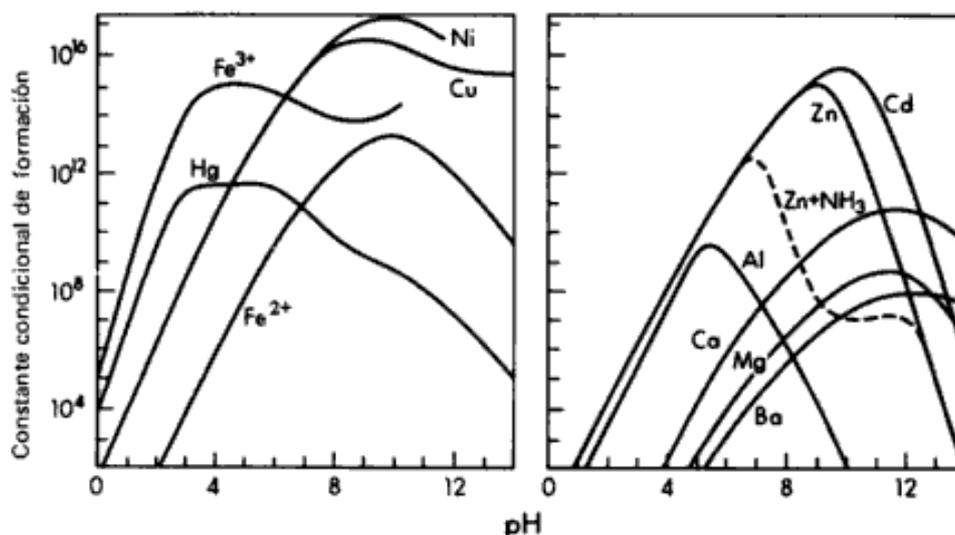
4 CREMONESI, P. L'uso di tensioattivi e chelanti nella pulitura di opere policrome. 1ª ed. Padova: Il Prato, 2001.

5 HARRIS, D.C. Análisis químico cuantitativo. Madrid: Reverté, 2006.

Estas diversas formas estructurales pueden presentarse para un mismo complejo EDTA-metal en una solución. Por ejemplo, los complejos Ni-EDTA muestran que a un pH bajo el complejo existe en solución como $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})\text{HEDTA}^-$ con un grupo carboxilato protonado. A pH 6 o superior, alrededor del 75% del complejo EDTA-níquel es hexacoordinado y el 25% pentacoordinado, con un grupo carboxilato no enlazado.⁶

Algunos iones que forman complejos heptacoordinados con EDTA son el Fe^{2+} , Mg^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} , Ru^{3+} , Cr^{3+} , Co^{3+} , V^{3+} , Ti^{3+} , In^{3+} , Sn^{4+} , Os^{4+} y Ti^{4+} . Los iones Ca^{2+} , Er^{3+} , Yb^{3+} y Zn^{4+} forman complejos octacoordinados.⁷

Es importante recordar que la complejación de un metal se produce a un pH óptimo. Como hemos visto en el apartado de los agentes quelantes existen las constantes de formación condicionales, que es la expresión que define la fuerza del quelante en función del pH. Algunos de estos datos se representan en la tabla siguiente,⁸ para cada metal junto con el quelante EDTA.



6 LAITINEN, H.A; HARRIS, W.E. Análisis químico. Madrid: Reverté, 1982.

7 HARRIS, D.C. Ibid.

8 LAITINEN, H.A; HARRIS, W.E. Ibid.

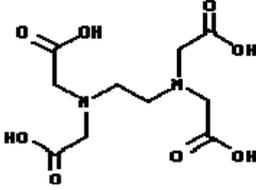
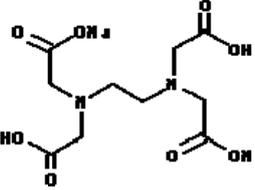
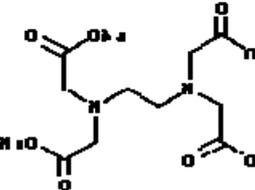
Gracias a la constante de estabilidad condicional podemos saber que complejos EDTA-metal se formarán preferentemente a un pH determinado. De esta forma, simplemente variando el pH obtendremos la formación de un complejo con un metal u otro. En el caso de EDTA el pH óptimo para la complejación de ión Ca^{2+} es a un valor entorno al 10, mientras que para el ión de Fe^{3+} , es entorno al valor de 4.

3.1 LAS SALES DE EDTA

Dos de los derivados del EDTA más utilizados en tratamientos de restauración responden a la sal disódica de EDTA y a la sal tetrasódica de EDTA. Las sales se forman a partir de la reacción del ácido EDTA y una base. Estos dos compuestos responden al número de Na integrados en los grupos carboxilato. De esta forma la sal disódica de EDTA contendrá Na en dos de los grupos carboxilato, mientras que la sal tetrasódica contendrá Na en los cuatro grupos carboxilato. Las disoluciones acuosas de las sales pueden presentar un comportamiento ácido o básico debido a que los iones procedentes de su disociación pueden reaccionar con el agua intercambiando protones (reacciones de hidrólisis). Como consecuencia de estas reacciones, las disoluciones acuosas de las sales presentan diferentes propiedades ácido-base.⁹ En el caso de la sal disódica de EDTA en disolución presenta propiedades ácidas, mientras que la sal tetrasódica presenta propiedades básicas. Para aproximarnos a las diferencias que existen entre el EDTA y sus sales di y tetra sódicas la tabla de la tabla siguiente¹⁰ resume algunas de sus propiedades facilitadas por Panreac.

9 DOMÉNECH CARBÓ, M. T; YUSÁ MARCO, D. J. Aspectos físico químicos de la pintura mural y su limpieza. Valencia: Universidad Politécnica de Valencia, 2006.

10 PANREAC QUÍMICA S.A.U. Disponible en: <http://www.panreac.com/>

Compuesto	EDTA	SAL DISÓDICA DE EDTA	SAL TETRASÓDICA DE EDTA
Fórmula	$C_{10}H_{16}N_2O_8$	$C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8 \cdot 2H_2O$	$C_{10}H_{12}N_2Na_4O_8 \cdot 4H_2O$
			
Solubilidad en agua a 20°C	0,5 g/l	100 g/l	1030 g/l
Presentación	Polvo cristalino blanco	Polvo cristalino blanco	Polvo cristalino blanco
Punto de fusión	220 °C	248 °C	-
Olor	inodoro	inodoro	inodoro
pH	pH 2,8(10g/l)	pH 4-5(50 g/l)	-
Símbolo			
Indicaciones de peligrosidad	R: 36 S: 26	R: 22	R: 22-41 S: 26-39-46

4 APLICACIONES DE EDTA SOBRE SOPORTES MURALES Y PÉTREOS

Para soportes murales y de piedra, el uso de los quelantes (principalmente el del EDTA) se ha aplicado comúnmente, sobretodo para la remoción de la pátina que contiene iones de calcio en forma de óxido (principalmente el que constituye el óxido de calcio) o la capa resultante de la carbonatación de la superficie de cal (pátina de carbonato de calcio).

Como en todos los casos, existe el riesgo de que el quelante EDTA forme complejos con los iones del material original, en este caso con el carbonato de calcio en el caso del intonaco de cal, y calcita en el caso de material pétreo. El fenómeno de la quelación también puede darse con los pigmentos constituyentes de la policromía, (en cuanto a que la mayoría de los pigmentos contienen iones metálicos, como el cobalto, el hierro, el mercurio, el cobre, el plomo, el cadmio y el aluminio) que pueden ser complejados y solubilizados por un quelante en unas determinadas condiciones de pH. Normalmente, las soluciones acuosas con EDTA se han aplicado sobre este tipo de soportes en ambiente alcalino, debido a que las constantes de formación condicionales para los iones que se quieren eliminar apuntan a pH básicos.¹

Uno de los estudios que ha tendido una mayor importancia en este campo de la restauración, es el de Stambolov,² donde se aplican disoluciones de EDTA para eliminación de manchas de óxidos de hierro sobre mármol. Stambolov establece cinco pautas básicas sobre la utilización de EDTA para estos fines, que han sido aprovechadas en el área de la restauración de pintura mural y material pétreo calcáreo, así como en otras. Estas cinco pautas son:

- Desengrasar las áreas previamente.
- Las soluciones calientes incrementan la rapidez de la reacción.
- La repetición prolongada de los baños es más efectiva que un único baño con una elevada concentración.
- El contacto con el metal y la solución quelante es mejor y la duración de la acción en los metales es mas larga si después de aplicar una solución a la concreción a remover ésta es mezclada con un empaco absorbente.
- Se debe aclarar con agua destilada antes y después del tratamiento.

1 CREMONESI, P. L'uso di tensioattivi e chelanti nella pulitura di opere policrome. Padova: Il Prato, 2001.

2 STAMBOLOV, T. Notes on the removal of iron stains from calcareous stone. *Studies in Conservation*. 13, (2): 45-47, 1968.

Para la eliminación de manchas de hierro Ashurst recomienda una solución en 1000ml de agua destilada con un 10% de ácido oxálico y un 2% de EDTA. ³

Para la aplicación de sal tetrasódica de EDTA sobre superficies calcáreas para la eliminación de óxidos de calcio y carbonato de calcio estas pautas también son aplicables, añadiendo algunas consideraciones.⁴

- pH superior a 7 Por debajo de un cierto pH el complejo metalo/EDTA no se forma del todo. El pH óptimo para la formación del complejo es de 10. una solución del 6% de sal tetrasódica de EDTA tiene un pH 10.
- La presencia de sales en el agua disminuye la fuerza iónica y por tanto la estabilidad del complejo.
- La acción del EDTA tetrasódico debe darse en medio alcalino donde prevalece la forma aniónica disociada, que favorece la formación del complejo.

Al igual que Stambolov, este estudio afirma que las variaciones de temperatura influyen notablemente en la reacción química: a muy baja temperatura se ralentiza, a muy alta se acelera, modificando otros factores importantes como la evaporación y consecuentemente la concentración del agente complejante.

Las soluciones quelantes pueden aplicarse directamente o pulverizadas⁵, pero sin duda generalmente se aplican mezcladas a sustancias que las gelifican. Los soportes inertes (pastas) son sustancias derivadas de la celulosa (metilcelulosa, carboximetilcelulosa) o arcillas con fuerte poder absorbente (sepiolitas, atapulgitas). La función de estos soportes es importante, ya que se adhieren a las superficies verticales, lo que permite una acción prolongada de la solución acuosa; controlan la penetración de la disolución desde la superficie; ejercen un efecto

³ ASHURST, N. *Cleaning historic buildings*. Vol. 1. 1ª ed. London: Donhead Publishing Ltd., 1994.

⁴ TORENO, G; RIZZI, M. Studio dell'azione dell'EDTA tetrasodico sui composti di calcio, rame e ferro presenti nei materiali cartacei. *OPD Restauro*. 16, 2004.

⁵ RIZZO, M; APPOLONI, C. R; PARREIRA, P. S. Procedimento de restauro para remoção de sais insolúveis sobre pinturas murais na Igreja da Parroquia Imaculada Conceição (Sao Paulo, SP). Laboratório de Conservação e Restauração de Bens Culturais Ltda. Universidade Estadual de Londrina

disgregador sobre la suciedad atacada por la solución debido a su naturaleza tixotrópica; y permiten extraer la suciedad a medida que se va secando, ya que las soluciones tienden a volver hacia el exterior.⁶

Una de las preparaciones más utilizadas en este campo mediante un soporte inerte es la papeta AB57,⁷ formulada por el Instituto Centrale per il Restauro de Roma para la limpieza de superficies murales y pétreas. La micela tiene la siguiente composición:

1000 ml de agua destilada, 30 g de Amonio Hidrogenocarbonatado (bicarbonato), 50 g de hidróxido de sodio, 10 g de cloruro de benzilo al 10%, 25g de sal disódica de EDTA, sustituibles por 25g de Idranal; 60 g de carboximetilcelulosa (NaCMC).

En principio, el uso de esta fórmula con adición de EDTA disódica estaba enfocado a casos de uso localizado, donde había presencia de carbonato y óxido, como costras negras. Hoy en día se ha generalizado la adición de este componente, ya que acelera la acción de la papeta.⁸ Esta mezcla presenta un pH algo básico, cercano a 7.5. Para limpiezas en superficies pétreas se recomienda no sobrepasar un pH de 8, por lo que no deben añadirse cantidades mayores de sales de amonio y sodio.⁹ Para la limpieza de pinturas murales, el pH óptimo es de alrededor de 10.¹⁰

A partir de esta fórmula se han realizado diversas modificaciones de ésta, como la que propone García Gasco.¹¹

1000 ml de agua destilada, de 50g a 100g de sal disódica de EDTA, 30 g de bicarbonato de sodio, 50g-60g de carboximetilcelulosa.

6 GARCÍA GASCO, A. Tema 15: La limpieza de superficies degradadas. Universidad de Granada. Disponible en: <http://www.ugr.es/~agcasco/personal/restauracion/teoria/TEMA15.htm>

7 MORA, P y L; PHILIPPOT, P. La conservación de las pinturas murales. 1ª ed. London: Butterworths, 1984.

8 CREMONESI, P. Ibid.

9 GARCÍA GASCO, A. Ibid.

10 UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DELLA TUSCIA. Facultad de conservación de bienes culturales. . Sin título. Disponible en: <http://www.unitus.it/beni/amministra/privato/460b6e8b7ea16/1196723494.doc>

11 GARCÍA GASCO, A. Ibid.

El efecto del bicarbonato es facilitar el desprendimiento de la costra. No obstante, recomiendan evitar su uso en la medida de lo posible para impedir la infiltración de sales solubles en las rocas. Las sales del EDTA forman complejos con el Ca de la costra (presente en forma yeso o calcita), haciéndolo soluble. A medida que su proporción se incrementa en la papeta, la agresividad de la solución es mayor. Se pueden añadir jabones líquidos neutros (5-10 dl/litro) para rebajar la tensión superficial de la papeta, sobre todo si en la costra hay sustancias grasas como hidrocarburos alifáticos, y sustancias que los disuelvan como el hidróxido de amonio y trietanolamina.

El tiempo de contacto de este tipo de soluciones con la superficie sucia es variable, dependiendo del grado de suciedad, y suele oscilar entre 1 y 5 horas. A medida que la densidad y grosor de la papeta es mayor se incrementa la acción de ésta, a la vez que se reduce el tiempo de acción. La aplicación puede repetirse varias veces, en algunas ocasiones se recomienda rebajar la concentración de los diferentes compuestos ya que la solución puede atacar a las superficies carbonatadas.

Otro tipo de papeta utilizada para la remoción de sales insolubles en pinturas murales que ha resultado efectiva para la remoción de sales que han formado depósitos blancos insolubles, (procedentes del mortero de la pintura mural) es la siguiente:¹²

Primero se disuelve el EDTA bisódico (1-5%) en un litro de agua destilada. Se salifica el ácido con la adición de una base (Trietanolamina o hidróxido de amonio) para llegar a un valor de pH entre 8 y 9. A continuación se le puede añadir una pequeña cantidad de tensoactivo no iónico como el Tween 20 (0.5 -1%) para mejorar la humectación de la superficie. Por último, se puede gelificar la solución con Klucel G (40 -50g) o Carbopol 940 (30g).

Para la remoción de sales insolubles, Ashurst¹³ propone aplicar una solución de 1000ml de agua destilada, 570 ml de amoniaco, 70 ml de clorhidrio de amonio y 37g de EDTA. La solución se engrosa con atapulgita.

12 UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DELLA TUSCIA Ibid.

13 ASHURST, N. *Cleaning historic buildings*. Vol. 1. 1ª ed. London: Donhead Publishing Ltd., 1994.

Después de la aplicación de las soluciones gelificadas con contenido de EDTA, todos los autores recalcan que debe aclararse la superficie y retirar los restos de pasta, ya que éstos contienen sales y además pueden endurecerse. En casos de superficies muy porosas, donde existen fuertes problemas para el retirado de la pasta, ésta puede aplicarse sobre hojas de papel absorbente que se adhieren directamente sobre la superficie, aunque el poder limpiador de la solución se reduce. El aclarado también se puede hacer mediante empacos de agua destilada.¹⁴

Para la limpieza de capas de caseína o repintes aplicados con el aglutinante de caseinato de calcio, el quelante EDTA también se ha mostrado eficaz. Una de estas recetas es la siguiente:¹⁵ 2g de EDTA, 100 ml H₂O, 10 ml de TEA, 3 g Carbopol, 5 ml DMS O, 5 ml de alcohol bencílico.

El EDTA se ha utilizado conjuntamente con ciertas proteínas para la eliminación de caseinato de calcio, ya que por sí solas no son capaces de eliminarlo.¹⁶ El EDTA y sus sales tienen la capacidad de quelar, es decir ligar y solubilizar, iones metálicos bi y trivalentes. En el caso de la caseína, cuando es utilizada como aglutinante de pigmentos en combinación con lechada de cal, forma el caseinato calcio, sobre el que el EDTA y sus sales pueden complejar los iones de calcio, y por tanto se produce un proceso de disgregación del estrato. De esta forma la proteína añadida puede ejercer su acción sobre la caseína.

La adición de EDTA a una enzima proteica no puede ser generalizada, ya que la solubilidad del EDTA en medio acuoso es solo apreciable en medio alcalino, cuando se salifica el ácido. En ambiente básico, en cambio, no tiene un pH adecuado y compatible con todas las enzimas proteicas. Un gran número de proteínas de origen microbiano, solo pueden operar en un medio cercano al neutro, clasificadas como "Proteínas Neutras Sensibles a los quelantes": Para este tipo de proteínas la actividad catalítica está estrechamente relacionada con la presencia, en el interior de la encima, de iones de Zinc, que pueden ser quelados por el EDTA, y como consecuencia la actividad catalítica se pierde.

14 CREMONESI, P. Ibid.

15 LALLI, C. Asignatura "La química en la restauración". Master en conservación y restauración de bienes culturales, Valencia, 2008.

16 CREMONESI, P. L'uso degli enzimi nella pulitura di opere policrome. Ed. Il Prato, Padova, 1999.

APLICACIONES DE EDTA EN TRATAMIENTOS SOBRE MATERIAL ARQUEOLÓGICO

Los agentes secuestrantes han sido ampliamente utilizados en conservación y restauración de cerámica. Las sales del EDTA y, en concreto la tetrasódica, han sido empleadas fundamentalmente para eliminar costras de carbonatos de cerámica arqueológica procedente de medio marino y la sal disódica para la eliminación de manchas de tipo ferroso, constituyendo así una buena alternativa a la utilización de ácidos. El EDTA es susceptible de enlazarse con diversos iones para formar complejos solubles que pueden ser eliminados en solución. Existe el riesgo de que el material que forma la cerámica y que está debajo de la concreción pueda ser también atacado, y los iones de metal incorporados en el cuerpo, vidriado o decoración sean también eliminados. Por ello debe utilizarse con precaución y en concentraciones bajas, escogiendo el pH que se ajuste más al pH de mayor constante de formación del quelato con el ión que queramos eliminar.¹ Este agente quelante suele ser utilizado en empacos de pasta celulósica o en solución por inmersión, combinándose en ocasiones con otros materiales.

Eliminación de concreciones calcáreas y sales insolubles.

Cuando usamos EDTA el pH puede variar dependiendo de la sal que escojamos, sin añadir otros materiales para ajustarlo. Un 5% de EDTA tetrasódico en agua destilada da un pH de 11,5 y es utilizado para concreciones calcáreas en cerámicas y porcelanas que contienen hierro en la decoración. A este valor de pH el ión de calcio es quelado con facilidad (cuya constante mayor de estabilización se produce a un pH de 13), mientras que el ión de hierro que contiene la pasta cerámica no corre peligro de ser quelado (cuya constante de estabilización para la formación del quelato se produce a un pH de 4).² La reacción se puede producir rápidamente si la solución es muy ácida por lo que debe utilizarse con ciertas precauciones que más adelante se enumerarán.

1 WESTERHUIS, S. Chelating agents for the removal iron stains from ceramics. *Conservation News*. 68: 28-31, 2005.

2 BUYS, S; OAKLEY, V. *Conservation and Restoration of ceramics*. London: Butterworth Heinemann, 1993.

Soluciones de EDTA tetrasódica al 5% o 10%³ han dado buenos resultados sobre las concreciones en piezas cerámicas extraídas del mar. También se ha recomendado su utilización sobre cerámica vidriada de procedencia subacuática antes que cualquier ácido, ya que pese a ser un tratamiento químico-básico mucho más lento, indudablemente se controla mejor.⁴ Para la remoción de sales insolubles y manchas de cerámicas de procedencia subacuática Hamilton⁵ propone varios pasos, en los que también incluye una solución del 5% de EDTA bisódica para la remoción de manchas de tipo ferroso y 5% de EDTA tetrasódico para concreciones calcáreas.

Gibson⁶ considera que la combinación de una temperatura aproximada de 77 °C y la adición de un 5% de hidróxido de sodio acelera la remoción de depósitos calcáreos en cerámica. Se tienen que tomar precauciones con cerámicas de barniz negro cuando se usa hidróxido de sodio, en objetos con superficies deterioradas, decoraciones vidriadas o con antiguas restauraciones.⁷ Partiendo de las concentraciones de Gibson, Fernández Ibáñez⁸ conforma una solución compuesta por un 2-4% de sal tetrasódica de EDTA en lugar de Verseno, 5% de Hidróxido de sodio y una pequeña cantidad (sin especificar) de tensoactivo neutro (Teepol en lugar de Trietanolamina). La misión de este último es reducir la tensión superficial del agua en la superficie de los objetos para que la solución de limpieza penetre mejor y más en profundidad. Según el autor, esta solución adquiere un pH 14.

3 JOVER ARMENGOL; ZAMBRANO VALDIVIA citados en FERNÁNDEZ IBÁÑEZ, C. Las sales y su incidencia en la conservación de la cerámica arqueológica. Desconcreccionado, disolución de sales insolubles. p-.319.

4 PEARSON, C. Conservation of marine archaeological objects. London: Butterworth, 1987.

5 HAMILTON, D.L., Methods of archaeological material from underwater sites. [En línea] [Fecha de consulta: 07/2008] Disponible en: <http://nautarch.tamu.edu/class/anth605/File0.htm>

6 GIBSON, B.M. Methods of removing white and black deposits from ancient pottery. *Studies in conservation*. 16, (1): 18-23, 1971.

7 BUYS, S; OAKLEY, V. Conservation and Restoration of ceramics. London: Butterworth Heinemann, 1993. p.91

8 FERNÁNDEZ IBÁÑEZ, C. "Solución de tipo químico con carácter básico para la limpieza de cerámica arqueológica: primeros resultados". II Congreso del Grupo Español del IIC, (Barcelona: Noviembre 2004) Investigación en conservación y restauración.

Antes de sumergir la cerámica en la solución, se recomienda lavarla con agua, detergente neutro y si es posible mediante ultrasonidos. Si el recipiente o fragmento a tratar tiene pintura, debe cubrirse los motivos pintados mediante una película de Paraloid-B72 al 5-8% en disolventes como tolueno o acetona. Los tiempos de limpieza varían en función de la composición de la materia a disgregar y el grado de adherencia de ésta a la superficie de la cerámica. Según Fernández Ibáñez pueden emplearse tiempos que varían de 1 a 5 horas, y se recomiendan controles cada 15 minutos. Una vez ha finalizado el tiempo de inmersión en la solución, el mismo autor propone una neutralización mucho más exhaustiva de la pieza cerámica, mediante su cepillado y varios baños de agua destilada a un pH levemente ácido, cambiándolos cada 24 horas durante 8 o 10 días, hasta que desaparezca la coloración marrón del agua del baño de neutralización.

La solución propuesta por Fernández Ibáñez se recomienda para la eliminación de productos, tanto de tipo orgánico como inorgánico, procedentes de enterramiento o bien de procedencia post-deposicional. El agente secuestrante produce su efecto sobre los elementos metálicos, mientras que la sosa que le proporciona la base alcalina hará su actuación eliminando cualquier componente orgánico como la grasa, etc. Esta solución se recomienda también para la limpieza de cerámica antigua de masas compactas, particularmente para las manufacturas cocidas en atmósferas oxidantes, preferentemente a partir de los 1000 °C cuyas pastas presentan coloraciones anaranjadas, grises, ocre, etc. También de textura fina con planos de rotura casi vítreos como pueden ser la cerámica griega, romana o medieval. Nunca debe ser empleado sobre cerámica que tizne la piel al simple roce. Producciones de tipo celtibérico, romano en terra sigillata o ibérica. Tampoco es recomendable en cerámica prehistórica o protohistórica cocida a baja temperatura (menos de 1000 °C) como la que caracteriza a poblaciones de la prehistoria reciente y Edad de Hierro del Norte de la Península Ibérica.

La papeta AB57 cuya composición contiene EDTA, también es utilizada para la eliminación de manchas, sobretodo en Italia, además de su utilización para la eliminación de sales insolubles en pintura mural y piedra.⁹

9 BERDUCOU, M.C. La conservation en archéologie. Methodes et pratique de la conservation-restauration des vestiges archéologiques. París: Masson, 1990.

Eliminación de manchas de tipo ferroso

Stambolov, en un artículo publicado en 1968,¹⁰ da una guía con cinco pautas para la utilización de quelantes para la remoción de manchas de tipo ferroso en piedra calcárea, que pueden extrapolarse a la cerámica:

- 1) Desengrasar las áreas previamente.
- 2) Las soluciones calientes incrementan la rapidez de la reacción.
- 3) La repetición prolongada de los baños es más efectiva que un único baño con una elevada concentración.
- 4) El contacto con el metal y la solución quelante es mejor y la duración de la acción en los metales es mas larga, si después de aplicar una solución a la concreción a remover esta es mezclada con un empaco absorbente.
- 5) Se debe aclarar con agua destilada antes y después del tratamiento.

En cuanto a las soluciones de EDTA sin adición de otros compuestos en solución acuosa podemos mencionar un estudio realizado por Westerhuis,¹¹ donde se emplea una solución del 5% peso en volumen de EDTA disódico (con un pH ácido) sobre diversas muestras de cerámica con manchas de tipo ferroso para determinar más tarde los efectos que tienen este y otros agentes quelantes sobre ellas. Los tiempos de exposición de la cerámica varían de 2 a 6 horas. Después del tratamiento las piezas fueron sumergidas en agua destilada durante 24 horas para su neutralización, cambiándola después de una hora y otra vez después de tres. Una vez se consideró neutralizada la cerámica, las muestras tratadas fueron sometidas a diversos análisis. Aunque esperaban que el EDTA causase más degradaciones en la superficie de la muestras comprobaron que las muestras tratadas con EDTA presentaban cambios mínimos, y determinaron que el EDTA es el quelante que mayor fuerza de selectividad frente a un ión metálico presenta.

10 STAMBOLOV, T. Notes on the removal of iron stains from calcareous stone. *Studies in Conservation*. 13, (2): 45-47, 1968.

11 WESTERHUIS, S. Chelating agents for the removal iron stains from ceramics. *Conservation News*. 68: 28-31, 2005.

Otra de las utilizaciones del EDTA en solución para la eliminación de manchas de tipo ferroso es la combinación de este con un agente reductor. Esto es debido a que las reacciones entre quelante y metal son más rápidas cuando el metal está presente en la solución. Un agente reductor, como la ditionita sódica, transforma el Fe III en Fe II, sobre el que el agente quelante actuará con mayor rapidez. Además le da una coloración, lo que supone un mayor control para el restaurador. Otro agente reductor que también se puede utilizar para convertir estos compuestos de tipo ferrosos es el ácido tetraóxido de sulfato, en combinación con el EDTA o otros agentes complejantes como el fosfato de sodio o citrato de sodio.¹²

¹² BUYS, S; OAKLEY, V. Conservation and Restoration of ceramics. London: Butterworth Heinemann, 1993.

6 APLICACIONES DE EDTA EN TRATAMIENTOS SOBRE MATERIAL VÍTREO.

Uno de los productos más utilizados para la limpieza de vidrio es el EDTA. Éste junto con otros materiales como el Calgon ha demostrado en ocasiones un efecto muy eficaz en la eliminación de gruesas costras de corrosión, capturando metales polivalentes. Estas costras están formadas por carbonatos y sulfatos de calcio en combinación con sílice, de ahí la efectividad de estos productos, conocidos como complejantes del calcio, entre otros. El EDTA es ácido por lo que, según Cortés Pinazo, suele neutralizarse mediante la adición de bicarbonato amónico.¹

Para la eliminación de costras de calcio de vidrieras han sido utilizadas, particularmente en la zona de Francia, dos formulas que fueron desarrolladas por Bettembourg, una de las cuales contiene EDTA, llamada por el autor Solución B.²

Esta solución se compone de:

- Solución B: 3% EDTA + 3% NH_4HCO_3 (una solución de EDTA e hidrogenocarbonato de amonio) en agua destilada.

Estas dos soluciones han sido objeto de diversos estudios posteriores, demostrando en varios casos los daños y alteraciones que pueden causar al vidrio, por lo que han sido desaconsejados para la limpieza de vidrieras con capas pictóricas³ y sobre vidrios con grisallas.⁴ El EDTA es un complejante del calcio, pero también lo es del plomo que constituye las grisallas de la vidriera, por ello no se debe emplear sobre la cara pintada de las vidrieras, tanto en el interior

1 CORTÉS, P. Programa de Conservación y Restauración de las Vidrieras de Enrique Alemán en la Catedral de Sevilla. *En: Actas de las I Jornades Hispàniques d'Història del Vidre Monografia 1*, (1º, 2000: Sitges, Barcelona), pp.373-381.

2 BETTEMBOURG, J.-M. "Chemical cleaning of medieval glass", *CVMA News Letter 7*, 1974, p. 3,

3 SLOAN, J., Cleaning historic stained glass windows (it's what you don't do that counts), *Professional stained glass*, 1989, p. 127.

4 NEWTON, R; DAVISON, S; *Conservation of glass*. London: Butterworths, 1989.

como en el exterior. Una solución a este problema es la utilización del EDTA en gel, para limitar la zona de acción del agente quelante.⁵ La solución de EDTA es un producto muy activo que se emplea para eliminar los productos de alteración solubles (carbonatos y sulfatos), por lo que es importante no utilizarlo para eliminar otro tipo de depósitos, ya que podría quelar otros iones que formen parte del vidrio.

Existen ciertos paralelismos entre la composición y estructura de las incrustaciones de yeso y suciedad que se pueden formar en las superficies de pinturas murales y en vidrios. En estos casos se trata de compuestos formados por la reacción de calcio con el dióxido de azufre presente en la contaminación ambiente, en presencia de humedad. Por ello, varios estudios realizados con EDTA para pintura mural se pueden extrapolar a la limpieza de vidrieras, aunque existen ciertas diferencias significativas.

Una diferencia positiva es que, al contrario que el yeso y la piedra, que son materiales muy porosos, es más fácil usar este agente sobre una base acuosa en las superficies del vidrio. Además, la propiedad translúcida de éste permite un mayor control en la eliminación de capas de corrosión y residuos de la solución utilizada.

Una de las mayores desventajas a la hora de utilizar EDTA u otro agente quelante para la eliminación de compuestos calcáreos, es el hecho de que éste puede formar quelatos con el compuesto a eliminar, al igual que con el Ca que forma parte de vidrio. Por ello deberán tomarse ciertas precauciones.

El EDTA es un agente químico eficaz para la formación de complejos con el ion Ca, mostrando así en diversos estudios una constante de formación superior a otros agentes quelantes. Su mayor constante de formación se alcanza a un pH aproximadamente de 12. Sin embargo,

5 PALLOT-FROSSARD, I. Manuel de conservation, restauration et création de vitraux. Paris: Ministère de la Culture et de la Communication. Direction de l'Architecture et du Patrimoine, septiembre de 2006, pp. 33-34

6 FRITZ, OETER; citados en PALLOT-FROSSARD, I.

7 PALLOT-FROSSARD, I; Ibid. RÖMICH, H; JÄGERS, E; TORGE, M; MÜLLER, W; ADAM, K. The Conservation and Restoration of Historical Stained and Painted Glass: An Introduction to the Problems.[En línea], 2000, pp. 101-128. [Fecha de consulta: 08/2008] Disponible en: <http://www.cvma.ac.uk/conserv/tl/rauch.html#N11507>

esto constituye un problema, ya que las soluciones en contacto con el vidrio no deben ser superiores a un pH 8. El pH pues, no debe ser superior a 8 ni inferior a 7 para asegurar un resultado óptimo.⁷

El EDTA se utiliza normalmente en forma de gel o con empacos de pasta de celulosa. Para las corrosiones formadas en vidrios se puede utilizar con la adición de bicarbonato de amonio para ajustarlo a un pH 8. Otros estudios más recientes, en cambio, comprueban que la lixiviación de compuestos de calcio es mayor a un pH entre 6'5 y 7'5 y corroboran que los complejos formados dependen más del pH que de la concentración.⁸

En vidrieras medievales algunos de los valores aportados son de soluciones con 1 a 3% de EDTA tetrasódico para obtener unos buenos resultados. Para la limpieza de depósitos calcáreos en vidrios arqueológicos procedentes de un yacimiento subacuático, éstos son eliminados en algunas ocasiones, por inmersión del objeto en una solución del 5% de EDTA tetrasódico.⁹ Las manchas de hierro son comúnmente eliminadas mediante una solución del 5% de EDTA disódico.¹⁰

La duración de la aplicación de empacos o geles de EDTA en vidrieras varía ampliamente. En algunos artículos se recomienda que el tiempo de aplicación no supere las dos horas,¹¹ ya que entonces la solución estaría saturada y no sería eficaz (solución del 2% a un pH de 7). En otros se ha experimentado sobre vidrieras medievales en incrustaciones calcáreas duras durante 12 horas, con intercambios de empacos cada 4 horas (con una solución del 3% de EDTA a un pH 8 con Arbocell).¹² Otros estudios afirman que, al igual que para la utilización del EDTA y

8 HOOD, M; COLE, M; LITTLEJOHN, D; TENNENT, N.H. Assessment of EDTA as a cleaning reagent for stained glass weathering products. En: Second Postgraduate Conservation Research Seminar Science Museum, (8-9 February 1996: London).

9 CORTÉS, P. Programa de Conservación y Restauración de las Vidrieras de Enrique Alemán en la Catedral de Sevilla. En: Actas de las I Jornades Hispàniques d'Història del Vidre Monografía 1, (1º, 2000: Sitges, Barcelona), pp.373-381.

10 HAMILTON, D.L., Methods of archaeological material from underwater sites. [En línea] [Fecha de consulta: 07/2008]. Disponible en: <http://nautarch.tamu.edu/class/anth605/File0.htm>

11 PALLOT-FROSSARD, I; Ibid

12 RÖMICH, H; JÄGERS, E; TORGE, M; MÜLLER, W; ADAM, K. Ibid.

otros agentes quelantes sobre diversos materiales, es más efectiva la aplicación de tratamientos cortos y con poca concentración, que uno de larga duración y alta concentración.¹³

En cualquiera de los casos anteriormente mencionados, los autores siempre coinciden en que cualquier residuo del producto que permanezca sobre el vidrio puede seguir actuando peligrosamente, por lo que siempre se recomienda un aclarado posterior exhaustivo de las piezas mediante etanol¹⁴ o agua destilada.¹⁵

13 DE WITTE y DUPAS, citado en HOOD, M; COLE, M; LITTLEJOHN, D; TENNENT, N.H., Ibid.

14 CORTÉS PINAZO, F. Ibid.

15 RÖMICH, H; JÄGERS, E; TORGE, M; MÜLLER, W; ADAM, K. Ibid.

7 APLICACIONES DE EDTA EN TRATAMIENTOS SOBRE MATERIAL DE ARCHIVO.

Dos de las funciones más importantes del EDTA aplicado a tratamientos de restauración de papel son la eliminación de manchas de tipo ferroso, y la estabilización de baños blanqueantes.

Eliminación de manchas de tipo ferroso.

La reducción química de las manchas de tipo ferroso en papel es un problema generalizado. Una de las propuestas estudiadas es la utilización de un agente reductor junto con un agente quelante. Dentro de los agentes reductores estudiados junto al EDTA se encuentra la ditionita sódica como el de mayor eficacia, pero también encontramos el tiosulfato sódico o el borohidrato sódico. La función de los agentes reductores como la ditionita sódica es reducir los metales como el Fe III en Fe II, donde el EDTA forma quelatos con éste último, eliminables con agua, y por tanto impidiendo que el hierro se redeposite en las fibras celulósicas. Este tratamiento es útil para la remoción de manchas con contenido en óxido de hierro.

Uno de los pasos previos antes de la intervención será identificar los compuestos de la mancha. Esto se puede hacer mediante difracción de rayos x y/o con microscopia SEM si está al alcance del restaurador. Otro proceso para la identificación de óxido de hierro que propone Helen Burgess es un test de solución con ditionita sódica. Las áreas que se decoloren serán positivas en óxido de hierro, pero esta prueba de solubilidad no es definitiva.¹

Otro de los pasos previos a la intervención con una solución de ditionita sódica +EDTA es comprobar lógicamente la estabilidad de las tintas, colorantes o pigmentos presentes en el objeto a tratar. Si alguno de estos es soluble Burgess menciona la posibilidad de aplicar una solución con uno solo de los compuestos, ditionita sódica o EDTA.² Con soluciones solo a base de EDTA en pequeñas concentraciones y sin modificar el pH (por tanto ácido) Suriawanshi y Bisaria consideran un pequeño efecto en la remoción de manchas de procedencia ferrosa. Estos efectos se ven lógicamente incrementados a más concentración de EDTA, pero

1 BURGESS, H.D. The use of chelating agents in conservation treatments. *The Paper Conservator*. 15, pp.36-44, 1991.

2 BURGESS, H. Ibid.

consideran que un pH ácido es demasiado agresivo para tratamientos en soporte de papel, por lo que no lo encuentran adecuado, ya que advierten diversos efectos nocivos. Con soluciones solo a base de EDTA pero modificadas hasta un rango de pH básico no disminuye el efecto de remoción de la mancha, aunque aumenta el tiempo de actuación.³

Si se opta por la utilización de ditionita sódica sin adición de EDTA, disolviéndola en agua se obtiene una solución con pH neutro, pero el problema de este tipo de solución es la reaparición de las manchas a causa de la parcial eliminación de los iones de Fe II que se redepositan en las fibras del papel.^{4,5}

Preparación de la solución

Para la preparación de una solución de ditionita sódica + EDTA Helen Burgess propone en primer lugar hacer una solución de 0'1 molar ajustada a un pH de 7 u 8. Se ha comprobado que los baños con mejores efectos blanqueantes pertenecen a las soluciones que tienen un pH neutro. El pH exacto se escogerá en base al estado de conservación del objeto y el metal a eliminar (pH óptimo para el objeto y donde la constante de formación de quelato metal/EDTA sea adecuada). Una de las formas más fáciles de obtener dicha disolución es utilizar 37'2 g de la sal bi-sódica del EDTA por litro de la solución final en agua destilada o desionizada, y añadir un 5 o 10% de hidróxido de sodio para regular el pH.⁶ Para las pequeñas modificaciones del pH Suriawanshi y Bisaria, utilizan en sus análisis además del hidróxido de sodio hidróxido de potasio, y proponen una solución de un 3% de EDTA.⁷

3 SURYAWANSHI, D.G; BISARIA. S.K. Removing metallic stains from paper objects using chelating agent EDTA. *Restaurator*. 26, (4): 276-285, 2005.

4 BURGESS, H. Ibid.

5 SURYAWANSHI, D.G; BISARIA. S.K. Ibid.

6 BURGESS, H. Ibid.

7 SURYAWANSHI, D.G; BISARIA. S.K. Ibid.

Una vez hemos obtenido esta solución debemos añadir un 2% de ditionita sódica (del volumen total de disolución). El pH de la solución no cambia prácticamente cuando se le añade la ditionita, pero hay que comprobarlo antes de usarla. Los ajustes de pH en pequeña medida se hacen con más hidróxido de sodio o con ácido acético diluido. Si un 2 % de ditionita sódica no resultase suficiente podemos ampliar su porcentaje hasta un 4%, en particular para tratamientos localizados y con un óptimo control.⁸

Para los análisis realizados por Lehtaru e Ilomets, se proponen soluciones con otros agentes reductores como el tiosulfato sódico o el borohidrato sódico, a un pH de 5 y 9'5 para la eliminación de hierro y cobre respectivamente, teniendo en cuenta los diferentes rangos de mayor constante de formación del quelato con el EDTA para cada uno de los dos metales. Las concentraciones molares no difieren de las utilizadas por Burgess, 0'1 M.⁹

Para el tratamiento de fotografía Gent y Rees utilizan en primer lugar una solución como la que propone Burgess ajustada a un pH de 6'5, pero luego aumentan la concentración de ditionita sódica hasta un 8% a un pH de 8'5.¹⁰

Método de aplicación

El método de aplicación de la solución reductor/quelante estará determinada por el estado de conservación de la pieza y la solubilidad de las tintas, colorantes o pigmentos presentes. Se obtienen mejores resultados si cabe la posibilidad de sumergir completamente la pieza en la solución, donde se obtiene la reducción más rápida y completa de las manchas. Otras metodologías de aplicación pueden ser el spray o el contacto reducido de la solución. La mesa de succión suele ser el mejor método para una aplicación local en cuanto a control y resultados. Las soluciones que contienen ditionita dan compuestos volátiles de sulfuro, por lo que es tóxica. Por ello se deberán tomar las medidas de prevención adecuadas.¹¹

8 BURGESS, H. Ibid.

9 LEHTARU, J; ILOMETS, T. Use of chelating agent EDTA with sodium thiosulphate and sodium borohydride in bleachment treatment. *Restaurator*. 18, (4): 191-200, 1997.

10 GENT, M ; REES. J. A conservation treatment to remove residual iron from platinum prints. *The Paper Conservator*. 18: 90-95, 1994.

11 BURGESS, H. Ibid.

Burgess no especifica un tiempo de inmersión en la solución reductora/quelante. Suriawanshi y Bisaria, en cambio, utilizan en sus ensayos un baño por un tiempo de 90 minutos.¹² Para los ensayos realizados por Lehtaru e Ilomets se utilizan unos tiempos de 2, 6, 12 y 26 minutos, sin que se especifique en sus conclusiones un tiempo que ellos consideren más idóneo.¹³ Gent y Rees utilizan para el tratamiento de fotografías unos tiempos de 20 minutos, pero luego lo aumentan hasta llegar a las 22 horas.¹⁴

Eliminación de residuos después del tratamiento con ditionita y EDTA

Es esencial, después del tratamiento, que los residuos químicos se eliminen mediante un baño de agua destilada o desionizada. La acción quelante del EDTA y la presencia de altas concentraciones de cationes de sodio deben ser eliminadas con agua, que también eliminará el calcio y el magnesio presentes en el papel. Por ello se debe introducir de nuevo calcio o magnesio durante o después del lavado.¹⁵

Este tratamiento de estabilización puede llevarse a cabo fácilmente con la aplicación de una solución muy diluida de sal (200 ppm Mg en forma de magnesio bicarbonatado). Esta adición de sales de magnesio o calcio son suficientes para eliminar los restos de ditionita y EDTA según Burgess, aunque no especifica el tiempo del baño de neutralización.¹⁶ Suriawanshi y Bisaria mencionan una neutralización a base de diversos baños.¹⁷ Lehtaru e Ilomets neutralizan sus muestras a base de tres baños consecutivos de agua destilada por un tiempo de 10 minutos.¹⁸

12 SURYAWANSHI, D.G; BISARIA. S.K. Ibid.

13 LEHTARU, J; ILOMETS, T. Ibid.

14 LEHTARU, J; ILOMETS, T. Ibid.

15 GENT, M ; REES. J. Ibid.

16 BURGESS, H. Ibid.

17 BURGESS, H. Ibid.

18 SURYAWANSHI, D.G; BISARIA. S.K. Ibid.

Baños blanqueantes con adición de EDTA¹⁹

La presencia de metales de transición como el cobre o el hierro causan descomposiciones que se ven aceleradas en presencia de agentes blanqueantes de tipo clorhídrico, como puede ser el peróxido de hidrógeno. La evolución de los gases que se produce cuando estos están en contacto es un problema que causa reacciones químicas que pueden acelerar procesos de destrucción de fibras de papeles frágiles.

Si es posible se recomienda la eliminación de estos metales con el uso de las soluciones anteriormente descritas de ditionita sódica + EDTA y su respectiva neutralización como pretratamiento antes de un blanqueamiento total.

En algunos casos, la adición de un quelante directamente con el blanqueante suele ser útil porque remueve los metales de transición y previene la descomposición con éste. El procedimiento más importante de este tipo es peróxido de hidrógeno, pero solo se usa este procedimiento en papel con presencia de estabilizantes coloidales. El EDTA es el más nombrado por sus resultados satisfactorios con respecto al control de la descomposición que producen estos agentes blanqueantes. Como ya se ha dicho anteriormente, el EDTA afecta al pH, por lo que se deberá añadir el hidróxido de sodio correspondiente para obtener el pH adecuado. Helen Burgess propone añadir a la solución una concentración de 0'1 M de sal disódica de EDTA y ajustar el pH a 7'5. Después se debe proceder de nuevo a la eliminación de residuos mediante baños de agua destilada a la que se le añade calcio o magnesio.

Los principales beneficios de la adición de EDTA a las soluciones de peróxidos son:

- Incremento de la estabilidad de la solución de peróxido: como resultado hay un decremento significativo en la concentración del cloro.
- Muchas manchas contienen compuestos como el calcio o metales de transición. La presencia de EDTA acelera la reacción solubilizando estos compuestos.
- El quelato EDTA/metal permanece en la solución y previene la redistribución de los materiales en las fibras del papel.

¹⁹ BURGESS, H. Ibid.

Uso del EDTA con jabones y detergentes.²⁰

La adición de un agente quelante como el EDTA a una solución jabonosa puede incrementar la eficacia de ésta para el proceso de remoción de compuestos insolubles presentes en el papel como sales ácidas de calcio, cobre o hierro. Una vez seleccionado el pH idóneo para la solución que se quiere utilizar el restaurador debe seleccionar el detergente compatible.

Helen Burgess propone dos detergentes compatibles con un pH neutro: Synperonic o Lissapol y lauril sulfato de sodio. El primero de ellos es un detergente no iónico. Respecto al segundo se trata de un detergente aniónico de moderada o fuerte detergencia. Éste es el principal ingrediente del detergente comercial "WA Paste". Disuelto en agua la solución tiene un pH neutro, que utilizaron a una concentración de 0.5 %.

²⁰ BURGESS, H. Ibid.

8 EL USO DE EDTA EN LA LIMPIEZA DE PINTURA DE CABALLETE

Uso de los quelantes sobre limpieza de pintura.

El uso de agentes quelantes en los procesos de limpieza está vinculado a la necesidad de controlar o eliminar ciertos iones en una solución. Además, el proceso de quelación de iones metálicos puede ser selectivo, presentándose iones enlazados (que formen complejos quelatos) e iones libres.

En principio, no es fácil prever el resultado de la aplicación de un quelante sobre una superficie policroma, debido a que la mayoría de los pigmentos constituyentes contienen iones metálicos (como el cobalto, el hierro, el mercurio, el cobre, el cadmio, el aluminio, etc.), susceptibles de ser complejados y solubilizados por el agente a un determinado valor de pH, distinto para cada uno de ellos.

Sobre objetos policromados, los quelantes como el ácido cítrico y sus sales o el EDTA y sus sales entre otros, han mostrado en diversos estudios una acción eficaz en limpiezas de capas superficiales constituidas de suciedad. Pero su acción no se explica tan solo con su capacidad de formar complejos solubles con iones metálicos.¹

Generalmente la suciedad está constituida de dos componentes principales:²

- Por un lado, tenemos elementos inorgánicos donde varía su composición: partículas de óxido de metal disgregadas, o partículas de carbono. Estas se presentan en diferentes rangos de tamaños, pero suelen responder a propiedades coloidales.
- Por otro lado, tenemos elementos compuestos por materiales orgánicos, con contenido en partículas lipófilas que constituyen hidrocarburos, grasas, etc. Éstas hacen que se incremente la adhesión de la suciedad en general a las capas inferiores.

1 CREMONESI, P. L'uso di tensioattivi e chelanti nella pulitura di opere policrome. 1ª ed. Padova: Il Prato, 2001.

2 CREMONESI, P. Ibid.

Sobre la parte inorgánica, el quelante puede complejar estos iones metálicos. Además, las sustancias con iones con mucha carga negativa (como pueden ser las sales del EDTA y otros quelantes) contribuyen a disminuir la tensión superficial, y como consecuencia a remover la capa superficial más fácilmente.³

Paolo Cremonesi describe así este proceso:⁴

- El quelante puede neutralizar de forma electrostática un estrato de barniz, y así favorecer la disgregación del material de depósito.
- La repulsión electrostática con la carga del mismo signo, que se produce entre quelante y partícula de suciedad, hace que al depositar la solución de quelato en el estrato de depósito éste comience a disgregarse y a fragmentar en la fase acuosa.
- Esta partícula de suciedad en la superficie mantiene comúnmente la carga negativa que ha absorbido. Esto previene que los iones se enlacen de nuevo entre sí, impidiendo la redeposición de éstos sobre la superficie.

El agua no siempre muestra unos resultados óptimos en la limpieza de superficies. Algunas de sus propiedades como su alta tensión superficial y alta polaridad impiden en ocasiones la remoción de la suciedad: las partículas de suciedad se mantienen en suspensión en fase acuosa, y pueden redepositarse en la superficie pictórica. La adición de pequeñas cantidades de otros agentes químicos, como los tensoactivos, reduce la tensión superficial de la solución que influirá en el área de superficie mojada.⁵ Para explicar mejor esta acción debemos revisar los términos de tensión superficial y tipos de tensoactivos.

3 CREMONESI, P. Ibid.

4 CREMONESI, P. Ibid.

5 PHENIX, A; BURNSTOCK, A. The removal of surface dirt in paintings with chelating agents. *The Conservator*. 16: 28-38, 1992.

La tensión superficial

La tensión superficial de un líquido define como éste moja una superficie. Un líquido con una tensión superficial alta, como por ejemplo el agua, sobre una superficie hidrofóbica, tiende a formar una gota más o menos esférica (con un ángulo elevado). Como consecuencia el poder de mojar la superficie es escaso (tiene una zona mínima de contacto con la superficie), mientras que la difusión vertical o penetración de éste es elevada (el líquido está concentrado en una pequeña zona) y su

resistencia capilar es fuerte. Un líquido con baja tensión superficial, como por ejemplo el alcohol etílico, sobre una superficie hidrofóbica, tenderá a formar una gota más alargada. Como consecuencia humedece más la superficie (zona más grande de contacto con la superficie), la difusión vertical es menor que en el caso anterior (ya que el líquido está disperso en un área mayor) y su resistencia capilar es baja.⁶ En la siguiente tabla podemos ver estos conceptos resumidos.⁷

LÍQUIDO CON TENSIÓN SUPERFICIAL		
	BAJA	ALTA
ÁNGULO DE CONTACTO	PEQUEÑO	GRANDE
PROPIEDADES SUPERFICIALES		
PODER HUMECTANTE	BUENO	ESCASO
DIFUSIÓN	ESCASA	FUERTE
ASCENSO CAPILAR	ESCASA	FUERTE

Los tensoactivos

Un tensoactivo es una sustancia capaz de rebajar la tensión superficial de un líquido. En el caso de las soluciones acuosas los tensoactivos son muy utilizados. Entre los tensoactivos encontramos diferentes grupos, los cuales tienen unas características específicas con los que obtendremos otro tipo de resultados al añadirlos a una solución acuosa.

⁶ CREMONESI, P. Ibid.

⁷ CREMONESI, P. Modificar las propiedades y la acción del agua y de los disolventes orgánicos, incrementando su viscosidad gracias a los gelificantes. [En línea] Padova: Cesmar7. Centro per lo Studio dei Materiali per il Restauro, febrero 2008. [Fecha de consulta: 08/2008]. Disponible en: www.cesmar7.it

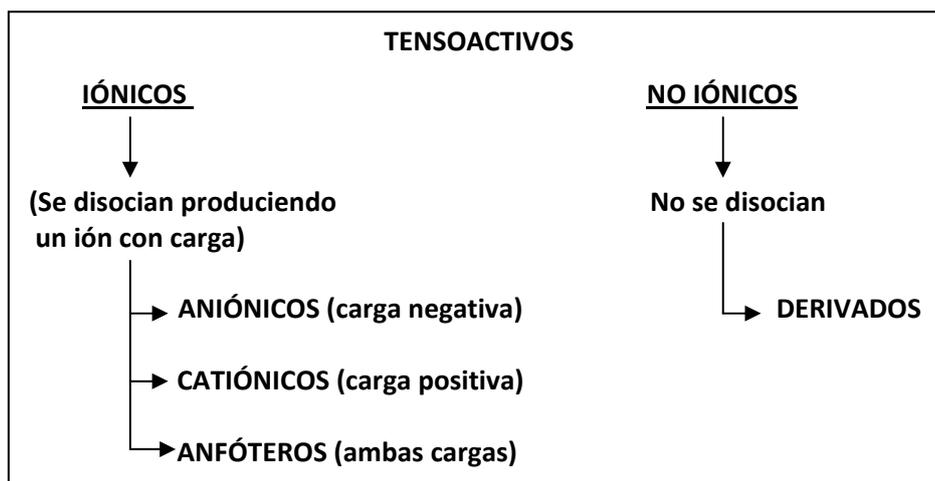
La estructura de los tensoactivos

Los jabones y detergentes orgánicos son sustancias cuyas moléculas poseen un esqueleto hidrocarbonatado grande, que constituye la parte hidrófoba (apolar o lipófila) y uno o varios grupos polares o parte hidrófila (polar) de la molécula. Las partes no polares presentan afinidad por moléculas de características similares (grasas, aceites, etc) y las partes polares son solubles en agua. Por lo tanto, la estructura de un tensoactivo está compuesta de dos partes, la cadena apolar (parte constituida de carbonos e hidrógenos) y la cabeza polar (constituida de un grupo carboxílico, donde hay presentes átomos de oxígeno).⁸

Clasificación de los tensoactivos

Dependiendo de su estructura molecular estos se pueden clasificar en diferentes tipos:⁹

- Los tensoactivos que se disocian en solución acuosa son llamados **IÓNICOS**. Dentro de éste grupo existen diferenciaciones entre ellos, los que tienen una carga positiva en la cabeza son llamados **CATIÓNICOS** mientras que los que tienen una carga negativa **ANIÓNICOS**. Un tercer subgrupo lo componen los tensoactivos **ANFÓTEROS**, los cuales ionizándose dan lugar a ambas cargas, positiva y negativa.
- Los tensoactivos que no se disocian en solución acuosa son llamados **NO IÓNICOS**. Éstos no poseen carga y por tanto son neutros.



⁸ DOMÉNECH CARBÓ, M. T.; YUSÁ MARCO, D. J. Aspectos físico químicos de la pintura mural y su limpieza. Valencia: Universidad Politécnica de Valencia, 2006.

⁹ CREMONESI, P. Ibid.

Las propiedades de limpieza de los tensoactivos dependen de su capacidad para formar micelas. Cuando se forma una micela las moléculas del tensoactivo se agrupan alrededor de una partícula de suciedad, orientadas de tal forma que la parte hidrófoba (cadena) se enlace con ésta, mientras que la parte hidrófila (cabeza) en la parte más exterior, pueda enlazarse con el agua de la solución y así quedar en suspensión.

Para que una micela se pueda formar será necesaria una mínima cantidad de tensoactivo disuelto en agua. El número de agregación¹⁰ indica el número necesario de moléculas de tensoactivo para que se forme una micela. Este número varía en función del tipo de tensoactivo del que se trate. Por ejemplo, para los tensoactivos aniónicos y catiónicos se necesita un número de moléculas entorno a 10 y 100, mientras que para los tensoactivos no iónicos este número puede estar entorno a las mil moléculas para que puedan formar una micela.

La concentración micelar crítica (CMC)¹¹ corresponde a la cantidad mínima necesaria de tensoactivo para que se produzca la micela. Existen diversos métodos para establecerla, algunos de ellos se basan en la variación de la tensión superficial o en la conductividad electrolítica de las soluciones (solo para tensoactivos iónicos). La CMC varía dependiendo de la temperatura y de la presencia de sales y disolventes. Esta se expresa en Moles/litro o miniMoles/litro. Algunos de los datos CMC para diversos tensoactivos se pueden observar en la tabla siguiente:

12

Tensoactivo	Tipo	CMC (mM/litro)
Sodio Lauril Sulfato	Aniónico	8.27
Dodeciltrimetilmonio de Bromuro	Catiónico	14
Triton X-100	No iónico	0.24
Triton XL80N	No iónico	0.23
Tween 20	No iónico	0.049
Brij 35	No iónico	0.065

10 CREMONESI, P. Ibid.

11 CREMONESI, P. Ibid.

12 CREMONESI, P. Ibid.

Cuando una solución presenta una cantidad de tensoactivo inferior a su CMC este tiene la propiedad de rebajar la tensión superficial del líquido. Si nuestro objetivo es solamente reducir la tensión superficial de una solución acuosa con un quelante deberemos añadir una pequeña cantidad de tensoactivo no iónico (como el Tween 20, Span, Triton X o Brij 35) que además no modifican el pH, debido a que no tienen carga.¹³

Cuando una solución presenta una cantidad de tensoactivo igual o superior a su CMC éste, además de rebajar la tensión superficial, presenta otras propiedades: formación de emulsiones y detergencia.¹⁴ La emulsión se produce al añadir un tensoactivo a dos líquidos inmiscibles entre sí. Además de igualar o superar la CMC el tensoactivo debe ser soluble en una de las dos fases. Una emulsión se denomina magra cuando el tensoactivo es soluble en la fase acuosa. Una emulsión se denomina grasa cuando el tensoactivo es soluble en la fase oleosa. Para una utilización práctica, Wolbers y Cremonesi proponen sobrepasar de 5 a 10 veces la CMC para asegurar una buena acción del tensoactivo.¹⁵

La CMC es importante, porque nos determina que cantidad de tensoactivo necesitamos para cada acción. Si solo queremos modificar la tensión superficial no la rebasaremos. Si además queremos las demás propiedades de éste la superaremos.

Al igual que los tensoactivos sirven para mejorar las propiedades de tensión superficial de soluciones acuosas con quelantes, éstos también han sido utilizados como añadidos a soluciones de tensoactivos de tipo aniónico. La presencia de iones de calcio y magnesio junto a los tensoactivos aniónicos hace que se formen sales insolubles. En este caso, la presencia de un quelante, como el EDTA, que secuestre este tipo de iones asegura la correcta acción del detergente.¹⁶

13 CREMONESI, P. Ibid.

14 CREMONESI, P. Ibid.

15 WOLBERS, R. *Cleaning painted surfaces. Aqueous methods*. 1ª ed. London: Arquetype Publications Ltd., 2000.
CREMONESI, P. Ibid

16 CREMONESI, P. Ibid.

Los espesantes

Además de los tensoactivos, también se pueden añadir otro tipo de sustancias a una solución para mejorar sus propiedades. La gelificación se consigue mediante la adición de un alto polímero de tipo acrílico o derivado celulósico.¹⁷ La viscosidad del gel obtenido depende de la concentración del agente gelificante.

Para que una sustancia actúe como gelificante debe cumplir ciertos requisitos: debe tener una estructura molecular con cadenas largas de polímeros (la capacidad espesante es proporcional a su peso molecular); debe ser completamente soluble en un líquido; la forma que adquieran sus cadenas en solución debe ser prácticamente lineal; y debe tener la capacidad de reticular de forma automática, gracias a puentes de hidrógeno o fuerzas apolares.¹⁸

Algunas de las razones por las que estos agentes son añadidos responden a diferentes motivos. Por un lado, un gelificante rebaja la tensión superficial y aumenta la humectación de la solución, comportándose así como un tensoactivo. Con una solución gelificada podemos controlar de manera más eficaz la acción de nuestra solución, localizándola y reduciendo la velocidad de migración de ésta hacia el interior del estrato de la pintura que queramos eliminar. Al gelificar una solución reducimos la velocidad de evaporación de esta, con lo que podemos aumentar el tiempo de acción si lo creemos oportuno y al mismo tiempo reducir la toxicidad de la solución.¹⁹ Por último, podemos mezclar componentes entre sí que de otra manera no sería posible.

Las sustancias espesantes que gelifican las soluciones tienen diversos orígenes y algunas de ellas son específicas para soluciones de tipo acuoso. A continuación se muestra una tabla²⁰ con dos tipos de sustancias gelificantes de diversos orígenes:

17 DOMÉNECH CARBÓ, M. T; YUSÁ MARCO, D. J. Ibid.

18 CREMONESI, P. Ibid.

19 DOMÉNECH CARBÓ, M. T; YUSÁ MARCO, D. J. Ibid.

20 CREMONESI, P. Ibid.

Agente gelificante	Descripción	Gelifican
DERIVADOS CELULÓSICOS	METILCELULOSA, HPMC, HEC: reducen la tensión superficial y no alteran el pH.	Disolventes polares: agua, alcoholes, aminas, ésteres, cetonas.
DERIVADOS DEL ÁCIDO POLIACRÍLICO	CARBOPOL: que actúa como un ácido débil en combinación con una base débil. Actúa simultáneamente como un tensoactivo.	Medios alcalinos. Disolventes apolares (base Ethomen C-12) Disolventes polares (Ethomen C-25)

Entre los materiales espesantes más empleados están los derivados de la celulosa: metilcelulosa (MC), hidroxipropilmetilcelulosa (HPMC, comercializado también como Klucel G), hidroxietilcelulosa (HEC, comercializado también como Tylose) con los que es posible formar pastas de disolventes polares como alcoholes, aminas, ésteres, cetonas y agua.²¹ Los espesantes como los éteres de celulosa pueden causar una acción similar a la de los tensoactivos. Por ejemplo, una concentración de 10 mg en 100 ml de agua de Klucel G, reduce la tensión superficial del agua casi a la mitad. Estas sustancias, en cambio, tienen la ventaja de que no alteran el pH de la solución.²²

Otros espesantes son derivados del ácido poliacrílico conocidos comercialmente como Carbopol®, siendo el 934, 940 y 941 los más empleados. El Carbopol es un producto ácido que al ser neutralizado amplía satisfactoriamente su poder gelificante, de ahí que se emplee para espesar un medio alcalino o previamente se neutralice con una base, facilitando entonces la formación del gel. Entre las bases utilizadas se emplean productos pertenecientes al grupo de las aminas etoxiladas como son los tensoactivos no iónicos comercializados como Ethomeen, para melificar sistemas que contienen disolventes orgánicos. Estos son los denominados

21 SÁNCHEZ LEDESMA, A; SEDANO, U, PÉREZ, S; SOLER, J.A; DESPLECHIN, H; PALAO, M. Sistemas para la eliminación o reducción de barnices. Estudio de residuos. Protocolos de actuación¹. [En línea] Museo de Arte Thyssen Bornemisza, 2006. [Fecha de consulta: 09/2008]. Disponible en: http://www.museothyssen.org/thyssen/restauracion/pdf/sistemas_eliminacion.pdf

22 CREMONESI, P. Ibid

Solvent Gels. La proporción recomendada para formar un gel con Carbopol y Ethomeen es de 20 ml de Ethomeen por cada 2g de Carbopol, siendo necesario el uso de Ethomeen C-12 si se quieren gelificar disolventes apolares o Ethomeen C-25 si se quieren gelificar disolventes polares.²³ Para geles acuosos, de naturaleza ácida, neutra o básica las bases añadidas al Carbopol son la trietanolamina para tratamientos sobre pintura, e hidróxidos inorgánicos como el de sodio o amonio para tratamientos de papel.²⁴

A partir de los años 90 el interés por los geles se ha incrementado, particularmente en referencia a los residuos. Un ejemplo de la importancia de estas investigaciones en torno a los geles es el número de la revista Conservation News, publicado en 1990, que está dedicado a las formulaciones de geles.²⁵

Los agentes quelantes forman una parte de los materiales que se han incluido en las formulaciones de geles acuosos. Wolbers²⁶ dedicaría un capítulo entero en su libro, al igual que Cremonesi.²⁷

Los estudios acerca de los residuos de los geles acuosos y Solvent Gels²⁸ se han seguido desarrollando en las siguientes décadas hasta hoy, comprobando que no solamente los disolventes utilizados en sus formulaciones son nocivos para las pinturas. Algunos geles pueden dejar impurezas como son compuestos de alto peso molecular y alto punto de ebullición, compuestos ácidos y sales de estos ácidos que permanecen como compuestos reactivos a los que son sensibles tanto los aglutinantes como los pigmentos de las capas de pintura.²⁹

23 SÁNCHEZ LEDESMA, A; SEDANO, U, PÉREZ, S; SOLER, J.A; DESPLECHIN, H; PALAO, M., Ibid.

24 CREMONESI, P. Ibid

25 Dirt and pictures separated. Conservation News, Vol. 41, (1990)

26 WOLBERS, R. Ibid.

27 CREMONESI, P. Ibid.

28 WOLBERS, R. Ibid.

29 SÁNCHEZ LEDESMA, A; SEDANO, U, PÉREZ, S; SOLER, J.A; DESPLECHIN, H; PALAO, M., Ibid.

Uno de los compuestos de sistemas gelificados que presenta más dificultad a la hora de eliminar completamente de la capa pictórica es el Ethomeen, utilizado conjuntamente con el Carbopol en numerosas formulaciones, sobre superficies con gruesos craquelados.³⁰ Además, la presencia de estos residuos de Ethomeen C-25 no es uniforme en todas las superficies pictóricas, ni en toda la extensión de una misma superficie.³¹

Por otra parte, Wolbers³² presentó una publicación con la que se afirmaba que los sistemas gelificados pueden reducir los residuos de un tensoactivo en una solución acuosa libre gracias a la adición de un espesante. Según esta publicación los residuos de las soluciones con tensoactivos dependen del valor de pH de la solución, ya que a mayor pH se retiene un mayor residuo en la superficie pictórica.

Las propiedades de los gelificantes hacen que en numerosas ocasiones estas formulaciones muestren una mayor efectividad en la limpieza de capas pictóricas que soluciones libres. Las soluciones espesadas con diversos gelificantes también muestran diferencias en los resultados obtenidos. Cremonesi³³ afirma que los geles quelantes gelificados con Carbopol 940 (ácido poliacrílico) en lugar de éter de celulosa muestran una mejor acción en la remoción de material proteico. Esto puede ser debido a que el carácter gelificante del Carbopol esté influido por sus propiedades ácidas.

30 STULIK, D; MILLER, H; KHANJIAN, N; WOLBERS, R; CARLSON, W; PETERSEN, CH. Solvent Gels for Cleaning of Work of Art. The residue Question. The Getty Conservation Institute, Los Angeles, California, 2004; citado en SÁNCHEZ LEDESMA, A; Ibid.

31 KHANDEKAR, N; DORGE, V; KHANJIAN, H; STULIK, D; TAGLE, A. "Detection of Residues on the Surfaces of Objects Previously Treated with Aqueous Solvent Gels in 13th Triennial Meeting Rio de Janeiro, 22-27 September 2002 Preprints 1, ICOM-Committee for Conservation, 2002, pp. 352-59. citado en SÁNCHEZ LEDESMA, A. Ibid.

32 WOLBERS, R. "[Recent developments in the use of gel formulations for the cleaning of paintings](#)" Restoration '92: conservation, training, materials and techniques: latest developments. Preprints to the conference held at the RAI International Exhibition and Congress Centre, Amsterdam, 20-22 October 1992 London: International Institute for Conservation of Historic and Artistic Works, 1992, pp.74-75; citado en KHANDEKAR, K. "A survey of the conservation literature relating to the development of aqueous gel cleaning on painted and varnished surfaces" Reviews in Conservation. Nº 1, (2000), pp.10-20.

33 CREMONESI, P. Ibid.

La influencia del pH

Otro de los parámetros que influye directamente sobre la acción de los quelantes es el valor de pH en el que se encuentra la disolución. En general, los quelantes son más eficaces en un pH comprendido entre 8 y 9.³⁴ Ya hemos visto como influye el valor de pH en la acción de las soluciones acuosas con quelantes, en el apartado 3 de “Agentes quelantes” (pag. X) modificando la constante de formación del quelato y dando lugar a la constante de formación condicional. Veamos ahora como podemos modificar este parámetro.

Una de las consideraciones cuando se usan ácidos o bases para el tratamiento de objetos artísticos sobretodo en la policromía es el respeto de un intervalo moderado de pH. Según Wolbers y Cremonesi³⁵ este pH debe estar comprendido entre 5 y 9. Un uso entre estos valores previene la aparición de degradaciones como las craqueladuras en las pinturas.³⁶

Uno de los métodos para regular el pH de una solución es recurrir a las soluciones tampón. Las disoluciones amortiguadoras o tampón, son un ácido débil y su base conjugada combinados en concentraciones elevadas. Estas disoluciones tienen la capacidad de regular el pH, manteniéndolo en unos márgenes determinados. De este modo, el valor de pH no se modifica aunque se añadan cantidades significativas de ácido o base. Determinados ácidos o bases débiles a elevada concentración pueden conseguir este mismo efecto. Se pueden usar ácidos orgánicos débiles o aminas.³⁷

Dos de estas sustancias están descritas en la tabla³⁸ que se muestra a continuación:

Sustancias tampón	Rango de pH	Fórmula
TEA (trietanolamina)	7.5-8.5	$C_6H_{15}NO_3$
TRIZMA(Tri(hidroximetil)aminometano)	7.0-9.2	$C_4H_{11}NO_3$

34 WOLBERS, R. Ibid.

35 WOLBERS, R; CREMONESI, P. Ibid

36 DOMÉNECH CARBÓ, M. T; YUSÁ MARCO, D. J. Ibid.

37 DOMÉNECH CARBÓ, M. T; YUSÁ MARCO, D. J. Ibid.

38 CREMONESI, P. Ibid.

Para cada tipo de quelante será necesaria una cantidad específica de una base para obtener la sal de éste. Por ejemplo, para el ácido cítrico se requieren 2,1 ml de TEA por cada gramo de éste, mientras que para el caso del EDTA serán suficientes 1,8 ml por cada gramo.³⁹

Para regular el pH, se pueden usar otras bases en sustitución de la trietanolamina, como el hidróxido de amonio o el hidróxido de sodio. En este caso la cantidad de base es diversa, y conviene seguir el cambio de pH después de la adición de una pequeña cantidad.

La concentración iónica

Otro de los parámetros que causan una influencia en la acción de las soluciones es la concentración de iones presentes en ésta. Una elevada concentración iónica en la solución puede presentar riesgos para la superficie. Ya hemos visto como la aplicación de una solución con una elevada concentración iónica, los iones de ésta tienen tendencia a migrar a la superficie (por ejemplo, pictórica) que contiene una concentración iónica menor, debido a la presión osmótica, y que esto puede conllevar riesgos para la obra, disgregándose la superficie. Para asegurarnos de que las soluciones que utilizamos no degraden la superficie, tanto Wolbers como Cremonesi,⁴⁰ proponen mantener las soluciones que se usan para la limpieza de una pintura en unos valores de conductividad comprendidos en el intervalo entre 4.000 y 8.000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (micrasSiemens/cm) o 4/8 mS/cm (unidades de medida de los conductivímetros, aparatos que miden la concentración iónica a partir de la conductividad).

Una sustancia puede ionizarse de forma que aumente simplemente la concentración iónica de la solución, de manera que influya en el pH. Si la conductividad de la solución es muy elevada bastará con diluirla a fin de llevar el valor entre el intervalo de seguridad. Otra solución para rebajar la conductividad de una solución es añadir ácidos o bases compatibles. Podemos agregar componentes neutros que no varíen el pH como los tensoactivos no iónicos o los éteres de celulosa como la metilcelulosa o el Klucel G modificando la viscosidad.⁴¹

39 CREMONESI, P. Ibid.

40 WOLBERS, R; CREMONESI, P. Ibid

41 CREMONESI, P. Ibid.

9 APLICACIONES PRÁCTICAS DE EDTA EN LA LIMPIEZA DE PINTURA DE CABALLETE

En la década de los 90, junto al creciente interés por los geles, empiezan a desarrollarse estudios con el objetivo de analizar la eficacia y diversos efectos de formulaciones de sistemas acuosos con quelantes sobre superficies pictóricas. Interesados en sus usos como agentes limpiadores, en 1992, Phenix y Brunstock⁴² publican un estudio en el cual se experimenta con los efectos de diversos agentes quelantes, entre ellos EDTA, en la remoción de la suciedad superficial de pinturas de mitad del siglo XIX y simulaciones de capas de suciedad en películas pictóricas. El estudio muestra como estos agentes son capaces de eliminar la suciedad, pero los autores advierten del daño que pueden causar, ya que pueden quelar metales constituyentes de los pigmentos, particularmente en pinturas con poco aglutinante o un aglutinante al temple. La solución acuosa con el quelante citrato de triamonio espesada que utilizaron produjo una abrasión en la superficie del barniz que desembocó en una segunda limpieza del barniz de forma desigual.

Anteriormente, Slavin⁴³ publicó un artículo donde practicaba la remoción de depósitos de suciedad y sales, de pinturas decorativas al óleo sobre papel usando sal bisódica de EDTA y otros agentes químicos. Las pinturas, en una intervención anterior, se habían recubierto con una capa delgada de cera como consolidante y capa protectora. El examen de la superficie después de la limpieza con el agente quelante (5% de sal bisódica de EDTA a un pH de 5.5) indicaba que no solamente las sales y la suciedad habían sido remocionadas, sino también la capa de cera. Slavin igualmente notó la crítica influencia del pH en una solución limpiadora en relación a su acción, y el posible riesgo para las capas pictóricas.

Dos de las publicaciones más interesantes y completas acerca de los quelantes como agentes limpiadores en superficie pictóricas son relativamente recientes. La primera de ellas "La pulitura di superfici dipinte. Metodi aquose"⁴⁴ es del autor Richard Wolbers, publicada en 2000.

42 PHENIX, A; BURNSTOCK, A. Ibid.

43 SLAVIN, J. [The removal of salt deposits from decorative paintings on paper](#). En: "Dirt and pictures separated: papers given at a conference held jointly by UKIC and the Tate Gallery, (January 1990: London), pp. 49-50.

44 WOLBERS, R. Ibid.

La segunda de ellas “L’uso di tensioattivi e chelanti nella pulitura di opere policrome”,⁴⁵ de Paolo Cremonesi, se publicó seguidamente en 2001. Éstas constituyen las principales fuentes de información acerca de la utilización de agentes quelantes en sistemas de limpieza de pintura.

Desde entonces, los estudios referentes a la utilización de soluciones acuosas con quelantes han crecido en número, pero hoy en día las publicaciones en las que el EDTA se ha aplicado a la limpieza superficial de pintura de caballete siguen siendo escasas. Los quelantes utilizados en las formulaciones de sistemas acuosos para limpieza superficial se pueden substituir por el EDTA. Aunque hay que tener en cuenta que normalmente éste posee mayor fuerza de quelación y, por tanto, debemos reducir su concentración. Los autores que han trabajado con soluciones quelantes de este y otro tipo coinciden en diversos puntos:

Normalmente las soluciones acuosas con quelantes se regulan a pH básicos comprendidos entre 8 y 9⁴⁶, ya que producen mejores resultados. Una solución alcalina muestra mejores resultados frente a una pátina de carácter oleoso, y salifica el quelante, como por ejemplo el EDTA. Si se trabaja sobre un barniz de resina natural terpénica, como el mástic o el damar, con una solución acuosa de un quelante (libre o gelificada), se debe tomar la precaución de mantener el pH a un valor ligeramente ácido, por ejemplo a 6, con una sustancia oportuna que tampona. De esta forma tenemos la certeza de que la solución no va a afectar el material resinoso original. Los ácidos resinosos presentes en las resinas terpénicas frescas y los formados por oxidación durante el secado pueden ser solubles a un pH neutro. De esta forma evitamos esta posibilidad.⁴⁷

Es importante no superar los valores recomendados de pH en las soluciones utilizadas. Algunos autores recomiendan valores comprendidos entre 5 y 9. Otros, más conservadores, prefieren utilizar valores dentro del intervalo 5.5-8.5. Valores inferiores a éstos pueden afectar seriamente a los pigmentos. Si se trabaja con soluciones con un pH superior a los aconsejados

45 CREMONESI, P. Ibid

46 PHENIX, A; BURNSTOCK, A. Ibid.

47 CREMONESI, P. Ibid

los aceites se pueden ver afectados por procesos de saponificación que los descomponen, se puede producir un hinchamiento de la capa pictórica y posteriormente pueden producirse fenómenos de pasmado.⁴⁸

En ocasiones, los autores también han notado que el tipo de base agregada para regular el pH de la solución influye en la eficacia de ésta, provocando incluso que los estratos inferiores se degraden, por ejemplo, con la obertura de craqueladuras.⁴⁹

Las capas pictóricas que pueden verse afectadas por las soluciones quelantes son en primer lugar aquellas que están relativamente poco aglutinadas y por tanto con mucha concentración de pigmentos expuestos a la superficie.⁵⁰ Este riesgo también existe para pigmentos aglutinados mediante un temple. Para obra con soporte de madera policromada, la acción quelante puede producir la reducción de estratos de pigmentos, en particular cuando el aglutinante está constituido de caseína (caseinato de calcio) o huevo, porque puede haber presencia de óxido de calcio y otras sales del calcio.⁵¹ En segundo lugar, si estos films pictóricos no están debidamente protegidos o aglutinados corren el riesgo de que los pigmentos integrantes sean quelados, en el caso de que el quelante seleccionado posea una constante de estabilidad alta para ellos.⁵²

Normalmente las concentraciones utilizadas en los diversos estudios no superan el 5% de peso en volumen de disolución. Aunque la concentración influye en la eficacia de las soluciones quelantes se ha comprobado que soluciones a concentraciones bajas como del

48 DOMÉNECH CARBÓ, M. T; YUSÁ MARCO, D. J. Ibid.

49 CREMONESI, P. Ibid

50 PHENIX, A; BURNSTOCK, A. Ibid.

51 CREMONESI, P. Ibid

52 PHENIX, A; BURNSTOCK, A. Ibid.

0'1% utilizadas a un pH óptimo pueden ser más efectivas a la vez que se reducen los riesgos para el film pictórico, tanto en pinturas barnizadas como en films pictóricos sin barnizar. Se ha comprobado que con la utilización de este tipo de soluciones no se detectan residuos.⁵³ Las soluciones con concentraciones del 10% o superiores afectan a la superficie de la pintura o el barniz de forma evidente.⁵⁴

Una pequeña adición de un tensoactivo no iónico como el Tween 20 o Brij 35, que no modifican el pH, se encuentra de forma común en las formulaciones de este tipo de soluciones, ya que son útiles a fin de mejorar el poder de la solución rebajando la tensión superficial y mantener disuelto el material disgregado de la superficie.⁵⁵

Pocos autores mencionan el tiempo de acción de un gel quelante. El único ejemplo de ello lo encontramos en la utilización de una formulación con ácido cítrico para la limpieza superficial de una escultura policromada, llevada a cabo por x y Cremonesi.⁵⁶ En este caso la formulación está compuesta de 0'5g de ácido cítrico disueltos en 100 ml de agua destilada salificados con 7 ml de trietanolamina. La solución está densificada por la adición de 0'75g de ácido poliacrílico (Carbopol) obteniendo un gel de pH 8.5, transparente y de alta viscosidad. La acción del gel puede ser reforzada con la adición de 1ml de Tween 20. En esta intervención se efectuaron aplicaciones de 2 a 3 minutos, suficientes para la remoción del estrato de suciedad. Después de la aplicación, la superficie fue aclarada con una micela de alcohol isopropílico y esencia de petróleo al 50%.

Este tipo de aclarado de la superficie después de la utilización de una solución acuosa quelante es una excepción, ya que todos los autores consultados recomiendan un aclarado exhaustivo con agua destilada.

53 MORRISON, R; BAGLEY-YOUNG, A; BURNSTOCK, A; VAN DER BERG, K.J.; VAN KEULEN, H. An investigation of parameters for the use of citrate solutions for surface cleaning unvarnished paintings. *Studies in conservation*, 52, (4): 255-270, 2007.

54 BURNSTOCK, A; VAN DER BERG, K. J. A pilot study of the effects of tri-ammonium citrate solutions used for surface cleaning painting. En: AIC Annual Meeting in Portland, (Oregon: 2004)

55 CREMONESI, P. Ibid

56 CREMONESI, P. Ibid

En algunas ocasiones, los quelantes también han constituido materiales de adición a formulaciones de Resin Soaps.⁵⁷ Un ejemplo es la siguiente formulación proporcionada por Sánchez Ledesma,⁵⁸ que en principio está orientada a la eliminación de barnices parcialmente oxidados:

A 100 ml de agua destilada se agregan 6 ml de TEA y luego 2g de ácido abiótico. La mezcla se agita durante 5 minutos, al cabo de los cuales la dispersión se filtra y el residuo sólido del filtrado se desecha. Se realiza el control del pH hasta alcanzar un valor de 8,5 con la adición de gotas de ácido clorhídrico. Por último se puede espesar la disolución con 3 - 4 g de Klucel G. Para realizar una limpieza selectiva de la suciedad acumulada persistente aconsejan incorporar un agente quelante, como por ejemplo 1g de citrato de triamonio cada 100 ml del jabón de base.

Este tipo de soluciones acuosas también se ha utilizado, a parte de la eliminación de capas superficiales de suciedad, en tratamientos localizados y eliminación de repintes al óleo. En un estudio realizado por Cremonesi y ⁵⁹ sobre una escultura policromada se propone la utilización de EDTA junto con una base como el amoniaco, Tris o TEA para regular la solución acuosa a un pH de 8.5 o 9. Esta solución fue densificada para localizar mejor la acción y disminuir la difusión de ésta en el estrato inmediatamente inferior.

Un gel que se ha mostrado particularmente eficaz en el tratamiento localizado en el caso de la remoción de material proteico utiliza en su preparación Carbopol en lugar del éter de celulosa. En este caso se aumenta la dosis de base para salificar el Carbopol . El gel se compone de 2 g de ácido cítrico disueltos en 100 ml de agua destilada y salificada con 10 ml de TEA. Se añaden 3 g de Carbopol 940, se mezcla y se deja en reposo hasta que está gelificado.⁶⁰

57 WOLBERS, R. Ibid.

58 SÁNCHEZ LEDESMA, A; SEDANO, U, PÉREZ, S; SOLER, J.A; DESPLECHIN, H; PALAO, M., Ibid.

59 CREMONESI, P; WEISS, C. Sistemi alternativi per la pulitura di manufatti policromi: il San Sebastiano di Monticello Amiata. *OPD Restauro*, 10: 121-128, 1998.

60 CREMONESI, P. Ibid

Autores con experiencia en el área de la limpieza de pintura de caballete como Cremonesi, señalan que el ácido cítrico puede substituirse por EDTA en las diversas formulaciones de sistemas de limpieza en los que es necesario el uso de un agente quelante.⁶¹

La creación de un protocolo acertado para la limpieza de pinturas es una idea cabal sobre la que se debe continuar trabajando continuamente a la vez que se avanza en el conocimiento de los efectos de los sistemas de limpieza y aparecen nuevos productos y nuevos métodos. Un ejemplo de la existencia de estos protocolos es la programa Modular Cleaning, diseñado hasta hoy para el uso de los sistemas acuosos por la Universidad de Delaware, con la intención de hacer accesible a los conservadores y restauradores toda la información que actualmente se ha desarrollado.⁶²

61 CREMONESI, P. Ibid.

62 STAVORIUDIS, C. Modular Cleaning Program. [En línea] University of Delaware Art Conservation Program. [Fecha de consulta 09/2008] Disponible en :<http://palimpsest.stanford.edu/byauth/stavroudis/mcp/>

10 INTRODUCCIÓN A LAS PRUEBAS DE LIMPIEZA REALIZADAS CON SOLUCIONES ACUOSAS DE EDTA Y SUS SALES.

Las pruebas de limpieza con las diversas soluciones acuosas se han llevadas a cabo sobre cuatro superficies pictóricas distintas. A cada una de ellas se le ha otorgado una numeración. La primera de ellas P1, procede alrededor de los años cuarenta del siglo XX. Esta capa pictórica es una pintura al óleo, de color verde azulado con rugosidades. El depósito de suciedad que se encuentra sobre ella es oscuro, marrón y bastante grueso. La capa pictórica es brillante.

La segunda capa pictórica P2 es un pequeño fragmento de una obra mayor. Su capa pictórica es mate, y apenas sin rugosidades. En él podemos ver a dos ángeles. Probablemente no contenga ningún tipo de barniz de protección. Su procedencia es del siglo XVIII. El depósito de suciedad está adherido, aparentemente no es tan grueso ni graso como en la P1.

La tercera capa pictórica, P3, es originaria de la misma época que la anterior. Se trata de el fragmento de una pintura al óleo de colores marrones. Esta capa pictórica es gruesa y presenta craqueladuras en toda su superficie, además de numerosos repintes y reintegraciones volumétricas. Esta capa pictórica contiene por lo menos un barniz, aplicado de forma desigual en toda la superficie pictórica. Sobre el se encuentra un depósito de suciedad mate.

La cuarta capa pictórica, P4, pertenece a la misma época que las dos anteriores. También se trata de un fragmento de pintura al óleo, de diversos colores tierra oscuros y muy claros, donde podemos ver una mano en la parte derecha inferior. Esta capa pictórica es gruesa, y sin relieves. Presenta diversas degradaciones en algunas zonas como cortes y descohesión entre capa pictórica y de preparación, por lo que se han producido pequeños craquelados. Contiene también repintes y reintegraciones volumétricas. Tiene al menos un barniz, aplicado de forma desigual en la superficie. El depósito de suciedad superficial se compone de una sustancia marrón en algunas zonas y partículas de suciedad y polvo adherido.

Las pruebas de limpieza se han realizado mediante soluciones acuosas con EDTA, sal disódica de EDTA y sal tetrasódica de EDTA. Se han llevado a cabo pruebas de limpieza con dos tipos de concentraciones. Las concentraciones de las soluciones en primer lugar son de 0.25g de EDTA o de sus sales en 25ml de agua destilada. Las soluciones de mayor concentración contienen 1g de EDTA y sal tetrasódica de EDTA en 25ml de agua destilada por un lado; y para la sal disódica de EDTA 0.5g en 25ml de agua destilada debido a su solubilidad.

Las soluciones han sido reguladas a pH distintos mediante tres tipos de base: TEA, hidróxido de amonio y Trizma (solo en la muestra P1). Los pH seleccionados son 5, 7 y 9, para observar la respuesta de las capas pictóricas a soluciones ácidas, neutras y alcalinas y observar la respuesta a la variación de pH. Al adicionar bases distintas se pueden observar cambios entre soluciones reguladas al mismo pH.

Una vez se han realizado las pruebas en las muestras pictóricas mediante estas soluciones a todas ellas se les ha añadido 0.25 ml del tensoactivo no iónico Tween 20, para reducir la tensión superficial de la solución y por tanto aumentar su poder humectante, de tal forma que no modifique el pH de la solución.

Una vez se han realizado las pruebas en las muestras pictóricas con las soluciones con adición de Tween 20, a todas ellas se les ha añadido 1g de gelificante Tylose, (derivado celulósico), con tal de reducir aun más la tensión superficial y aumentar la viscosidad de la solución.

Algunas de las pruebas realizadas en las muestras P2 y P3 se han realizado directamente con las soluciones con adición de Tween 20 y de Tylose. Este tipo de procedimiento se debe a las dimensiones reducidas de la muestra, ya que de otra forma no se hubiese podido realizar las pruebas con todas las soluciones quelantes en estas. Por otra parte, la comparación entre las soluciones libres, con Tween 20 y gelificadas, que no se han llevado a cabo en las muestras P2 y P3 se puede establecer mediante las realizadas en las muestras P1 y P4.

11 PRUEBAS DE LIMPIEZA

11.1 PRUEBAS DE LIMPIEZA EN LA MUESTRA P1

1.1) Pruebas preliminares de limpieza

Se han realizado diversas pruebas preliminares con soluciones acuosas comunes para ver la respuesta de los depósitos de suciedad a éstas. Las soluciones utilizadas son agua destilada, agua destilada + tensoactivo Tween 20, agua destilada + TEA, agua destilada + hidróxido de amonio, agua destilada + Vulpex. Los resultados de dichas pruebas se muestran a continuación en las tablas 1-5.

1) Agua destilada	
P1	
	Elimina la suciedad levemente.

2) 25 ml agua destilada + 0'5 ml Tween 20	
P1	
	Levemente. Mancha el hisopo + que el anterior.

3) 25ml agua destilada + 0'5 ml TEA	pH 9'5
P1	
	Elimina la suciedad muy levemente. Pasma ligeramente las orillas de la cata.

Limpieza Superficial de Pintura de Caballete
Mediante Soluciones Acuosas de EDTA

4) 25 ml agua destilada+ 0'5 ml hidróxido de amonio		pH 10
P1		
	Superficie más mate. Hisopo + manchado que anteriores. Elimina suciedad superficial.	

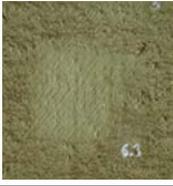
5) 25 ml agua destilada+ 0'5 ml Vulpex		pH 9
P1		
	Elimina la suciedad superficial. Pasma ligeramente cuando seca.	

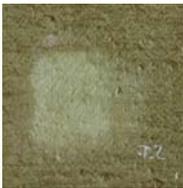
Observaciones de los resultados de las catas realizadas con las soluciones 1, 2, 3, 4 y 5 en la muestra P1.

- El agua destilada elimina la suciedad muy superficialmente.
- Con la solución de agua destilada con adición de Tween 20 el resultado mejora muy levemente respecto al agua sola.
- Con la solución de agua destilada con la adición de TEA el resultado es similar a la anterior solución, pero se puede observar como la superficie pictórica se pasma levemente en la zona de las orillas de la cata.
- Con la solución de agua destilada + hidróxido de amonio, se obtiene un resultado levemente mejor. En este caso pasma más la superficie, produciendo un efecto mate.
- Con la solución de agua destilada con adición de Vulpex se elimina la suciedad muy superficial. Cuando seca la superficie es ligeramente más mate.

1.2) Pruebas de limpieza con EDTA Na4

Se han realizado pruebas de limpieza con soluciones acuosas con EDTA Na4. Se han realizado pruebas con soluciones a dos tipos de concentración. A cada una de las soluciones acuosas se les ha añadido en primer lugar el tensoactivo Tween 20 y en segundo lugar el gelificante Tylose. Los resultados de las soluciones de menor concentración se muestran en la tabla 6; los resultados de las soluciones de mayor concentración se muestran en la tabla 7.

6) 0'25 g. EDTA Na4 +25 ml agua destilada		pH 10
P1		
	Elimina suciedad superficial. Superficie más mate.	
6.1) 0'25 g. EDTA Na4 +25 ml agua destilada+ 0'25 ml Tween 20		
	Elimina suciedad superficial, pero menos que la solución 6.	
6.2) 0'25 g. EDTA Na4 +25 ml agua destilada+ 0'25 ml Tween 20 + 1g.Tylose		
	Crea un poco de espuma al aplicarlo. Elimina suciedad superficial, más que solución 6 y 6.1.	

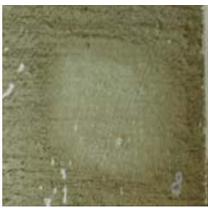
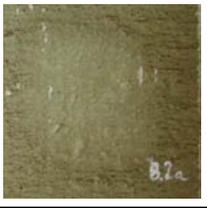
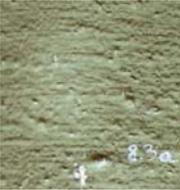
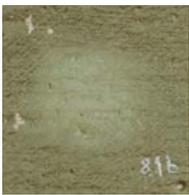
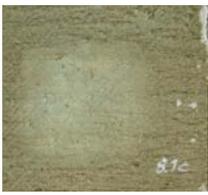
7) 1g EDTA Na4 + 25 ml agua destilada		pH 11
P1		
	Elimina mucha suciedad superficial	
7.1) 1g EDTA Na4 + 25 ml agua destilada + 0'25 ml Tween 20		
	Elimina mucha suciedad superficial, pero un poco menos que la solución sin Tween 20.	
7.2) 1g EDTA Na4 + 25 ml agua destilada + 0'25 ml Tween 20+ 1g.Tylose		
	Elimina un poco menos que las soluciones 7 y 7.1.	

Observaciones comparativas de los resultados de las catas realizadas con las soluciones 6 y 7 en la muestra P1.

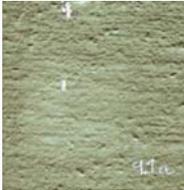
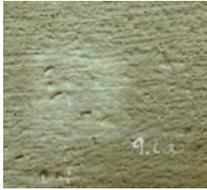
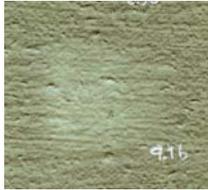
- Vemos claramente que con un incremento en la concentración de EDTA Na4, los resultados obtenidos en la probeta P1 son más satisfactorios, aumentando la capacidad de la solución de eliminar suciedad superficial.
- La adición del tensoactivo Tween 20 no varía en ningún caso el pH de la solución, así como la del espesante Tylose.
- El pH de ambas soluciones es alcalino, pero la de menor proporción es de 10, mientras que la de mayor proporción es de 11. Esto también puede afectar a los resultados.
- Tanto la adición de tensoactivo como la de espesante Tylose reduce la tensión superficial de la solución, lo que en ambos casos reduce la acción de las dos soluciones de EDTA Na4, rebajándose así su poder limpiador.

1.3) Pruebas de limpieza con soluciones de EDTA Na₂ a menor concentración.

Se han realizado pruebas de limpieza mediante soluciones acuosas con una baja concentración de EDTA Na₂. Estas soluciones han sido reguladas a pH 5, 7 y 9 con dos tipos de bases. A cada una de las soluciones acuosas se les ha añadido en primer lugar el tensoactivo Tween 20 y en segundo lugar el gelificante Tylose. Los resultados para las soluciones reguladas con TEA se muestran en la tabla 8. Los resultados para las soluciones reguladas con hidróxido de amonio se dan en la tabla 9.

8) 0'25 g EDTA Na ₂ + 25 ml. agua destilada.		pH 4.5
P1		
		
+ x ml TEA		
8.1 a) pH 5	8.2 a) Ph 7	8.3 a) pH 9
		
Mismo resultado que con pH 4.5	Elimina menor cantidad de suciedad que con pH 5.	Menor resultado que pH 4.5, 5 y 7.
+ 0'25 ml Tween 20		
8.1 b) pH 5	8.2 b) pH 7	8.3 b) pH 9
		
Produce espuma. Mejora el resultado con Tween.	Mejora el resultado con Tween.	Mejora el resultado con Tween.
+ 1g.Tylose		
8.1 c) pH 5	8.2 c) pH 7	8.3 c) pH 9
		
Produce espuma. Menor resultado que anterior P1.	No se aprecian cambios con anterior P1.	Mejora muy levemente el resultado que anterior P1.

Limpieza superficial de Pintura de Caballete
Mediante Soluciones Acuosas de EDTA

9) 0'25 g EDTA Na ₂ + 25 ml. agua destilada.		pH 4.5
P1		
+ x ml hidróxido de amonio		
9.1 a) pH 5	9.2 a) pH 7	9.3 a) pH 9
		
Elimina suciedad.	Mismo resultado que con pH 5.	Elimina más suciedad que anteriores p1 con pH 5 y 7.
+ 0'25 ml Tween 20		
9.1 b) pH 5	9.2 b) pH 7	9.3 b) pH 9
		
Elimina más suciedad que anterior p1.	Mejora el resultado con Tween.	Mejora EL resultado con Tween 20.
+ 1g.Tylose		
9.1 c) pH 5	9.2 c) pH 7	9.3 c) pH 9
		
Elimina más suciedad que anterior p1.	Elimina más suciedad que anteriores p1.	Mismo resultado que anterior p1

Observaciones comparativas de los resultados de las catas realizadas con las soluciones 8 y 9 en la muestra P1.

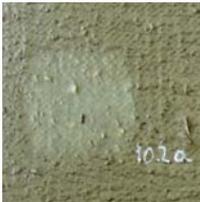
- Vemos claramente que con el incremento del pH la solución con la misma concentración de EDTA Na₂ se obtienen mejores resultados.
- En general, la adición tanto de Tween 20 como de Tylose aumenta la eficacia de la solución sin variar el pH, debido a la reducción de la tensión superficial de la solución.
- Las diferencias en la eficacia de las soluciones tamponadas con Trietanolamina o con hidróxido de amonio son escasas, pero notamos un incremento de la acción en las soluciones con hidróxido de amonio.

Limpieza Superficial de Pintura de Caballete
Mediante Soluciones Acuosas de EDTA

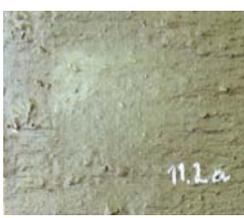
1.4) Pruebas de limpieza con soluciones de EDTA Na₂ a mayor concentración.

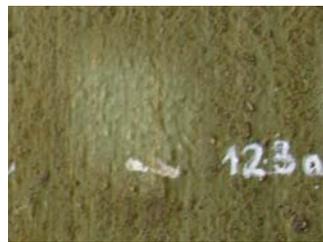
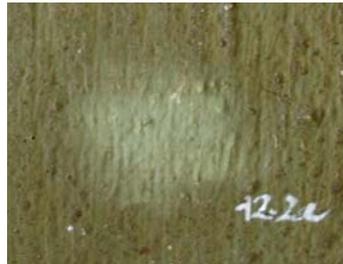
Las soluciones que contenían 1g de EDTA Na₂ en 25 ml de agua destilada no se disolvieron adecuadamente tras 24 horas de reposo (la solución estaba saturada y quedaba un depósito sin disolver). Por ello se estimó necesario realizar las pruebas con EDTA Na₂ a mayor concentración que las pruebas anteriores (tablas 8 y 9) con 0'5 g de EDTA Na₂ x 25 ml de agua destilada, sin llegar por ello a saturar la concentración. De esta forma se pueden contrastar los resultados obtenidos con diferencias de concentraciones de sal bisódica de EDTA. Los resultados de las pruebas que se hicieron con disoluciones de 1 g de EDTA Na₂ con pH ajustado mediante TEA sobre la muestra P1 se describen a continuación en la siguiente tabla (10).

Las soluciones con 0'5g de EDTA Na₂ fueron ajustadas a pH 5, 7 y 9 mediante dos tipos de bases. A cada una de las soluciones acuosas se les ha añadido en primer lugar el tensoactivo Tween 20 y en segundo lugar el gelificante Tylose. Los resultados para las soluciones reguladas con TEA se muestran en la tabla 11. Los resultados para las soluciones reguladas con hidróxido de amonio se dan en la tabla 12.

10) 1 g EDTA Na ₂ + 25 ml. agua destilada.		
P1		
+ x ml TEA		
10.1 a) pH 5	10.1 b) pH 5 + 0'25 Tween 20	10.1 c) pH 5 + 0'25 Tween 20 + 1 g Tylose
		
Elimina suciedad superficial.	Elimina más suciedad que a pH 5	Elimina más suciedad que a pH 5 y 7.
+ 0'25 ml Tween 20		
10.1 b) pH 5	10.2 b) pH 7+ 0'25 Tween 20	10.3 b) pH 9+ 0'25 Tween 20 + 1 g Tylose
		
Elimina más suciedad que anterior p1.	Elimina más suciedad que anterior p1.	Elimina más suciedad que anterior p1.

Limpieza Superficial de Pintura de Caballete
Mediante Soluciones Acuosas de EDTA

11) 0'5g EDTA Na2 + 25 ml. agua destilada.		pH 4.5
P1		
+ x ml TEA		
11.1 a) pH 5	11.2 a) pH 7	11.3 a) pH 9
		
Elimina suciedad superficial..	Elimina más suciedad que a pH 5. Superficie mate irregular.	Elimina más suciedad que a pH 5 y 7. Superficie mate irregular.
+ 0'25 ml Tween 20		
11.1 b) pH 5	11.2 b) pH 7	11.3 b) pH 9
		
Elimina más que anterior p1. Superficie mate.	Mejora el resultado con Tween. Superficie mate e irregular.	Limpia más que anteriores p4. Superficie mate e irregular.
+ 1g. Tylose		
11.1 c) pH 5	11.2 c) pH 7	11.3 c) pH 9
		
Mejora el resultado con la solución gelificada	Mejora el resultado de la solución a pH 5	Mejora el resultado de las soluciones a pH 5 y 7.

12) 0'5g EDTA Na2 + 25 ml. agua destilada.		pH 4.5
P1		
+ x ml hidróxido de amonio		
12.1 a) pH 5	12.2 a) pH 7	12.3 a) pH 9
		
Elimina la suciedad	Elimina igual que a pH 5	Elimina más que pH 5 y 7.
+ 0'25 ml Tween 20		
12.1 b) pH 5	12.2 b) pH 7	12.3 b) pH 9
		
Elimina un poco más que anterior.	Elimina igual que a pH 5.	Elimina más que anterior y que pH 5 y 7.
+ 1g. Tylose		
12.1 c) pH 5	12.2 c) pH 7	12.3 c) pH 9
		
Elimina más que anteriores soluciones	Elimina más que anteriores. Mismo resultado que pH 5.	Elimina más que anteriores. Elimina más que a pH 5 y 7.

Observaciones comparativas de los resultados de las catas realizadas con las soluciones 11 y 12 en la muestra P1.

- El incremento del pH con la misma concentración de EDTA Na₂ mejora la acción de las soluciones en ambas tablas, siendo la solución de pH 9 la que mejor actúa.
- Tanto la adición del tensoactivo Tween 20 como la del espesante Tylose, incrementan la acción de las soluciones progresivamente, en el caso de soluciones con EDTA Na₂.
- En ambas pruebas obtenemos resultados similares, pero la diferencia estriba en que aunque se trate de soluciones reguladas al mismo pH existen pequeñas diferencias, probablemente por la base añadida para regular el pH. De esta forma, en las soluciones con adición de hidróxido de amonio no existen diferencias significativas entre las soluciones de pH 5 y 7, mientras que las soluciones con adición de TEA hay diferencia entre las soluciones con diferentes pH.

Observaciones comparativas de los resultados de las catas realizadas con las soluciones de menor (8 y 9) y mayor (11 y 12) concentración en la muestra P1.

- El incremento de la concentración de EDTA Na₂ en las soluciones incrementa los resultados obtenidos en las pruebas de limpieza.
- Tanto en las soluciones de menor y mayor concentración de EDTA Na₂ se observa un incremento de la acción de éstas cuando el pH se eleva.
- La adición del tensoactivo Tween 20 y la del espesante Tylose, incrementan la acción de las soluciones progresivamente, independientemente de la concentración de EDTA Na₂.
- Las soluciones de menor concentración con adición de hidróxido de amonio muestran mejores resultados, mientras que en las soluciones con mayor concentración es al contrario, con adición de TEA se obtienen mejores resultados.

1.5) Pruebas de limpieza con soluciones de EDTA a menor concentración.

Se han realizado pruebas de limpieza mediante soluciones acuosas con una baja concentración de EDTA. Estas soluciones han sido reguladas a pH 5, 7 y 9 con dos tipos de bases. A las soluciones acuosas se les ha añadido en primero el tensoactivo Tween 20 y segundo el gelificante Tylose. Los resultados para las soluciones reguladas con TEA se muestran en la tabla 13. Los resultados para las soluciones reguladas con hidróxido de amonio se dan en la tabla 14.

13) 0'25g EDTA + 25 ml. agua destilada.		
P1		
+ x ml TEA		
13.1 a) pH 5	13.2 a) pH 7	13.3 a) pH 9
		
Limpia poca suciedad.	Elimina más que pH 5.	Elimina más que pH 5 y 7, pero de forma irregular.
+ 0'25 ml Tween 20		
13.1 b) pH 5	13.2 b) pH 7	13.3 b) pH 9
		
Elimina más que a anterior p1	Mejora el resultado con Tween 20.	Mejora el resultado con Tween 20, pero de forma irregular.
+ 1g.Tylose		
13.1 c) pH 5	13.2 c) pH 7	13.3 c) pH 9
		
Elimina más que anteriores p1	Elimina más que a pH 5, en solución espesada	Elimina más que soluciones espesada a pH 5 y 7.

Limpieza Superficial de Pintura de Caballete
Mediante Soluciones Acuosas de EDTA

14) 0'25g EDTA + 25 ml. agua destilada.		
P1		
+ x ml hidróxido de amonio.		
14.1 a) pH 5	14.2 a) pH 7	14.3 a) pH 9
		
Elimina suciedad.	Elimina más suciedad que a pH 5.	Elimina más que a pH 5 y 7.
+ 0'25 ml Tween 20		
14.1 b) pH 5	14.2 b) pH 7	14.3 b) pH 9
		
Mejora el resultado con Tween 20.	Mejora el resultado con Tween, pero es irregular.	Mismo resultado que a pH 7 con Tween, y a pH 9 sin Tween.
+ 1g. Tylose		
14.1 c) pH 5	14.2 c) pH 7	14.3 c) pH 9
		
Mismo resultado que solución sin espesar.	Mismo resultado que con la solución sin espesar.	Mismo resultado que el anterior, irregular.

Observaciones comparativas de los resultados de las catas realizadas con las soluciones 13y 14 en la muestra P1.

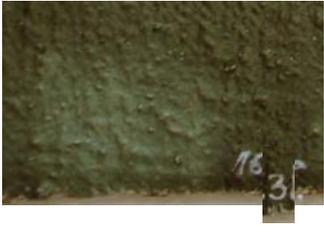
- El incremento del pH con la misma concentración de EDTA Na₂ mejora la acción de las soluciones en ambas tablas, siendo la solución de pH 9 la que mejor actúa.
- Tanto la adición del tensoactivo Tween 20 como la del espesante Tylose, incrementan la acción de las soluciones con adición de TEA. En el caso de las soluciones reguladas con Hidróxido de amonio el gelificante Tylose no incrementa el resultado de las pruebas.
- Existen diferencias entre las soluciones reguladas con TEA e hidróxido de amonio con la misma concentración de EDTA, siendo las primeras con las que se obtienen mejores resultados.

1.6) Pruebas de limpieza con soluciones de EDTA a mayor concentración.

Se han realizado pruebas de limpieza mediante soluciones acuosas con una mayor concentración de EDTA. Estas soluciones han sido reguladas a pH 5, 7 y 9 con dos tipos de bases. A las soluciones acuosas se les ha añadido en primer lugar el tensoactivo Tween 20 y segundo lugar el gelificante Tylose. Los resultados para las soluciones reguladas con TEA se muestran en la tabla 15. Los resultados para las soluciones reguladas con hidróxido de amonio se dan en la tabla 16.

15) 1g EDTA + 25 ml. agua destilada.		
P1		
+ x ml TEA		
15.1 a) pH 5	15.2 a) pH 7	15.3 a) pH 9
		
Elimina suciedad.	Elimina más suciedad que a pH 5.	Elimina más que a pH 5 y 7. Elimina toda la capa de suciedad. Muy regular.
+ 0'25 ml Tween 20		
15.1 b) pH 5	15.2 b) pH 7	15.3 b) pH 9
		
Mejora el resultado con Tween 20.	Mismos resultados que anterior.	Mismos resultados que anterior.
+ 1g.Tylose		
15.1 c) pH 5	15.2 c) pH 7	15.3 c) pH 9
		
Mismo resultado que solución sin espesar.	Elimina más que anteriores.	Mejora los resultados.

Limpieza Superficial de Pintura de Caballete
Mediante Soluciones Acuosas de EDTA

16) 1g EDTA + 25 ml. agua destilada.		
P1		
+ x ml hidróxido de amonio.		
16.1 a) pH 5	16.2 a) pH 7	16.3 a) pH 9
		
Elimina suciedad.	Mismo resultado que a pH 5.	Elimina más suciedad que pH 5 y 7 (menos que con TEA)
+ 0'25 ml Tween 20		
16.1 b) pH 5	16.2 b) pH 7	16.3 b) pH 9
		
Mejora el resultado con Tween 20.	Mejora el resultado con Tween. Igual que a pH 5. (Menos que con TEA)	Mejora el resultado con Tween. Elimina más que pH 5 y 7. (Menos que con TEA)
+ 1g.Tylose		
16.1 c) pH 5	16.2 c) pH 7	16.3 c) pH 9
		
Mejora el resultado con solución espesada.	Mejora el resultado con solución espesada. (Menos que con TEA)	Mejora el resultado con espesante. Elimina más que pH 5 y 7. (Menos que con TEA)

Observaciones comparativas de los resultados de las catas realizadas con las soluciones 15 y 16 en la muestra P1.

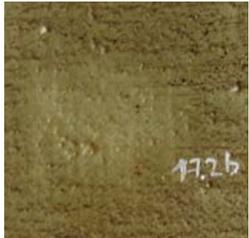
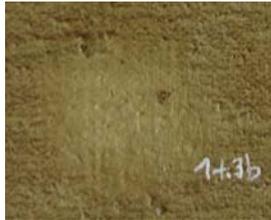
- El incremento del pH con la misma concentración de EDTA mejora la acción de las soluciones en ambas tablas, siendo la solución de pH 9 la que mejor actúa.
- Tanto la adición del tensoactivo Tween 20 como la del espesante Tylose, incrementan la acción de las soluciones progresivamente, en el caso de soluciones con EDTA reguladas con hidróxido de amonio. Las soluciones reguladas con TEA presentan menos mejoras con la adición de Tween, pero si se incrementa su resultado con la adición del gelificante Tylose.
- Existen diferencias significativas entre las soluciones reguladas con TEA e hidróxido de amonio con la misma concentración de EDTA, siendo las primeras con las que se obtienen mejores resultados.

Observaciones comparativas de los resultados de las catas realizadas con las soluciones de menor (13 y 14) y mayor (15 y 16) concentración en la muestra P1.

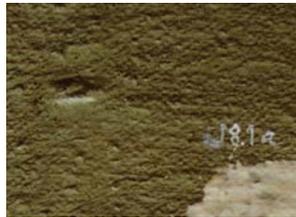
- El incremento de la concentración de EDTA en las soluciones incrementa los resultados obtenidos en las pruebas de limpieza.
- Tanto en las soluciones de menor y mayor concentración de EDTA Na₂ se observa un incremento de la acción de éstas cuando el pH se eleva.
- La adición del tensoactivo Tween 20 incrementa la acción de las soluciones progresivamente, independientemente de la concentración de EDTA, excepto la solución de mayor concentración regulada con TEA.
- La adición del gelificante Tylose incrementa la acción de las soluciones, independientemente de la concentración de EDTA que contengan.
- Las soluciones reguladas con TEA presentan mejores resultados que las soluciones con adición de Hidróxido de amonio, independientemente de cual sea su concentración.

1.6) Pruebas de limpieza con soluciones reguladas con Trizma.

Se han realizado pruebas de limpieza mediante soluciones acuosas con una concentración de 1 g de EDTA y 0'25g de EDTA Na2. Estas soluciones han sido reguladas a pH 5, 7 y 9 con la base Trizma. A las soluciones acuosas se les ha añadido en primer lugar el tensoactivo Tween 20 y segundo lugar el gelificante Tylose. Los resultados para las soluciones con 1g de EDTA se muestran en la tabla 17. Los resultados para las soluciones con 0'25g de EDTA Na2 se muestran en la tabla 16.

17.1) 1g EDTA + 25 ml. agua destilada.		
P1		
+ x g TRIZMA		
17.1 a) pH 5	17.2 a) pH 7	17.3 a) pH 9
		
Elimina la suciedad.	Elimina menos que anterior.	Elimina suciedad igual que pH 7.
+ 0'25 ml Tween 20		
17.1 b) pH 5	17.2 b) pH 7	17.3 b) pH 9
		
Mismo resultado que anterior.	Mejora resultado. Igual que con pH 5.	Mismo resultado que a pH 5 y 7 con Tween.
+ 1g.Tylose		
17.1 c) pH 5	17.2 c) pH 7	17.3 c) pH 9
		
Elimina un poco más con la solución espesada.	Mismo resultado que solución espesada a pH5.	Levemente menos que soluciones espesada a pH 5 y 7.

Limpieza Superficial de Pintura de Caballete
Mediante Soluciones Acuosas de EDTA

18) 0'25 g EDTA Na2 + 25 ml. agua destilada.		
P1		
+ x g TRIZMA		
18.1 a) pH 5	18.2 a) pH 7	18.3 a) pH 9
		
Elimina poco (Menos que EDTA)	Mismo resultado que a pH 5.	Muy poca diferencia respecto a pH 5 y 7.
+ 0'25 ml Tween 20		
18.1 b) pH 5	18.2 b) pH 7	18.3 b) pH 9
		
Mejora El resultado con Tween.	Mejora el resultado con Tween. Igual que a pH 5.	Mismo resultado que anterior.
+ 1g.Tylose		
18.1 c) pH 5	18.2 c) pH 7	18.3 c) pH 9
		
Elimina más que solución sola de EDTA a pH5.	Elimina más que solución sola de EDTA a pH 5. Elimina más que solución espesada a pH5	Elimina más que soluciones espesadas a pH 5 y 7, y más que solución de EDTA sola a pH 9.

Observaciones comparativas de los resultados de las catas realizadas con las soluciones 17 y 18 en la muestra P1.

- El incremento del pH en ambas soluciones mejora la acción de las soluciones en ambas tablas, pero las que contienen 1g de EDTA muestran los mismos resultados a pH 7 y 9.
- Las soluciones de la tabla 18 con una concentración de 0'25 g de EDTA Na₂ presenta mejores resultados que las soluciones con una concentración de 1 g de EDTA de la tabla 17.
- La adición de Tween 20 mejora los resultados de ambas soluciones.
- La adición del gelificante Tylose solo mejora las soluciones con concentración de EDTA Na₂.

Observaciones comparativas de los resultados de las soluciones con adición de Trizma (17), con las soluciones de la misma concentración (1 g de EDTA) reguladas con TEA (15) e hidróxido de amonio (16) en la muestra P1.

- El incremento del pH con la misma concentración de EDTA mejora la acción de las soluciones, siendo la solución de pH 9 la que mejor actúa.
- Las soluciones muestran diferentes resultados frente a la adición de Tween, dependiendo de la base añadida para regular su pH. Mientras que el Tween mejora la acción de las soluciones con Trizma e Hidróxido de amonio, en las soluciones con TEA no se aprecian cambios.
- De igual forma, las soluciones muestran diferentes resultados frente a la adición del gelificante Tylose. Las soluciones con TEA e Hidróxido de amonio presentan mejoras en sus resultados, mientras que en la que contiene Trizma no se aprecian mejoras en los resultados.
- Las soluciones reguladas con TEA presentan los mejores resultados de limpieza obtenidos con la misma concentración de EDTA. Seguidamente se encuentran los resultados obtenidos con las soluciones reguladas con Hidróxido de amonio. Por último, las soluciones reguladas con Trizma presentan resultados muy inferiores a los de las soluciones anteriores.

Observaciones comparativas de los resultados de las soluciones con adición de Trizma (18), con las soluciones de la misma concentración (0'25 g de EDTA Na2) reguladas con TEA (8) e hidróxido de amonio (9).

- El incremento del pH con la misma concentración de EDTA mejora la acción de las soluciones, siendo la solución de pH 9 la que mejor actúa.
- La adición tanto de Tween 20 como de Tylose aumenta la eficacia de los tres tipos de soluciones.
- Las soluciones reguladas con Trizma presentan los mejores resultados obtenidos con la misma concentración de EDTA Na2. En segundo lugar se encuentran los resultados de las soluciones reguladas con Hidróxido de amonio, y por último los resultados de las soluciones reguladas con TEA.

11.2 PRUEBAS DE LIMPIEZA EN LA MUESTRA P2

2.1) Pruebas preliminares de limpieza

Se han realizado diversas pruebas preliminares con soluciones acuosas comunes para ver la respuesta de los depósitos de suciedad a éstas. Las soluciones utilizadas son agua destilada, agua destilada + tensoactivo Tween 20, agua destilada + TEA, agua destilada + hidróxido de amonio, agua destilada + Vulpex. Los resultados de dichas pruebas se muestran a continuación en las tablas 1-5.

1) Agua destilada	
P2	
	La superficie oscurece. Hisopo aparentemente blanco. Elimina suciedad muy superficial

2) 25 ml agua destilada + 0'5 ml Tween 20	
P2	
	La superficie oscurece. Aumento del brillo, Hisopo aparentemente blanco. Elimina suciedad superficial igual que anterior.

3) 25ml agua destilada + 0'5 ml TEA	pH 9'5
P2	
	Hisopo aparentemente blanco. Superficie oscurecida, Mejor resultado que anteriores

Limpieza Superficial de Pintura de Caballete
Mediante Soluciones Acuosas de EDTA

4) 25 ml agua destilada+ 0'5 ml hidróxido de amonio	pH 10
P2	
	Superficie oscurecida. Aumento del brillo. Elimina mejor la suciedad que anteriores p2

5) 25 ml agua destilada+ 0'5 ml Vulpex	pH 9
P2	
	Superficie oscurecida. Aumento del brillo. Elimina suciedad superficial igual que anterior p2

Observaciones de los resultados de las catas realizadas con las soluciones 1, 2, 3, 4 y 5 en la muestra P2.

- El agua destilada elimina el polvo superficial. La superficie oscurece.
- Con la solución de agua destilada con adición de Tween 20 el resultado es igual al anterior.
- Con la solución de agua destilada con la adición de TEA el resultado mejora respecto a las soluciones anteriores. La superficie también pasma.
- Con la solución de agua destilada + hidróxido de amonio, se obtiene un resultado levemente mejor. También oscurece la superficie.
- Con la solución de agua destilada con adición de Vulpex se obtiene un resultado similar al de la anterior solución.

2.2) Pruebas de limpieza con EDTA Na₄

Se han realizado pruebas de limpieza con soluciones acuosas con EDTA Na₄. Se han realizado pruebas con soluciones a dos tipos de concentración. A cada una de las soluciones acuosas se les ha añadido en primer lugar el tensoactivo Tween 20 y en segundo lugar el gelificante Tylose. Los resultados de las soluciones de menor concentración se muestran en la tabla 6; los resultados de las soluciones de mayor concentración se muestran en la tabla 7.

6) 0'25 g. EDTA Na ₄ +25 ml agua destilada		pH 10
P2		
		Superficie oscurecida. Aumento del brillo. Elimina superficialmente la suciedad.
6.1) 0'25 g. EDTA Na ₄ +25 ml agua destilada+ 0'25 ml Tween 20		
		Superficie pasmada levemente. Elimina suciedad superficial.
6.2) 0'25 g. EDTA Na ₄ +25 ml agua destilada+ 0'25 ml Tween 20 + 1g.Tylose		
		Crea mucha espuma al aplicarlo. Elimina suciedad superficial.

7) 1g EDTA Na4 + 25 ml agua destilada		pH 11
P2		
		Elimina suciedad, pero también pigmentos rojos y tierras.
7.1) 1g EDTA Na4 + 25 ml agua destilada + 0'25 ml Tween 20		
		Elimina suciedad superficial, pero también pigmento azul.
7.2) 1g EDTA Na4 + 25 ml agua destilada + 0'25 ml Tween 20+ 1g.Tylose		
		Crea espuma al aplicarlo. Elimina suciedad, pero también pigmentos.

Observaciones comparativas de los resultados de las catas realizadas con las soluciones 6 y 7 en la muestra P2.

- Con el incremento en la proporción de EDTA Na4, se incrementan los resultados de la acción de la solución sobre la muestra P2.
- La adición del tensoactivo Tween 20 no varía en ningún caso el pH de la solución, así como la del espesante Tylosse.
- El pH de ambas soluciones es alcalino, pero la de menor proporción es de 10, mientras que la de mayor proporción es de 11. Esto también puede afectar a los resultados.
- Tanto la adición de tensoactivo como la de espesante Tylose reduce la tensión superficial de la solución, lo que en ambos casos reduce la acción de las dos soluciones de EDTA Na4, rebajándose así su poder limpiador.

2.3) Pruebas de limpieza con soluciones de EDTA Na₂ a menor concentración.

Se han realizado pruebas de limpieza mediante soluciones acuosas con una baja concentración de EDTA Na₂. Estas soluciones han sido reguladas a pH 5, 7 y 9 con dos tipos de bases. A cada una de las soluciones acuosas se les ha añadido en primer lugar el tensoactivo Tween 20 y en segundo lugar el gelificante Tylose. Los resultados para las soluciones reguladas con TEA se muestran en la tabla 8. Los resultados para las soluciones reguladas con hidróxido de amonio se dan en la tabla 9.

8) 0'25 g EDTA Na ₂ + 25 ml. agua destilada.		pH 4.5
P2		
	No se aprecian diferencias.	
+ x ml TEA+ 0'25 ml Tween 20+ 1g.Tylose		
8.1 a) pH 5	8.2 a) pH 7	8.3 a) pH 9
		
Superficie más brillante y oscura.	Elimina un poco de suciedad	-
+ 0'25 ml Tween 20		
8.1 b) pH 5	8.2 b) pH 7	8.3 b) pH 9
		
Produce espuma. Superficie más oscura.	Elimina igual que anterior a pH 5	No hay diferencias significativas.
+ 1g.Tylose		
8.1 c) pH 5	8.2 c) pH 7	8.3 c) pH 9
		
Produce espuma. Elimina un poco el pigmento azul.	Elimina igual que a pH 5.	Elimina suciedad, más que pH 5 y 7

Limpieza Superficial de Pintura de Caballete
Mediante Soluciones Acuosas de EDTA

9) 0'25 g EDTA Na2 + 25 ml. agua destilada.		pH 4.5
P2		
+ x ml hidróxido de amonio+ 0'25 ml Tween 20+ 1g.Tylose		
9.1 c) pH 5	9.2 c) pH 7	9.3 c) pH 9
		
Elimina un poco de suciedad.	Elimina suciedad, pero menos que a pH 5	Oscurece la superficie.

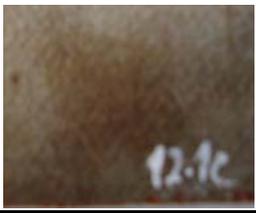
Observaciones comparativas de los resultados de las catas realizadas con las soluciones 8 y 9 en la muestra P2.

- El incremento de pH hace que disminuya la acción de la solución. En este caso es positivo, porque la solución a pH 5 elimina el pigmento.
- En las soluciones reguladas con TEA notamos un incremento de la eficacia con la adición de Tween 20 y gelificante Tylose.
- Las soluciones con adición de Hidróxido de amonio presentan mejores resultados de limpieza que las soluciones con adición de TEA.

2.4) Pruebas de limpieza con soluciones de EDTA Na₂ a mayor concentración.

Las soluciones de mayor concentración de EDTA Na₂ fueron ajustadas a pH 5, 7 y 9 mediante dos tipos de bases. A cada una de las soluciones acuosas se les ha añadido el tensoactivo Tween 20 y el gelificante Tylose. Los resultados para las soluciones reguladas con TEA se muestran en la tabla 11. Los resultados para las soluciones reguladas con hidróxido de amonio se dan en la tabla 12.

11) 0'5g EDTA Na ₂ + 25 ml. agua destilada.		pH 4.5
P2		
+ x ml TEA+ 0'25 ml Tween 20+ 1g.Tylose		
11.1 c) pH 5	11.2 c) pH 7	11.3 c) pH 9
		
Elimina levemente la suciedad	Elimina más suciedad que a pH 5	Elimina más suciedad que a pH 5 y 7

12) 0'5g EDTA Na ₂ + 25 ml. agua destilada.		pH 4.5
P2		
+ x ml hidróxido de amonio + 0'25 ml Tween 20 + 1g.Tylose		
12.1 c) pH 5	12.2 c) pH 7	12.3 c) pH 9
		
La superficie oscurece. Aumento del brillo	Elimina más suciedad que la solución a pH 5	Elimina más suciedad que las soluciones a pH 5 y 7.

Observaciones comparativas de los resultados de las catas realizadas con las soluciones 11 y 12 en la muestra P2.

- El incremento del pH en las soluciones hace que estas muestren mejores resultados.
- Los resultados son similares, pero notamos un incremento de éstos en las soluciones reguladas con hidróxido de amonio.

Observaciones comparativas de los resultados de las catas realizadas con las soluciones de menor (8 y 9) y mayor (11 y 12) concentración en la muestra P2.

- Las soluciones de menor concentración muestran un decrecimiento de su acción cuando el pH se eleva. Sucede a la inversa en las soluciones de mayor concentración.
- La concentración no es significativa de la acción de la solución.
- Las soluciones reguladas con hidróxido de amonio muestran mejores resultados.

2.5) Pruebas de limpieza con soluciones de EDTA a menor concentración.

Se han realizado pruebas de limpieza mediante soluciones acuosas con una baja concentración de EDTA. Estas soluciones han sido reguladas a pH 5, 7 y 9 con dos tipos de bases. A las soluciones acuosas se les ha añadido el tensoactivo Tween 20 y el gelificante Tylose. Los resultados para las soluciones reguladas con TEA se muestran en la tabla 13. Los resultados para las soluciones reguladas con hidróxido de amonio se dan en la tabla 14.

13) 0'25g EDTA + 25 ml. agua destilada.		
P2		
+ x ml TEA + 0'25 ml Tween 20 + 1g.Tylose		
13.1 c) pH 5	13.2 c) pH 7	13.3 c) pH 9
		
La superficie oscurece y aumenta el brillo. Elimina poca suciedad.	La superficie oscurece. Elimina ligeramente el pigmento azul.	Elimina el pigmento azul.

14) 0'25g EDTA + 25 ml. agua destilada.		
P2		
+ x ml hidróxido de amonio+ 0'25 ml Tween 20 + 1g.Tylose		
14.1 c) pH 5	14.2 c) pH 7	14.3 c) pH 9
		
Elimina suciedad. Superficie oscurecida.	Elimina un poco más que a pH 5.	Superficie oscurecida. Resultado muy similar al de pH 7.

Observaciones comparativas de los resultados de las catas realizadas con las soluciones 13y 14 en la muestra P2.

- Las soluciones suelen oscurecer la superficie.
- En ambas soluciones cuando se incrementa el pH se intensifican los resultados.
- No existen apenas diferencias apreciables entre los resultados de las dos soluciones, pero la regulada con adición de TEA elimina solubiliza el pigmento a pH 5 y 7.

2.6) Pruebas de limpieza con soluciones de EDTA a mayor concentración.

Se han realizado pruebas de limpieza mediante soluciones acuosas con una mayor concentración de EDTA. Estas soluciones han sido reguladas a pH 5, 7 y 9 con dos tipos de bases. A las soluciones acuosas se les ha añadido en primer lugar el tensoactivo Tween 20 y el gelificante Tylose. Los resultados para las soluciones reguladas con TEA se muestran en la tabla 15. Los resultados para las soluciones reguladas con hidróxido de amonio se dan en la tabla 16.

15) 1g EDTA + 25 ml. agua destilada.		
P2		
+ x ml TEA+ 0'25 ml Tween 20+ 1g.Tylose		
15.1 c) pH 5	15.2 c) pH 7	15.3 c) pH 9
		
Elimina la suciedad. Sup. oscurecida.	Elimina bien la suciedad. Sup. oscurecida.	Elimina el pigmento azul.

16) 1g EDTA + 25 ml. agua destilada.		
P2		
+ x ml hidróxido de amonio+ 0'25 ml Tween 20+ 1g.Tylose		
16.1 c) pH 5	16.2 c) pH 7	16.3 c) pH 9
		
Elimina el pigmento azul.	Elimina un poco menos el pigm. azul que con pH 5.	Elimina el pigmento azul, menos que con pH 5 y 7.

Observaciones comparativas de los resultados de las catas realizadas con las soluciones 15 y 16 en la muestra P2.

- Las dos soluciones con la misma concentración de EDTA muestran resultados inversos. Mientras que en la regulada con TEA los resultados se incrementan al elevar el pH, en la solución regulada con hidróxido de amonio sucede al contrario.

Observaciones comparativas de los resultados de las catas realizadas con las soluciones de menor (13 y 14) y mayor (15 y 16) concentración de EDTA en la muestra P2.

- El incremento de la concentración de EDTA en las soluciones solo incrementa la eficacia de la solución regulada con TEA. Los resultados obtenidos con las soluciones de mayor y menor concentración reguladas con hidróxido de amonio son similares.
- La acción de las soluciones aumenta cuando el pH se eleva, excepto en la solución de mayor concentración regulada con hidróxido de amonio.
- Las soluciones reguladas con TEA muestran unos resultados levemente mayores que las soluciones reguladas con hidróxido de amonio.

11.3 PRUEBAS DE LIMPIEZA EN LA MUESTRA P3

3.1) Pruebas preliminares de limpieza

Se han realizado diversas pruebas preliminares con soluciones acuosas comunes para ver la respuesta de los depósitos de suciedad a éstas. Las soluciones utilizadas son agua destilada, agua destilada + tensoactivo Tween 20, agua destilada + TEA, agua destilada + hidróxido de amonio, agua destilada + Vulpex. Los resultados de dichas pruebas se muestran a continuación en las tablas 1-5.

1) Agua destilada	
P3	
	Elimina suciedad muy superficial. La superficie oscurece.

2) 25 ml agua destilada + 0'5 ml Tween 20	
P3	
	Elimina suciedad muy levemente. La superficie oscurece. Aumento del brillo.

3) 25ml agua destilada + 0'5 ml TEA	pH 9'5
P3	
	Elimina suciedad superficial. Aumento del brillo

Limpieza Superficial de Pintura de Caballete
Mediante Soluciones Acuosas de EDTA

4) 25 ml agua destilada+ 0'5 ml hidróxido de amonio	pH 10
P3	
	Superficie más mate en las orillas. Hisopo manchado que anteriores p3. Superficie oscurece. Elimina suciedad superficial

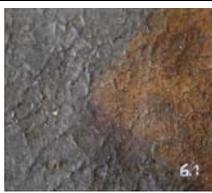
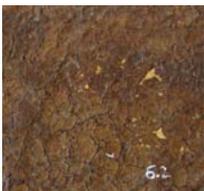
5) 25 ml agua destilada+ 0'5 ml Vulpex	pH 9
P3	
	Elimina la suciedad superficial. La superficie oscurece. Aumento del brillo.

Observaciones de los resultados de las catas realizadas con las soluciones 1, 2, 3, 4 y 5 en la muestra P3.

- El agua destilada elimina el polvo superficial.
- Con la solución de agua destilada con adición de Tween 20 la superficie oscurece y aumenta el brillo.
- Con la solución de agua destilada con la adición de TEA el resultado apenas se aprecia, pero la superficie aumenta su brillo.
- Con la solución de agua destilada + hidróxido de amonio, se obtiene un resultado levemente mejor que con las anteriores soluciones, pero pasma la superficie pictórica.
- Con la solución de agua destilada con adición de Vulpex se elimina el polvo superficial. La superficie oscurece y aumenta de brillo.

3.2) Pruebas de limpieza con EDTA Na₄

Se han realizado pruebas de limpieza con soluciones acuosas con EDTA Na₄. Se han realizado pruebas con soluciones a dos tipos de concentración. A cada una de las soluciones acuosas se les ha añadido en primer lugar el tensoactivo Tween 20 y en segundo lugar el gelificante Tylose. Los resultados de las soluciones de menor concentración se muestran en la tabla 6; los resultados de las soluciones de mayor concentración se muestran en la tabla 7.

6) 0'25 g. EDTA Na ₄ +25 ml agua destilada		pH 10
P3		
	Superficie oscurecida. Elimina parcialmente la suciedad. Aumento muy leve del brillo.	
6.1) 0'25 g. EDTA Na ₄ +25 ml agua destilada+ 0'25 ml Tween 20		
	Elimina suciedad superficial. No se aprecian apenas cambios a los resultados de solución 6.	
6.2) 0'25 g. EDTA Na ₄ +25 ml agua destilada+ 0'25 ml Tween 20 + 1g.Tylose		
	Crea mucha espuma al aplicarlo. Superficie más mate.	

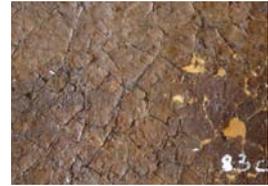
7) 1g EDTA Na4 + 25 ml agua destilada		pH 11
P3		
	Crea espuma al aplicarlo. Elimina pigmentos tierra, además de suciedad.	
7.1) 1g EDTA Na4 + 25 ml agua destilada + 0'25 ml Tween 20		
	Crea espuma al aplicarlo. Elimina pigmentos tierra. Mismo resultados que con solución 7.	
7.2) 1g EDTA Na4 + 25 ml agua destilada + 0'25 ml Tween 20+ 1g.Tylose		
	Crea espuma al aplicarlo. Elimina pigmentos tierra.	

Observaciones comparativas de los resultados de las catas realizadas con las soluciones 6 y 7 en la muestra P3.

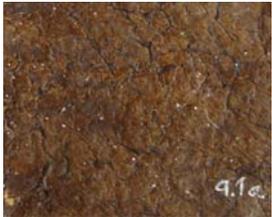
- Observamos que un incremento en la concentración de EDTA Na4 eleva la acción de la solución, aumentando la capacidad de la solución de eliminar suciedad superficial.
- Los resultados de las soluciones con y sin adición de Tween no varían en este caso.
- Las soluciones gelificadas muestran mejores resultados, solubilizando pigmentos en el caso de la de mayor concentración.

3.3) Pruebas de limpieza con soluciones de EDTA Na₂ a menor concentración.

Se han realizado pruebas de limpieza mediante soluciones acuosas con una baja concentración de EDTA Na₂. Estas soluciones han sido reguladas a pH 5, 7 y 9 con dos tipos de bases. A cada una de las soluciones acuosas se les ha añadido en primer lugar el tensoactivo Tween 20 y en segundo lugar el gelificante Tylose. Los resultados para las soluciones reguladas con TEA se muestran en la tabla 8. Los resultados para las soluciones reguladas con hidróxido de amonio se dan en la tabla 9.

8) 0'25 g EDTA Na ₂ + 25 ml. agua destilada.		pH 4.5
P3		
	Superficie más brillante. No se aprecian muchas diferencias.	
+ x ml TEA		
8.1 a) pH 5	8.2 a) Ph 7	8.3 a) pH 9
		
Apenas hay cambios respecto a pH 4.5	Superficie más oscura.	Elimina pigmento marrón
+ 0'25 ml Tween 20		
8.1 b) pH 5	8.2 b) pH 7	8.3 b) pH 9
		
Superficie más brillante.	Mejora el resultado con Tween.	Elimina pigmento marrón.
+ 1g.Tylose		
8.1 c) pH 5	8.2 c) pH 7	8.3 c) pH 9
		
Menor resultado que anterior p3. Al aclarar elimina un poco el pigmento marrón.	Elimina un poco de pigmento marrón	Produce espuma. Elimina pigmento marrón.

Limpieza Superficial de Pintura de Caballete
Mediante Soluciones Acuosas de EDTA

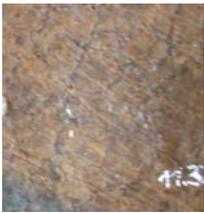
9) 0'25 g EDTA Na2 + 25 ml. agua destilada.		pH 4.5
P3		
+ x ml hidróxido de amonio		
9.1 a) pH 5	9.2 a) Ph 7	9.3 a) pH 9
		
Elimina muy poca suciedad. Apenas se aprecian cambios.	Elimina suciedad. Apenas se aprecian cambios.	Elimina pigmentos marrones. Aumento del brillo.
+ 0'25 ml Tween 20		
9.1 b) pH 5	9.2 b) pH 7	9.3 b) pH 9
		
Elimina más que anterior p3	Mismo resultado que anterior p3	Mismo resultado que anterior p3
+ 1g.Tylose		
9.1 c) pH 5	9.2 c) pH 7	9.3 c) pH 9
		
Elimina más que anterior p3.	Elimina más que anterior p3, superficie más brillante.	Mismo resultado que anterior p3

Observaciones comparativas de los resultados de las catas realizadas con las soluciones 8 y 9 en la muestra P3.

- El incremento de pH hace que aumente la acción de la solución.
- La adición tanto de Tween 20 como de Tylose incrementan la eficacia de las soluciones.
- Las soluciones reguladas con TEA respecto a las reguladas con hidróxido de Amonio, muestran una mejor eficacia.

3.4) Pruebas de limpieza con soluciones de EDTA Na₂ a mayor concentración.

Las soluciones de mayor concentración de EDTA Na₂ fueron ajustadas a pH 5, 7 y 9 mediante dos tipos de bases. A cada una de las soluciones acuosas se les ha añadido el tensoactivo Tween 20 y el gelificante Tylose. Los resultados para las soluciones reguladas con TEA se muestran en la tabla 11. Los resultados para las soluciones reguladas con hidróxido de amonio se dan en la tabla 12.

11) 0'5g EDTA Na ₂ + 25 ml. agua destilada.		pH 4.5
P3		
+ x ml TEA+ 0'25 ml Tween 20+ 1g.Tylose		
11.1 c) pH 5	11.2 c) pH 7	11.3 c) pH 9
		
Produce espuma. Elimina suciedad.	Produce espuma. Elimina suciedad.	Produce espuma. Elimina algunos pigmentos.

12) 0'5g EDTA Na ₂ + 25 ml. agua destilada.		pH 4.5
P3		
+ x ml hidróxido de amonio + 0'25 ml Tween 20 + 1g.Tylose		
12.1 c) pH 5	12.2 c) pH 7	12.3 c) pH 9
		
Elimina muy levemente. Aumenta el brillo muy poco.	Mismo resultado que anterior solución a pH 5.	Mismo resultado que a pH 5 y 7.

Observaciones comparativas de los resultados de las catas realizadas con las soluciones 11 y 12 en la muestra P3.

- En el caso de las soluciones con adición de TEA los resultados se incrementan cuanto mayor sea el valor de pH.
- En el caso de las soluciones con adición de hidróxido de amonio los resultados son iguales a distintos valores de pH.
- Por tanto, las soluciones reguladas con TEA muestran unos mejores resultados.

Observaciones comparativas de los resultados de las catas realizadas con las soluciones de menor (8 y 9) y mayor (11 y 12) concentración de EDTA Na₂ en la muestra P3.

- El incremento de la concentración de EDTA Na₂ en las soluciones no influye en la eficacia de su acción. Los resultados de la solución de menor concentración con TEA son similares a los obtenidos con la solución a mayor concentración con TEA.
- La eficacia de las soluciones se incrementa cuando el valor de pH es más elevado, excepto en la solución de mayor concentración regulada con hidróxido de amonio.
- Las soluciones reguladas con TEA muestran una mayor acción.

3.5) Pruebas de limpieza con soluciones de EDTA a menor concentración.

Se han realizado pruebas de limpieza mediante soluciones acuosas con una baja concentración de EDTA. Estas soluciones han sido reguladas a pH 5, 7 y 9 con dos tipos de bases. A las soluciones acuosas se les ha añadido el tensoactivo Tween 20 y el gelificante Tylose. Los resultados para las soluciones reguladas con TEA se muestran en la tabla 13. Los resultados para las soluciones reguladas con hidróxido de amonio se dan en la tabla 14.

13) 0'25g EDTA + 25 ml. agua destilada.		
P3		
+ x ml TEA + 0'25 ml Tween 20 + 1g.Tylose		
13.1 c) pH 5	13.2 c) pH 7	13.3 c) pH 9
		
Elimina suciedad. Aumento del brillo. La superficie oscurece ligeramente.	Oscurece bastante la superficie. Elimina más suciedad que el anterior a pH 5	Elimina el pigmento marrón. La sup. Oscurece.

14) 0'25g EDTA + 25 ml. agua destilada.		
P3		
+ x ml hidróxido de amonio+ 0'25 ml Tween 20 + 1g.Tylose		
14.1 c) pH 5	14.2 c) pH 7	14.3 c) pH 9
		
Elimina muy poco.	Elimina más suciedad que a pH5.	Elimina más suciedad que pH5 y 7. Mejor resultado de todas las pruebas.

Observaciones comparativas de los resultados de las catas realizadas con las soluciones 13 y 14 en la muestra P3.

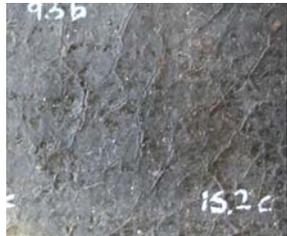
- Un pH elevado incrementa la acción de las soluciones.
- Se observan pequeñas mejoras en los resultados de las soluciones con adición de TEA y respecto con los de las soluciones de hidróxido de amonio.

Limpieza Superficial de Pintura de Caballete
Mediante Soluciones Acuosas de EDTA

3.6) Pruebas de limpieza con soluciones de EDTA a mayor concentración.

Se han realizado pruebas de limpieza mediante soluciones acuosas con una mayor concentración de EDTA. Estas soluciones han sido reguladas a pH 5, 7 y 9 con dos tipos de bases. A las soluciones acuosas se les ha añadido en primer lugar el tensoactivo Tween 20 y el gelificante Tylose. Los resultados para las soluciones reguladas con TEA se muestran en la tabla 15. Los resultados para las soluciones reguladas con hidróxido de amonio se dan en la tabla 16.

15) 1g EDTA + 25 ml. agua destilada.		
P1		
+ x ml TEA+ 0'25 ml Tween 20+ 1g.Tylose		
15.1 c) pH 5	15.2 c) pH 7	15.3 c) pH 9
		
Elimina suciedad.	Elimina más que anteriores.	Mejora los resultados.

16) 1g EDTA + 25 ml. agua destilada.		
P1		
+ x ml hidróxido de amonio+ 0'25 ml Tween 20+ 1g.Tylose		
16.1 c) pH 5	16.2 c) pH 7	16.3 c) pH 9
		
Elimina bien, pero menos que con TEA	Mismo resultado que con pH 5. Superficie oscurece.	Mismo resultado que con pH 5 y 7. Superficie oscurece.

Observaciones comparativas de los resultados de las catas realizadas con las soluciones 15 y 16 en la muestra P3.

- En el caso de las soluciones con adición de TEA los resultados se incrementan cuanto mayor sea el valor de pH.
- En el caso de las soluciones con adición de hidróxido de amonio los resultados son iguales a distintos valores de pH.

Observaciones comparativas de los resultados de las catas realizadas con las soluciones de menor (13 y 14) y mayor (15 y 16) concentración de EDTA en la muestra P3.

- El incremento de la concentración de EDTA en las soluciones no influye en la eficacia de su acción. Los resultados de la solución de menor concentración con TEA son similares a los obtenidos con la solución a mayor concentración con TEA.
- La eficacia de las soluciones se incrementa cuando el valor de pH es más elevado, excepto en la solución de mayor concentración regulada con hidróxido de amonio.
- Las soluciones reguladas con TEA muestran una mayor acción.

11.4 PRUEBAS DE LIMPIEZA EN LA MUESTRA P4

4.1) Pruebas preliminares de limpieza

Se han realizado diversas pruebas preliminares con soluciones acuosas comunes para ver la respuesta de los depósitos de suciedad a éstas. Las soluciones utilizadas son agua destilada, agua destilada + tensoactivo Tween 20, agua destilada + TEA, agua destilada + hidróxido de amonio, agua destilada + Vulpex. Los resultados de dichas pruebas se muestran a continuación en las tablas 1-5.

1) Agua destilada	
P4	
	Elimina la suciedad muy superficial. Aumenta el brillo

2) 25 ml agua destilada + 0'5 ml Tween 20	
P4	
	Elimina suciedad levemente. Superficie aumenta de brillo.

3) 25ml agua destilada + 0'5 ml TEA	pH 9'5
P4	
	Elimina levemente la suciedad. Aumento del brillo.

Limpieza Superficial de Pintura de Caballete
Mediante Soluciones Acuosas de EDTA

4) 25 ml agua destilada+ 0'5 ml hidróxido de amonio		pH 10
P1		
	Aumento del brillo. Hisopo manchado. Elimina suciedad superficial.	

5) 25 ml agua destilada+ 0'5 ml Vulpex		pH 9
P4		
	Aumento del brillo. Mismo resultado aparente que anterior p4.	

Observaciones de los resultados de las catas realizadas con las soluciones 1, 2, 3, 4 y 5 en la muestra P4.

- El agua destilada elimina el polvo superficial. La superficie aumenta su brillo.
- Con la solución de agua destilada con adición de Tween 20 se obtienen resultados similares al agua destilada.
- Con la solución de agua destilada con la adición de TEA el resultado es similar al de las anteriores catas.
- Con la solución de agua destilada + hidróxido de amonio, se obtiene un resultado ligeramente mejor que con las anteriores soluciones.
- Con la solución de agua destilada con adición de Vulpex se obtiene un resultado similar al conseguido con la solución de agua destilada e hidróxido de amonio.

4.2) Pruebas de limpieza con EDTA Na4

Se han realizado pruebas de limpieza con soluciones acuosas con EDTA Na4. Se han realizado pruebas con soluciones a dos tipos de concentración. A cada una de las soluciones acuosas se les ha añadido en primer lugar el tensoactivo Tween 20 y en segundo lugar el gelificante Tylose. Los resultados de las soluciones de menor concentración se muestran en la tabla 6; los resultados de las soluciones de mayor concentración se muestran en la tabla 7.

6) 0'25 g. EDTA Na4 +25 ml agua destilada		pH 10
P4		
	Elimina levemente algunos pigmentos color tierra. Elimina parcialmente la suciedad.	
6.1) 0'25 g. EDTA Na4 +25 ml agua destilada+ 0'25 ml Tween 20		
	Elimina suciedad superficial. Aumenta el brillo. Elimina levemente algunos pigmentos.	
6.2) 0'25 g. EDTA Na4 +25 ml agua destilada+ 0'25 ml Tween 20 + 1g.Tylose		
	Crea mucha espuma al aplicarlo. Aumenta el brillo. Resultados aparentemente iguales que en solución 6.1	

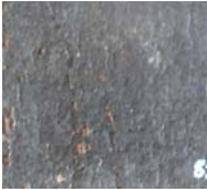
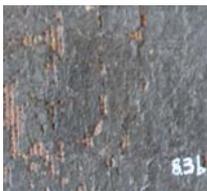
7) 1g EDTA Na4 + 25 ml agua destilada		pH 11
P4		
	Elimina suciedad y pigmentos tierra.	
7.1) 1g EDTA Na4 + 25 ml agua destilada + 0'25 ml Tween 20		
	Crea espuma al aplicarlo. Elimina pigmentos tierra.	
7.2) 1g EDTA Na4 + 25 ml agua destilada + 0'25 ml Tween 20+ 1g.Tylose		
	Elimina pigmentos tierra.	

Observaciones comparativas de los resultados de las catas realizadas con las soluciones 6 y 7 en la muestra P4.

- Observamos que un incremento en la concentración de EDTA Na4 eleva la acción de la solución, aumentando la capacidad de la solución de eliminar suciedad superficial.
- Los resultados de las soluciones aumentan con la adición de Tween en ambas soluciones.
- Las soluciones gelificadas muestran una mayor acción, solubilizando pigmentos en el caso de la de mayor concentración.

4.3) Pruebas de limpieza con soluciones de EDTA Na₂ a menor concentración.

Se han realizado pruebas de limpieza mediante soluciones acuosas con una baja concentración de EDTA Na₂. Estas soluciones han sido reguladas a pH 5, 7 y 9 con dos tipos de bases. A cada una de las soluciones acuosas se les ha añadido en primer lugar el tensoactivo Tween 20 y en segundo lugar el gelificante Tylose. Los resultados para las soluciones reguladas con TEA se muestran en la tabla 8. Los resultados para las soluciones reguladas con hidróxido de amonio se dan en la tabla 9.

8) 0'25 g EDTA Na ₂ + 25 ml. agua destilada.		pH 4.5
P4		
	Superficie más brillante. Elimina suciedad superficial y estrato marrón.	
+ x ml TEA		
8.1 a) pH 5	8.2 a) Ph 7	8.3 a) pH 9
		
Mismo resultado que con pH 4.5	Elimina estrato marrón.	Elimina estrato marrón. Mismo resultado que a pH 7.
+ 0'25 ml Tween 20		
8.1 b) pH 5	8.2 b) pH 7	8.3 b) pH 9
		
Mismo resultado que sin Tween.	Elimina estrato marrón.	Produce espuma. Elimina estrato marrón.
+ 1g. Tylose		
8.1 c) pH 5	8.2 c) pH 7	8.3 c) pH 9
		
Al aclarar elimina estrato marrón. Superficie más brillante.	Elimina estrato marrón.	Produce espuma. Menor resultado que anterior P4.

Limpieza Superficial de Pintura de Caballete
Mediante Soluciones Acuosas de EDTA

9) 0'25 g EDTA Na2 + 25 ml. agua destilada		pH 4.5
P4		
+ x ml hidróxido de amonio		
9.1 a) pH 5	9.2 a) pH 7	9.3 a) pH 9
		
Elimina muy poca suciedad.	Elimina suciedad capa marrón. Aumento del brillo.	Aumento del brillo. Elimina muy poco la capa marrón.
+ 0'25 ml Tween 20		
9.1 b) pH 5	9.2 b) pH 7	9.3 b) pH 9
		
No se aprecian cambios respecto al anterior p4	Mismo resultado que anterior p4.	Mismo resultado que anterior p4.
+ 1g. Tylose		
9.1 c) pH 5	9.2 c) pH 7	9.3 c) pH 9
		
Elimina misma suciedad que anterior p4, pero aumenta el brillo.	Mismo resultado que anterior p4.	Mismo resultado que anterior p4.

Observaciones comparativas de los resultados de las catas realizadas con las soluciones 8 y 9 en la muestra P4.

- El incremento de pH hace que aumente la acción de la solución.
- La adición tanto de Tween 20 como de Tylose no incrementan significativamente la eficacia de las soluciones reguladas con Hidróxido de amonio y con TEA.
- Las soluciones reguladas con TEA respecto a las reguladas con hidróxido de Amonio muestran una mejor eficacia.

4.4) Pruebas de limpieza con soluciones de EDTA Na₂ a mayor concentración.

Las soluciones de mayor concentración de EDTA Na₂ fueron ajustadas a pH 5, 7 y 9 mediante dos tipos de bases. A cada una de las soluciones acuosas se les ha añadido en primero lugar el tensoactivo Tween 20 y en segundo lugar el gelificante Tylose. Los resultados para las soluciones reguladas con TEA se muestran en la tabla 11. Los resultados para las soluciones reguladas con hidróxido de amonio se dan en la tabla 12.

11) 0'5g EDTA Na ₂ + 25 ml. agua destilada.		pH 4.5
P4		
+ x ml TEA		
11.1 a) pH 5	11.2 a) pH 7	11.3 a) pH 9
		
Elimina capa suciedad marrón. Superficie mate irregular.	Elimina menos suciedad que a pH 5.	Elimina menos suciedad que a pH 5 y 7
+ 0'25 ml Tween 20		
11.1 b) pH 5	11.2 b) pH 7	11.3 b) pH 9
		
Elimina capa suciedad marrón, menor resultado con Tween.	Menor resultado con Tween. Superficie mate.	Menor resultado que anterior p4
+ 1g. Tylose		
11.1 c) pH 5	11.2 c) pH 7	11.3 c) pH 9
		
Produce espuma. Elimina menos que anteriores p4.	Produce espuma.	Produce espuma. Elimina poca suciedad.

Limpieza Superficial de Pintura de Caballete
Mediante Soluciones Acuósas de EDTA

12) 0'5g EDTA Na ₂ + 25 ml. agua destilada.		pH 4.5
P4		
+ x ml hidróxido de amonio		
12.1 a) pH 5	12.2 a) pH 7	12.3 a) pH 9
		
Elimina muy poco.	Elimina igual que a pH 5.	Elimina un poco, más que pH 5 y 7.
+ 0'25 ml Tween 20		
12.1 b) pH 5	12.2 b) pH 7	12.3 b) pH 9
		
Mismo resultado que anterior.	Mismo resultado que solución a pH 5 con Tween.	Elimina lo mismo que solución a pH 5 y 7.
+ 1g. Tylose		
12.1 c) pH 5	12.2 c) pH 7	12.3 c) pH 9
		
Elimina un poco más que antes.	Mismo resultado que solución espesada a pH 5.	Mismo resultado que solución espesada a pH 5 y 7.

Observaciones comparativas de los resultados de las catas realizadas con las soluciones 11 y 12 en la muestra P4.

- El incremento del pH con la misma concentración de EDTA Na₂ mejora la acción de las soluciones reguladas con TEA, siendo la solución de pH 9 la que mejor actúa. Pero las catas realizadas las soluciones con adición de hidróxido de amonio no muestran ningún cambio significativo con la variación de pH.
- La adición del tensoactivo Tween 20 y la del espesante Tylose, rebajan la acción de las soluciones reguladas con TEA y producen ningún efecto en las soluciones reguladas con hidróxido de amonio.
- En ambas pruebas obtenemos resultados similares, pero aunque se trate de soluciones reguladas al mismo pH existen pequeñas diferencias, probablemente por la base añadida para regular el pH. De esta forma, en las soluciones con adición de hidróxido de amonio no existen diferencias significativas entre las soluciones de pH 5 y 7, mientras que las soluciones con adición de TEA hay diferencia entre las soluciones con diferentes pH.

Observaciones comparativas de los resultados de las catas realizadas con las soluciones de menor (8 y 9) y mayor (11 y 12) concentración en la muestra P4.

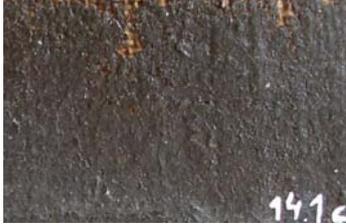
- El incremento de la concentración de EDTA Na₂ incrementa los resultados obtenidos en las pruebas de limpieza.
- Tanto en las soluciones de menor y mayor concentración de EDTA Na₂ se observa un incremento de la acción de éstas cuando el pH se eleva.
- La adición del tensoactivo Tween 20 y la del espesante Tylose, no incrementan la acción de las soluciones de menor concentración, y disminuyen la acción de las soluciones de mayor concentración.
- Los resultados de las pruebas de limpieza realizadas con las soluciones de menor concentración, en general, no presentan variaciones significativas entre sí. Los resultados de las catas realizadas con las soluciones de mayor concentración parecen disminuir con la adición de hidróxido de amonio en vez de TEA.

4.5) Pruebas de limpieza con soluciones de EDTA a menor concentración.

Se han realizado pruebas de limpieza mediante soluciones acuosas con una baja concentración de EDTA. Estas soluciones han sido reguladas a pH 5, 7 y 9 con dos tipos de bases. A las soluciones acuosas se les ha añadido en primer lugar el tensoactivo Tween 20 y segundo el gelificante Tylose. Los resultados para las soluciones reguladas con TEA se muestran en la tabla 13. Los resultados para las soluciones reguladas con hidróxido de amonio se dan en la tabla 14.

13) 0'25g EDTA + 25 ml. agua destilada.		
P4		
+ x ml TEA		
13.1 a) pH 5	13.2 a) pH 7	13.3 a) pH 9
		
Elimina el pigmento marrón. Aumento del brillo	Elimina suciedad, pero no pigmento.	Elimina más suciedad que pH 5 y 7, pero no elimina pigmentos.
+ 0'25 ml Tween 20		
13.1 b) pH 5	13.2 b) pH 7	13.3 b) pH 9
		
Elimina suciedad y un poco de pigmento marrón. La superficie oscurece y aumenta de brillo.	Mismo resultado que anterior p4. Aumento de brillo.	Mismo resultado que anterior p4.
+ 1g. Tylose		
13.1 c) pH 5	13.2 c) pH 7	13.3 c) pH 9
		
Elimina suciedad.	Elimina suciedad, superf. Más brillante.	Mismo resultado que anterior p4.

Limpieza Superficial de Pintura de Caballete
Mediante Soluciones Acuosas de EDTA

14) 0'25g EDTA + 25 ml. agua destilada.		
P4		
+ x ml hidróxido de amonio.		
14.1 a) pH 5	14.2 a) pH 7	14.3 a) pH 9
		
Elimina muy poco el pigmento marrón.	Elimina suciedad (no pigmentos)	Elimina la suciedad, más que a pH 5.
+ 0'25 ml Tween 20		
14.1 b) pH 5	14.2 b) pH 7	14.3 b) pH 9
		
Elimina pigmento marrón, pero menos que sin Tween.	Elimina suciedad. Aumento del brillo, sup. oscurecida.	Elimina menos que solución con pH 7 y Tween.
+ 1g. Tylose		
14.1 c) pH 5	14.2 c) pH 7	14.3 c) pH 9
		
No elimina apenas pigmento. Aumento del brillo.	Mismo resultado que sin espesar la solución.	Mismo resultado que solución espesada a pH 7.

Observaciones comparativas de los resultados de las catas realizadas con las soluciones 13y 14 en la muestra P4.

- El incremento del pH con la misma concentración de EDTA mejora la acción de las soluciones en ambas tablas, siendo la solución de pH 9 la que mejor actúa.
- Tanto la adición del tensoactivo Tween 20 como la del espesante Tylose, incrementan la acción de las soluciones con adición de TEA. En el caso de las soluciones reguladas con Hidróxido de amonio el gelificante Tylose no incrementa el resultado de las pruebas.
- Existen diferencias entre las soluciones reguladas con TEA e hidróxido de amonio con la misma concentración de EDTA, siendo las primeras con las que se obtienen mejores resultados.

4.6) Pruebas de limpieza con soluciones de EDTA a mayor concentración.

Se han realizado pruebas de limpieza mediante soluciones acuosas con una mayor concentración de EDTA. Estas soluciones han sido reguladas a pH 5, 7 y 9 con dos tipos de bases. A las soluciones acuosas se les ha añadido en primer lugar el tensoactivo Tween 20 y segundo lugar el gelificante Tylose. Los resultados para las soluciones reguladas con TEA se muestran en la tabla 15. Los resultados para las soluciones reguladas con hidróxido de amonio se dan en la tabla 16.

15) 1g EDTA + 25 ml. agua destilada.		
P4		
+ x ml TEA		
15.1 a) pH 5	15.2 a) pH 7	15.3 a) pH 9
		
Elimina suciedad. Superf. Más brillante.	Elimina más suciedad que a pH5. Sup. más brillante.	Elimina más que soluciones a pH 5 y 7.
+ 0'25 ml Tween 20		
15.1 b) pH 5	15.2 b) pH 7	15.3 b) pH 9
		
Mejoran los resultados con Tween.	Mejora resultado con Tween. Aumento del brillo.	Mejoran los resultados. Elimina más que a ph 5 y 7.
+ 1g.Tylose		
15.1 c) pH 5	15.2 c) pH 7	15.3 c) pH 9
		
Elimina igual que solución sin espesar. Aumento del brillo.	Mejoran los resultados. Resultado similar a solución espesada pH5.	Mejoran los resultados con la solución espesada de pH5 y 7.

Limpieza Superficial de Pintura de Caballete
Mediante Soluciones Acuosas de EDTA

16) 1g EDTA + 25 ml. agua destilada.		
P4		
+ x ml Hidróxido de amonio.		
16.1 a) pH 5	16.2 a) pH 7	16.3 a) pH 9
		
Elimina bien la suciedad 8Me- nos que con TEA)	Elimina igual que solución a pH5. Menos que con TEA	Elimina más que pH 5 y 7, Mis- mo resultado que con TEA.
+ 0'25 ml Tween 20		
16.1 b) pH 5	16.2 b) pH 7	16.3 b) pH 9
		
Resultado igual al anterior.	Elimina algunos pigmentos.	Mismo resultado que anterior.
+ 1g. Tylose		
16.1 c) pH 5	16.2 c) pH 7	16.3 c) pH 9
		
Elimina menos que anteriores.	Elimina menos que anteriores.	Mismo resultado que anterior.

Observaciones comparativas de los resultados de las catas realizadas con las soluciones 15 y 16 en la muestra P4.

- Los resultados se incrementan al elevar el pH para las catas realizadas con los dos tipos de soluciones.
- En el caso de las soluciones con adición de TEA el tensoactivo Tween 20 aumenta los resultados obtenidos con éstas. En el caso de las soluciones con hidróxido de amonio solo parece aumentar la acción de la solución a pH 7.
- El gelificante Tylose ayuda a incrementar los resultados de la solución regulada con TEA, mientras que en las soluciones reguladas con hidróxido de amonio no varía los resultados o los rebaja.
- Los resultados de las pruebas realizadas con ambos tipos de soluciones con EDTA no muestran diferencias significativas entre ellos.

Observaciones comparativas de los resultados de las catas realizadas con las soluciones de menor (13 y 14) y mayor (15 y 16) concentración de EDTA en la muestra P4.

- El incremento de la concentración de EDTA en las soluciones no influye en la eficacia de su acción. Con ambas concentraciones se obtienen resultados similares.
- El incremento de pH aumenta la eficacia todas las soluciones, independientemente de cual sea su concentración.
- En las soluciones de menor concentración reguladas con TEA se aprecia una mejoría en los resultados obtenidos frente a las soluciones de menor concentración con hidróxido de amonio. En las soluciones de mayor concentración no se aprecian apenas diferencias entre sí.
- La adición de Tween 20 parece incrementar los resultados de las soluciones con adición de TEA, a ambas concentraciones, al igual que en la solución de menor concentración con hidróxido de amonio. En las soluciones reguladas con hidróxido de amonio de mayor concentración parece no tener un papel decisivo.
- El gelificante Tylose ayuda a incrementar los resultados de las soluciones reguladas con TEA a ambas concentraciones de EDTA, mientras que en las soluciones con hidróxido de amonio parece no incrementar los resultados de éstas.

12 CONCLUSIONES

Después de haber realizado una revisión bibliográfica acerca del EDTA, podemos establecer que el interés acerca de la utilización de los quelantes para la limpieza de pintura de caballete aumenta, consecuentemente con la necesidad de encontrar sistemas de limpieza más selectivos. No obstante, hacen falta más estudios concretos acerca de la utilización de soluciones acuosas con quelantes, ya que apenas podemos encontrar información sobre ellos.

En particular, para el agente EDTA la información es escasa, lo que hace necesarios más estudios acerca de los protocolos necesarios para su correcto uso en la eliminación de depósitos de suciedad superficial, así como rangos de pH adecuado de las soluciones para una mejor efectividad, variación de concentración de las soluciones, variaciones de la eficacia de las soluciones en función de las bases añadidas y diferentes agentes químicos con los que estas soluciones se pueden combinar para potenciar su acción, como los tensoactivos no iónicos o los gelificantes.

A partir de la investigación realizada se pueden destacar las siguientes conclusiones acerca de los diversos parámetros anteriormente descritos para las soluciones de sal tetrasódica de EDTA, sal bisódica de EDTA y EDTA utilizadas en las pruebas de limpieza llevadas a cabo:

Soluciones con EDTA Na₄

- En la utilización de EDTA Na₄ un incremento de la concentración hace que los resultados obtenidos en las cuatro muestras sean claramente más satisfactorios. Con el aumento de concentración aumenta la eficacia de la solución.
- En las dos soluciones el pH es muy alcalino, por lo que debería reducirse un poco con la adición de un ácido, para que estas no supongan un riesgo para la capa pictórica.
- En referencia al tensoactivo no iónico utilizado Tween 20 y el espesante Tylose tenemos dos reacciones distintas. En la primera y segunda muestra los dos agentes parecen disminuir la acción de la solución, mientras que para las muestras 3 y 4 la acción de la solución se incrementa, hasta solubilizar los pigmentos presentes en la capa pictórica. Esto probablemente sea debido a las características de cada depósito de suciedad y tipo de película pictórica.

Soluciones con EDTA Na₂

- Un incremento de la concentración de EDTA Na₂ no siempre comporta una mejor eficacia en los resultados obtenidos. Para las pruebas realizadas en la muestra 1 y 4 estos se incrementan, pero para las muestras 2 y 3 este cambio no es significativo.
- Normalmente se observa un incremento de la acción de las soluciones de mayor y menor concentración cuando se eleva el pH, dando mejores resultados aquellas que se sitúan en valores de 9.
- Para las soluciones aplicadas con adición de tensoactivo Tween 20 y Tylose tenemos diversos resultados dependiendo de la capa pictórica donde se hayan aplicado. En la muestra 1 vemos claramente que incrementan su poder limpiador, en cambio, en la muestra 4 vemos como no hacen efecto en la solución de menor concentración y rebaja el efecto en las soluciones de mayor concentración. Esta diferencia solo explica entendiendo que las características de cada capa pictórica y depósito de suciedad son distintas, y por tanto responden en este caso de manera distinta a un cambio de la tensión superficial de la solución.
- Normalmente, las soluciones a diferentes concentraciones muestran unos resultados más satisfactorios cuando la base añadida a éstas es TEA. No obstante, en la muestra 2 y 3 las soluciones de menor concentración con hidróxido de amonio presentan mejores resultados.

Soluciones con EDTA

- El incremento de las concentraciones en las soluciones no es significativo para su efectividad, excepto en la muestra 1. Los resultados obtenidos a diferentes concentraciones para las demás capas pictóricas son similares.
- El incremento de pH aumenta la eficacia todas las soluciones, independientemente de cual sea su concentración, dando mejores resultados aquellas que sitúan en el valor 9.
- La adición del tensoactivo Tween 20 solo tiene un papel significativo dependiendo de la base añadida a la solución y de la capa pictórica a la que se aplica. Por ejemplo, para la muestra 1 las soluciones a diferentes concentraciones con hidróxido de amonio muestran mejores resultados con la adición de Tween 20, mientras que el

incremento de los resultados para la muestra 4 se da con las soluciones reguladas con TEA.

- La adición del gelificante Tylose incrementa los resultados de las soluciones de mayor y menor concentración en las muestras, exceptuando los de las soluciones reguladas con hidróxido de amonio en la muestra 4. De nuevo, esto puede deberse al tipo de capa pictórica a la que se aplica la solución y la base añadida a estas.
- Hay una diferencia significativa en los todos los resultados obtenidos en las cuatro muestras con las soluciones (ya sean de mayor o de menor concentración) cuando éstas están reguladas mediante la adición de TEA, ya que muestran una mejoría respecto a las soluciones reguladas con hidróxido de amonio (de mayor o menor concentración).

En general, las soluciones que muestran mejores resultados son aquellas que contienen EDTA. Seguidamente encontramos los resultados obtenidos con las soluciones de EDTA Na₂, y por último los resultados de las soluciones con EDTA Na₄.

Un aumento de la concentración no siempre es sinónimo de mayor efectividad de la solución. Dependerá del tipo de EDTA aplicado y de la capa pictórica y tipo de depósito a eliminar. Los resultados de las soluciones con EDTA Na₄ responden favorablemente a un aumento de la concentración en todos los casos. Para los resultados obtenidos con las soluciones de EDTA Na₂ y EDTA un incremento de la concentración solo supone una mejoría en ciertos casos, lo que hipotéticamente se atribuye a la naturaleza del depósito a eliminar y capa pictórica.

Se puede establecer que comúnmente las soluciones actúan de una forma más activa cuando el pH de éstas se eleva, siendo 9 el pH con el que normalmente las soluciones muestran mejores resultados.

Tanto el tensoactivo Tween 20 como el gelificante Tylose pueden incrementar la acción de las soluciones. Tras todas las pruebas de limpieza realizadas se puede establecer que su acción depende de cuatro puntos básicos: En primer lugar, la acción de estos dependerá del depósito a eliminar y naturaleza de la capa pictórica donde se apliquen las soluciones. En segundo lugar, la acción de estos agentes dependerá de la base añadida a las soluciones para regular su pH. En tercer lugar, dependerá de la concentración de las soluciones. Y en cuarto lugar, dependerá del tipo de EDTA que contenga la solución. Es por todos estos factores, por

los cuales un tensoactivo y un gelificante no siempre garantizan una eficacia superior a la de las soluciones libres.

Por tanto, el tipo de base añadida tiene un papel más importante de lo que a priori se esperaba. Además de ser uno de los puntos clave en la respuesta del tensoactivo y gelificante añadidos a las soluciones, dependiendo de la base que se añada a una solución con un determinado tipo de EDTA, esta mostrará mejores resultados. Para el EDTA Na₄, la base que normalmente incrementa los resultados de las soluciones es el hidróxido de amonio. Para soluciones con concentraciones de EDTA Na₂ y EDTA, generalmente, con la base TEA se obtienen mejores resultados que con las soluciones reguladas mediante hidróxido de amonio y Trizma (solo probadas en la muestra P1). Estos resultados, de nuevo, están sujetos al tipo de depósito de suciedad y capa pictórica.

En los últimos años, la información más relevante acerca de las soluciones con quelantes para utilizaciones sobre pintura de caballete hace referencia al ácido cítrico y sus derivados. Pero este y otro tipo de quelantes aun no están suficientemente desarrollados mediante investigaciones en este campo de la restauración. El EDTA es uno de estos agentes quelantes muy poco desarrollado en el área de la restauración de pintura de caballete, que constituye una alternativa eficaz gracias a su elevado poder como secuestrante de iones metálicos. Este estudio supone una introducción a este tipo de investigaciones. Por ello, es necesario seguir desarrollando estudios que analicen detalladamente otras cuestiones acerca de su uso, como la composición de los depósitos de suciedad que pueden eliminar las soluciones acuosas con EDTA, o el análisis de los posibles residuos que estas soluciones puedan comportar. Solo de esta forma se podrá llegar a verificar la auténtica eficacia de nuevos métodos de limpieza y conocer los protocolos necesarios en su utilización para llevar a cabo limpiezas más selectivas.

13 BIBLIOGRAFIA CONSULTADA

AGUILAR SANJUÁN, M. Introducción a los equilibrios lónicos. 1ª ed. Madrid: Reverté, 1999.

ANON. Scienza e restauro: aplicación di tecniche scientifiche di invagine per lo Studio e la conservazione dei manufatti di interesse storico-artistico. Atti del convegno di Studio, Firenze, febraggio-maggio. *OPD Restauro*, 11, pp-1-248, 1999.

ASHURST, N. Cleaning historic buildings. Vol. 1. 1ª ed. London: Donhead Publishing Ltd., 1994.

BARROS GARCÍA, J.M. Imágenes y sedimentos: la limpieza en la conservación del patrimonio pictórico. 1ª ed. Diputació de València, Institutció Alfons el Magnánim, 2005.

BELLUCCI, R; CREMONESI, P. Dossier: l'uso dei tensoattivi nella conservazione en el restauro dei dipinti. *Kermes*, Vol. 24, Septiembre 1995.

BERDUCOU, M.C. La conservation en archéologie. Methodes et pratique de la conservation-restauration des vestiges archéologiques. París: Masson, 1990.

BETTEMBOURG, J.-M. Chemical cleaning of medieval glass, *CVMA News Letter*. 7, p. 3, 1974.

BROMMELLE, N.S; THOMSON, G. "Congress on science and technology in the service of conservation. 1982, Washignton" Ed. International Institute for Conservation of Historic and Artistic Works, London, 1982.

BURGESS, H.D. The use of chelating agents in conservation treatments. *The Paper Conservator*. 15, pp.36-44, 1991.

BURNSTOCK, A; WHITE R. The effects of selected solvents and soaps on a simulated canvas painting. En: Cleaning, retouching and coatings: technology and practice for easel paintings and polychrome sculpture. En: Preprints of the contributions to the Brussels Congress, (3-7 September 1990: London). International Institute for Conservation of Historic and Artistic Works: 111-118, 1990.

BURNSTOCK, A. Dirt and pictures separated. *Conservation News*, 41: 7-8, 1990.

BURNSTOCK, A; LEARNER, T. Changes in the surface characteristics of artificially aged mastic varnishes after cleaning with alkaline reagents. *Studies in Conservation*, 37, (4): 165-184, 1992.

BURNSTOCK, A; VAN DER BERG, K. J. A pilot study of the effects of tri-ammonium citrate solutions used for surface cleaning painting. En: AIC Annual Meeting in Portland, (Oregon: 2004)

BUYS, S; OAKLEY, V. Conservation and Restoration of ceramics. London: Butterworth Heinemann, 1993.

CARLYLE, L; TOWNSEND, J.H; HACKNEY, S. Triammonium citrate: an investigation into its application for surface cleaning. En: Dirt and pictures separated: papers given at a conference held jointly by UKIC and the Tate Gallery, (1990: London): United Kingdom Institute for Conservation. Pp. 44-48, 1990.

CHUSMAN, M. "A new method for the treatment of Iron –stained architectural marble: in situ reduction of iron (III) using photovoltaic polymers and the introduction of a new chelating agent for conservation", Wintentur/ University of Delaware.

CORTÉS, P. Programa de Conservación y Restauración de las Vidrieras de Enrique Alemán en la Catedral de Sevilla. En: Actas de las I Jornades Hispàniques d'Història del Vidre Monografia 1, (1º, 2000: Sitges, Barcelona), pp.373-381.

CREMONESI, P. L'uso degli enzimi nella pulitura di opere policrome. 1ª ed. Padova: Il Prato, 1999.

CREMONESI, P. L'uso di tensioattivi e chelanti nella pulitura di opere policrome. 1ª ed. Padova: Il Prato, 2001.

CREMONESI, P. Modificar las propiedades y la acción del agua y de los disolventes orgánicos, incrementando su viscosidad gracias a los gelificantes. [En línea] Padova: Cesmar7. Centro per lo Studio dei Materiali per il Restauro, febrero 2008. [Fecha de consulta: 08/2008].
Disponible en: www.cesmar7.it

CREMONESI, P; WEISS, C. Sistemi alternativi per la pulitura di manufatti policromi: il San Sebastiano di Monticello Amiata. *OPD Restauro*, 10: 121-128, 1998.

DEGRIGNY, C; MOREL, O; MORVAN, J; MAIRE, J.M; BOUCARD, S. Cleaning and stabilization of painted metallic surfaces: applications to the restoration of a caterpillar automobile. *Studies in Conservation*, 40, (4): 227-236, 1995.

DOMÉNECH CARBÓ, M. T; YUSÁ MARCO, D. J. Aspectos físico químicos de la pintura mural y su limpieza. Valencia: Universidad Politécnica de Valencia, 2006.

DORIGATO, A. Carpaccio, Bellini, Tura, Antonello e altri restauri quattrocenteschi della Pinacoteca del Museo Correr . Milano: Electa, 1993.

FERNÁNDEZ IBÁÑEZ, C. "Solución de tipo químico con carácter básico para la limpieza de cerámica arqueológica: primeros resultados". II Congreso del Grupo Español del IIC, (Barcelona: Noviembre 2004) Investigación en conservación y restauración.

FERNÁNDEZ IBÁÑEZ, C. Las sales y su incidencia en la conservación de la cerámica arqueológica. Desconcreccionado, disolución de sales insolubles. p.319

GARCÍA GASCO, A. Tema 15: La limpieza de superficies degradadas. Universidad de Granada.
Disponible en: <http://www.ugr.es/~agcasco/personal/restauracion/teoria/TEMA15.htm>

GASPAR, P; ROBINSON, M; HUBBARD, C; McPHAIL, D; CUMMINGS, A. SIMS Analysis in Conservation Surface Studies. *V&A Conservation Journal*, [en línea] 2001 nº 38.[Fecha de consulta:07/ 2008]

Disponible en: www.vam.ac.uk/res_cons/conservation/journal/

GENT, M ; REES. J. A conservation treatment to remove residual iron from platinum prints. *The Paper Conservator*. (18):90-95, 1994.

GIBSON, B.M. Methods of removing white and black deposits from ancient pottery. *Studies in conservation*. 16, (1): 18-23, 1971.

GUIDO, T; MANTELLA, G. La grande croce processionale della Cattedrale di Atri. *Kermes*. 16, (51):17-26, 2003.

HACKNEY, S, TOWNSEND, J, EASTAUGH, N. Dirt and pictures separated: papers given at a conference held jointly by UKIC and the Tate Gallery. London: United Kingdom Institute for Conservation, 1990.

HAMILTON, D.L., Methods of archaeological material from underwater sites. [En línea] [Fecha de consulta: 07/2008]

Disponible en: <http://nautarch.tamu.edu/class/anth605/File0.htm>

HERMAN, K. "Conservation and restoration of works of art and antiquities" London: Butterworths, 1986.

HARRIS, D.C. Análisis químico cuantitativo. Madrid: Reverté, 2006.

HOOD, M; COLE, M; LITTLEJOHN, D; TENNENT, N.H. Assessment of EDTA as a cleaning reagent for stained glass weathering products. En: Second Postgraduate Conservation Research Seminar Science Museum, (8-9 February 1996: London).

KHANDEKAR, K. A survey of the conservation literature relating to the development of aqueous gel cleaning on painted and varnished surface. *Reviews in Conservation*. 1: 10-20, 2000.

LAITINEN, H.A; HARRIS, W.E. Análisis químico. Madrid: Reverté, 1982.

LAUFFERNBURGER, J.A; GRISSOM, C.A; CHAROLA E. Changes in gloss of marble surfaces as a result of methylcellulose poulticing. *Studies in Conservation*. 37, (3):155-164, (1992), pp.

LEHTARU, J; ILOMETS, T. Use of chelating agent EDTA with sodium thiosulphate and sodium borohydride in bleachment treatment. *Restaurator*. 18, (4): 191-200, 1997.

LINS, A. The Cleaning of weathered Bronze Monuments: a review of current corrosion removal techniques. En: The conservation of bronze sculpture in the outdoor environment. National association of Corrossion Engineers. Houston: Ed. Dialogue/89, 1992.

LLANOS, F.M. Estudio de conservación y restauración de esmaltes sobre metal. Posibles procesos de intervención a la hora de restaurar y conservar los esmaltes sobre metal, metodología y materiales. En: XII Congreso de Conservación y Restauración de Bienes Culturales, (1998: Alicante), pp. 245-251.

MARTELL, A. E; SMITH, R. M. Critical Stability Constants. Vol.1. Nueva York: Plenum Press, 1974. pp. 204-211

MAKES, F. Enzymatic consolidation of a painting: seventeenth century landscape from skokloster palace. Science and technology in the service of conservation. En: Preprints of the contributions to the Washington congress, (3-9 September 1982: Washington) , pp.135-138.

McLAUGHLIN, M.C; ZISMAN, A.S. The aqueous cleaning handbook: a guide to critical-cleaning procedures, techniques and validation. Rosemount: Morris-Lee Publishing, 2000.

MONCRIEFF, A; WEAVER, G. Science for Conservators. Book 2: Cleaning. London: Conservation Unit/Routledge 1987

MORA, P y L; PHILIPPOT, P. La conservación de las pinturas murales. 1ª ed. London: Butterworths, 1984.

MORRISON, R; BAGLEY-YOUNG, A; BURNSTOCK, A; VAN DER BERG, K.J.; VAN KEULEN, H. An investigation of parameters for the use of citrate solutions for surface cleaning unvarnished paintings. *Studies in conservation*, 52, (4): 255-270, 2007.

NEWTON, R; DAVISON, S; Conservation of glass. London: Butterworths, 1989.

PALLOT-FROSSARD, I. Manuel de conservation, restauration et création de vitraux. Paris: Ministère de la Culture et de la Communication. Direction de l'Architecture et du Patrimoine, septiembre de 2006, pp. 33-34

PASÍES, T; CARRASCOSA, B. "Liria: conservacion y restauracion de cerámica romana". En: XII Congreso de Conservación y Restauracion de Bienes Culturales. (1998: Alicante), pp.303-309.

PASÍES, T; CARDONA, C. "Pavimento en "opus signum" del Tossal de Manises (Alicante)). XII Congreso de Conservación y restauración de bienes culturales, Alicante, 1998. Pp. 311-315

PEARSON, C. Conservation of marine archaeological objects. London: Butterworth, 1987.

PHENIX, A; BURNSTOCK, A. The removal of surface dirt in paintings with chelating agents. *The Conservator*. 16: 28-38, 1992.

PLENDERLEITH, H. J; WERNER, A.E. The conservation of antiquities and works of art. Treatment, repair and restoration. London: Oxford University Press, 1971.

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DELLA TUSCIA. Facultad de conservación de bienes culturales. Sin título. [En línea] [Fecha de consulta 09/2008].

Disponible en:

<http://www.unitus.it/beni/amministra/privato/460b6e8b7ea16/1196723494.doc>

RASTER, B; RINUY, A. "Elimination de "restaurations" antérieures sur des textiles islamiques

de la Collection Bouvier: analyse et traitement". La conservation des textiles anciens: journées d'études de la SFIIC, Angers, 20-22 octobre 1994, Pp. 277-282

RIZZI, M; MATTENI, M. L'azione solvente dell'EDTA bi e tetra sodico verso il gesso e l'ossalato di calcio nella pulitura dei manufatti calcarei. *OPD Restauro*. 11: 235-240, 1999.

RIZZO, M; APPOLONI, C. R; PARREIRA, P. S. Procedimento de restauro para remoção de sais insolúveis sobre pinturas murais na Igreja da Parroquia Imaculada Conceição (Sao Paulo, SP). Laboratório de Conservação e Restauração de Bens Culturais Ltda. Universidade Estadual de Londrina

RÖMICH, H; JÄGERS, E; TORGE, M; MÜLLER, W; ADAM, K. The Conservation and Restoration of Historical Stained and Painted Glass: An Introduction to the Problems.[En línea], 2000, pp. 101-128. [Fecha de consulta: 08/2008]

Disponible en: <http://www.cvma.ac.uk/conserv/tl/rauch.html#N11507>

SÁNCHEZ LEDESMA, A; SEDANO, U, PÉREZ, S; SOLER, J.A; DESPLECHIN, H; PALAO, M. Sistemas para la eliminación o reducción de barnices. Estudio de residuos. Protocolos de actuación¹. [En línea]Museo de Arte Thyssen Bornemisza, 2006. [Fecha de consulta: 09/2008]

Disponible en:

http://www.museothyssen.org/thyssen/restauracion/pdf/sistemas_eliminacion.pdf

SANCHEZ, A; SEDANO, U; PÉREZ, S; SOLER, J.A; DESPLECHIN, H; PALAO, M. Sistemas para la eliminación o reducción de barnices. Estudio de residuos. Protocolos de actuación. En: Seminario: Los barnices en la conservación y restauración de pinturas: resultados de las últimas investigaciones. (Barcelona, 8-9 junio: 2006).

SACOTT, D.A. Copper and Bronze in Art. Corrosion, colorants, conservation. Los Angeles, California: The Getty Conservation Institute, 2002.

SCALISI, L. A summary of Wolber's methodologies in cleaning paintings. *Conservation News*. 61: 65-66, 1996.

SHURST, N. Cleaning historic buildings. Vol.1 Substrates, soling and investigation, Vol 2 Cleaning material and precesses. London: Donhead Publishing Ltd., 1994.

SLOAN, J., Cleaning historic stained glass windows (it's what you don't do that counts), Professional stained glass, 1989, p. 127.

SLAVIN, J. The removal of salt deposits from decorative paintings on paper: En: Dirt and pictures separated: papers given at a conference held jointly by UKIC and the Tate Gallery, (January 1990: London), pp. 49-50.

SOUTHALL, A. New approach to cleaning surface painting. *Conservation News*. 37: 43-44, 1988.

SRÁMEK, J; JAKOBSEN, T. Corrosion and conservation of a silver visceral vessel from the beginning of seventh century. *Studies in Conservation* . 23, (3): 114-117, 1978.

STADIG, C.J. Copper pigment damage. *Restaurator*. 18, (1): 11-14, 1988.

STAMBOLOV, T. Notes on the removal of iron stains from calcareous stone. *Studies in Conservation*. 13, (2): 45-47, 1968.

STAVROUDIS, C. Profile: Richard Craig Wolbers. *WAAC Newsletter*. 14, (2): 5-6, 1992.

STAVORIUDIS, C. Modular Claening Program. [En línea] University of Delaware Art Conservation Program. [Fecha de consulta 09/2008]

Disponible en: <http://palimpsest.stanford.edu/byauth/stavroudis/mcp/>

STULIK, D. Solvent gels for the cleaning of works of art: the residue question. Los Angeles: Getty Conservation Institute, 2004.

SURYAWANSHI, D.G; BISARIA. S.K. Removing metallic stains from paper objects using chelating agent EDTA. *Restaurator*. 26, (4): 276-285, 2005.

THORN, A. The impact of disodium EDTA on stone, En: ICOM committee for conservation, (1993), pp. 357-362.

TIEDEMANN, E.J; YANG, Y. Fiber-safe extraction of red mordant dyes from hair fibers. *Journal of American Institute of Conservation*. [En línea]. 1995, 34, (3): 195-206. [Fecha de consulta: 07/2008]
Disponible en: www.aic.stanford.edu/jaic/

TORENO, G; RIZZI, M. Studio dell'azione dell'EDTA tetrasodico sui composti di calcio, rame e ferro presenti nei materiali cartacei. *OPD Restauro*. 16, 2004.

TOWNSEND, J; ERMIN, C; ADRIAENS, A. Conservation science 2002: papers from the conference held in Edimburgh, Scotland, 22-24 May 2002. London: Archetype Publications, 2003.

VOLFOVSKY, C. La conservation des métaux. París: CNRS, 2001.

WESTERHUIS, S. Chelating agents for the removal iron stains from ceramics. *Conservation News*. 68: 28-31, 2005.

WOLBERS, R. Cleaning painted surfaces. Aqueous methods. 1ª ed. London: Arquette Publications Ltd., 2000.

WOUTERS, J; MAES. L; GERMER, R. The identification of hematite as a red colorant on an egyptian textile from the second millenium B.C.(180-945). *Studies in conservation*. 35, (2): 89-92, 1990.

ZAPPALA, A. Pulizia dai prodotti di corrosione delle matrici colografiche di zinco. *Kermes*. 3, (8): 18-26, 1990.