

# REVISIÓN DE TRATAMIENTOS DE LIMPIEZA DE PINTURA MURAL ARQUEOLÓGICA. ELIMINACIÓN DE CONCRECIONES CARBONÁTICAS

Beatriz del Ordi Castilla<sup>1</sup>, José Luis Regidor Ros<sup>2</sup> y Trinidad Pasíes Oviedo<sup>3</sup>  
 Instituto Universitario de Restauración del Patrimonio de la Universidad Politécnica de Valencia

<sup>2</sup> Taller de pintura mural

<sup>3</sup> Museo de Prehistoria de Valencia. Diputación de Valencia

<sup>1</sup> Restauradora *freelance*

AUTOR DE CONTACTO: Beatriz del Ordi Castilla, beadelordi@gmail.com

**RESUMEN:** *Gran parte de los hallazgos de pintura mural arqueológica se producen en excavaciones terrestres, hecho que condiciona el estado de conservación en el que se encuentran. Es común, en objetos procedentes de un ambiente de enterramiento alcalino, la formación en superficie de costras carbonáticas compactas y tenaces, en mayor o menor medida, que impiden su correcta visualización, circunstancia especialmente negativa en el caso de una obra pictórica. El presente artículo recoge un estudio realizado acerca de diversos tratamientos de limpieza destinados a la eliminación de estas concreciones carbonáticas. Dicho estudio ha consistido en una revisión teórica bibliográfica del tema y en la realización de un supuesto práctico, experimentando y comparando varios tratamientos seleccionados, en una probeta creada para este fin.*

**PALABRAS CLAVE:** limpieza, pintura arqueológica, costra carbonática, resina catiónica, citrato de triamonio, tampón ácido, EDTA, AB-57

## 1. INTRODUCCIÓN

Salvo en contadas excepciones, la pintura mural de origen arqueológico suele provenir de un ambiente de enterramiento, suponiendo un hallazgo de excavación como el resto de estructuras u objetos arqueológicos. En cuanto a su estado de conservación y a las patologías que puede presentar, una pintura arqueológica está íntimamente relacionada con la historia y las condiciones del lugar del que procede y, por lo tanto, más cercana al resto de objetos arqueológicos de la excavación que a una pintura mural, digamos, convencional. A menudo, estas pinturas aparecen fragmentadas, desordenadas y amontonadas en su lugar de enterramiento, a consecuencia de su derrumbe con respecto a la estructura que le servía de soporte, por lo que una rápida y eficaz documentación *in situ* es fundamental, así como lo son los trabajos de urgencia en lo referente al rescate arqueológico.

De una completa intervención de restauración, el montaje final es, quizá, el proceso más esperado y llamativo, importantísimo, por otra parte, para la comprensión total del conjunto. No obstante, la limpieza no debe menospreciarse, pues gracias a ella se puede alcanzar una adecuada lectura de la obra. Es importante tener en cuenta que se trata de una operación delicada y arriesgada que pone en evidencia un criterio básico de restauración como es la reversibilidad de materiales y procesos. Por lo tanto, esta comprometida fase exige responsabilidad y cautela. Las decisiones en torno a la elección de los productos y el método de aplicación no deben depender de la arbitrariedad, sino que deben surgir de un amplio conocimiento de la obra y de los procesos de limpieza.

Esta exigencia implica un estudio completo de estos materiales, de sus características físico-químicas, de su modo de actuación y de su tradición de uso, además de una experiencia práctica. Una intervención de restauración será lo más completa y correcta posible si en ella colabora un equipo interdisciplinario. El restaurador, no debiendo suplantar al químico, debe sin embargo ser capaz de entender y aplicar sus indicaciones.

El tema de la limpieza de una pintura mural arqueológica es, como cabe suponer, muy extenso. En esta ocasión, hemos querido centrarnos en el recurrente problema de las costras carbonáticas, sin olvidar que son muchos los factores que podrían influir en su eliminación, aunque este artículo se centre en un hipotético caso básico de formación y eliminación de dichas concreciones. Con esta modesta investigación se pretende, basándonos en una revisión teórica, una experiencia práctica y las conclusiones extraídas, llegar a formar un compendio de posibles sistemas o métodos de limpieza, que podría servir de guía al enfrentarnos a la intervención sobre una obra real.

## 2. LAS SALES Y LOS PROBLEMAS DERIVADOS DE SU PRESENCIA

En el deterioro de las pinturas murales es conocido el papel protagonista que tienen la humedad y la presencia de sales disueltas en el agua. Sus efectos tienen lugar también en el subsuelo, por lo que la humedad es un factor primordial en el deterioro de objetos y estructuras enterradas (Berducou, 1990: 308-309).

El agua tiene un elevado poder de solubilización de compuestos iónicos. La presencia de humedad facilita la disolución y transporte de las sales presentes en la obra, en la atmósfera y en el terreno, a través de los materiales porosos.

Además, sus fluctuaciones provocan cambios en el estado de dichas sales. Cuando la concentración de una sal en el agua supera la saturación, ésta cristaliza. El modo y el momento en que lo haga dependerá, por lo tanto, de su grado de solubilidad, según el cual podemos clasificar las sales en tres grupos: muy solubles, ligeramente solubles o prácticamente insolubles, como los carbonatos (Matteini, 1991: 140-141).

El ambiente subterráneo posee unas condiciones relativamente estables. En él tienen lugar procesos físicos y químicos donde la humedad juega un papel muy importante. Muy a menudo los carbonatos presentes en el agua, procedentes de la obra o del propio terreno en un suelo alcalino, se depositan paulatinamente en la superficie de la obra, formando junto con la tierra concreciones muy tenaces compuestas básicamente de carbonatos y silicatos. La presencia de estos depósitos en materiales excavados de terrenos alcalinos es habitual y supone un daño más estético que físico para la obra. Pueden aparecer a modo de velos sutiles pero tenaces que impiden la correcta visualización de la obra o a modo de costras más o menos gruesas y duras que pueden llegar a desvirtuarla por completo y que, por supuesto, impiden la correcta lectura de la pintura. Por esta razón resulta necesaria su eliminación pero, en numerosas ocasiones, la dureza de estas costras es tal, que eliminarlas sin estudiar adecuadamente el método puede comprometer seriamente la integridad de la pintura.

### 3. LA LIMPIEZA DE PINTURAS ARQUEOLÓGICAS

Al plantearnos la elección de un buen método de limpieza, son varias las características idóneas que buscamos; como que sea gradual y controlado, respetando los límites impuestos previamente. O que trabaje lo más superficialmente posible, sin interferir ni alterar la obra original. Un sistema selectivo ofrece una gran ventaja a este respecto. Conviene elegir, en base a la seguridad, un método inocuo y no tóxico ni peligroso para el restaurador y, en lo posible, para el medio ambiente. Otro factor a tener en cuenta es la dificultad del método a emplear.

Actuar con medios mecánicos en seco sobre incrustaciones carbonáticas supone tratar de erosionar o arrancar estas costras manualmente o mediante el uso de instrumental adecuado, sin que intervengan productos químicos. En ocasiones, se puede tratar de ablandar primero la concreción con ciertos disolventes, para que en el uso de la herramienta mecánica sea necesaria menos fuerza o intensidad. Por lo general conllevan procesos lentos y arriesgados, pues requieren de una gran habilidad y atención continuada para no poner en riesgo la integridad de la superficie pictórica. Los trabajos manuales suelen reservarse para su realización en taller y es aconsejable llevarlos a cabo siempre con el apoyo de algún tipo de lente de aumento. Según el instrumental utilizado, pueden alcanzarse resultados de mayor o menor delicadeza aunque, como ya se ha apuntado, están siempre condicionados por la pericia del restaurador.

Una limpieza física es aquella basada en la solubilización del material, es decir, empleando disolventes capaces de romper los enlaces intermoleculares para crear una disolución y así retirar la materia

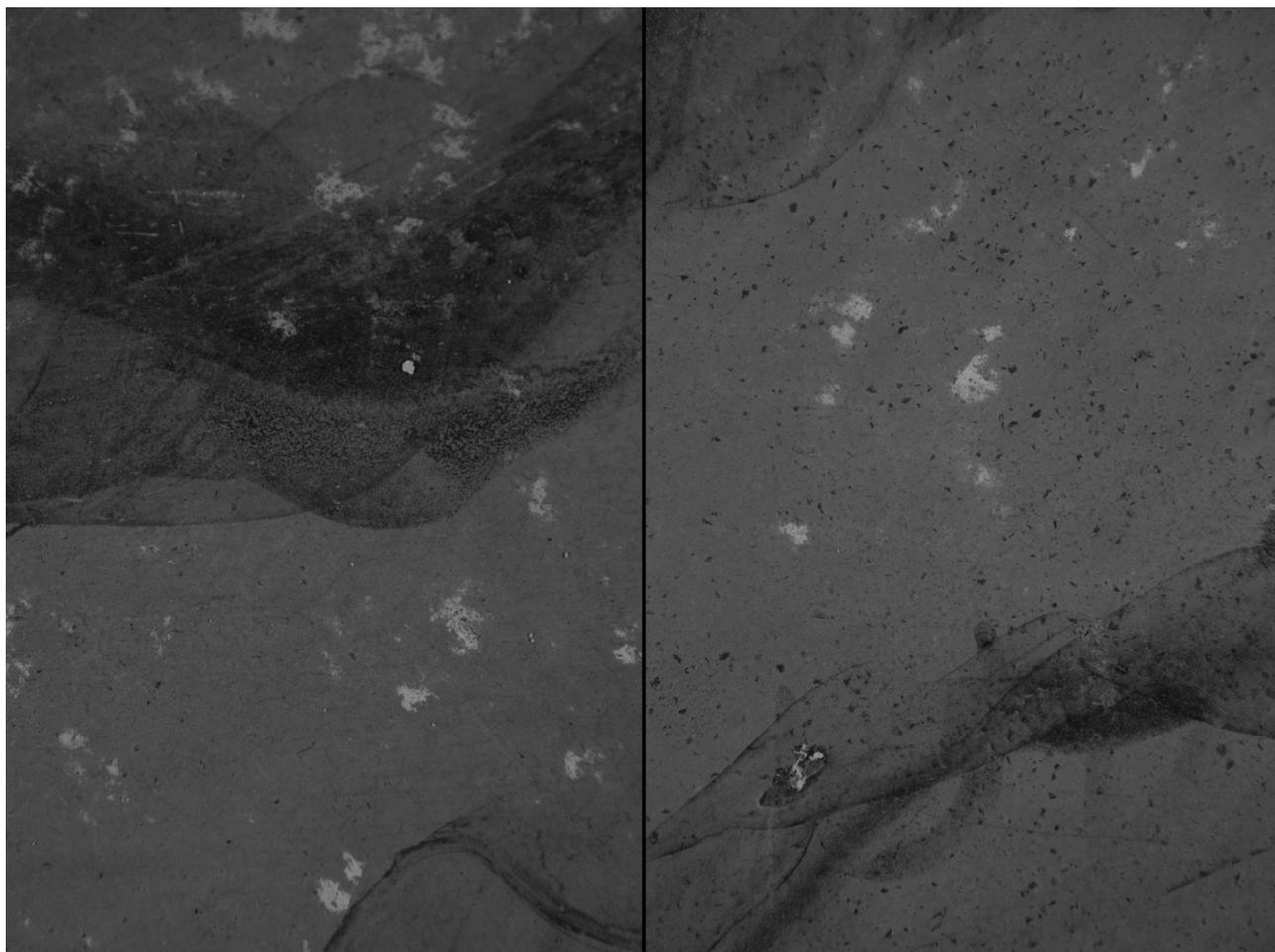


Figura 1. Detalles de las limpiezas con EDTA di-sódico (izquierda) y con EDTA tetra-sódico (derecha)

que se pretende eliminar. Los disolventes pueden clasificarse según su polaridad, en base a la cual son capaces o no de disolver una sustancia. El agua es un disolvente muy polar y además tiene una elevada constante dieléctrica, por lo que tiene un fuerte poder de disociación de sustancias iónicas, como las sales. La dificultad que encontramos en nuestro caso es que el carbonato cálcico es prácticamente insoluble en agua<sup>1</sup>, por lo que habrá que recurrir a otros aditivos y reactivos capaces de mejorar o complementar las cualidades del agua como disolvente. De esta manera se entra ya en lo que entendemos como métodos químicos de limpieza. En una limpieza química, además de procesos físicos a nivel molecular, tienen lugar reacciones en las que se rompe la estructura química de la materia, variando así sus características químicas, de estado, solubilidad, pH, etc.

#### 4. REVISIÓN TEÓRICO-PRÁCTICA DE TRATAMIENTOS DE LIMPIEZA

##### 4.1. Desarrollo de la investigación

En primer lugar, la revisión realizada ha consistido en la consulta de bibliografía tradicional y reciente acerca de la cuestión. Ya manuales y ensayos, ya experiencias publicadas a modo de artículos. Así como el estudio teórico de los procesos químicos que caracterizan cada uno de los métodos seleccionados, para alcanzar un mayor conocimiento previamente a su estudio práctico.

El trabajo teórico se ve complementado posteriormente con una aplicación práctica de laboratorio. Ésta ha consistido en la realización de una probeta para estudiar el modo de aplicación de cada producto, sus propiedades físico-químicas, sus efectos, etc. de un modo más efectivo y didáctico. La probeta utilizada es una pintura al fresco realizada sobre un soporte móvil de yeso, mediante la técnica del estuco romano a la cal, con imitación marmórea de vetas rojas y negras sobre fondo ocre. Tiene unas dimensiones de (60 x 50) cm. Sobre la superficie de esta pintura, se ha creado artificialmente una costra carbonática tratando de imitar una clásica concreción presente en fragmentos arqueológicos. Para ello se ha utilizado una mezcla de cal y tierra de excavación, humedecida con agua de cal que, aplicada sobre la superficie húmeda, se ha dejado carbonatar y endurecer durante un período de seis meses. Aplicando en ella cada uno de los métodos de limpieza seleccionados han podido evaluarse éstos y establecerse comparaciones entre los resultados. El examen de dichos resultados se ha completado mediante una serie de experiencias prácticas de análisis de la probeta, en base a parámetros físicos, como variaciones de brillo, de color o de resistencia mecánica. Análisis que se han realizado tanto antes de la experimentación como una vez finalizada ésta.

La costra conseguida sobre la superficie de la probeta tiene un grosor considerable y está distribuida de un modo bastante homogéneo. Sólo en algunas de las veinticuatro celdas en que está dividida existen irregularidades que dejan al descubierto parte de la superficie pictórica o donde la costra se aprecia mucho más delgada. En un caso real se evaluaría la opción de adelgazar mecánicamente esta concreción antes de actuar con medios químicos, razón por la cual se ha efectuado una prueba de resistencia en seco con un abrasímetro lineal. La concreción ofrece excesiva resistencia en seco, por lo que hemos descartado una primera actuación mecánica en seco al entender que existe un elevado riesgo de dañar la superficie pictórica.

Debido también al considerable grosor de la costra, es razonable pensar que una acción química por sí sola no sea suficiente para hacer desaparecer la concreción. Un sistema químico de limpieza, en este caso, actuará solubilizando en mayor o menor medida el material constitutivo de la costra y, tras él, será necesaria una acción mecánica que retire dicho material solubilizado o, al menos, ablandado. Con el fin de facilitar la comparación de los resultados, se ha establecido una escala del 1 al 5 de menor a mayor resistencia de la costra al trabajo mecánico. De este modo se evalúa en qué medida facilita la limpieza cada uno de los tratamientos propuestos. Según esta escala, en rasgos

generales y sabiendo que se debe relacionar éste con otros resultados para extraer conclusiones, el valor 1 indica una mínima resistencia y, por lo tanto, una acción química excesiva, el valor 2 puede considerarse un nivel ideal, el 3 corresponde a una dureza media y un nivel bueno de limpieza, el 4 indica ya una alta resistencia y un método químico poco efectivo, acabando con un valor 5 correspondiente a una fuerte resistencia, que desaconseja continuar con el trabajo mecánico en dichas condiciones.

Buscando, en la medida de lo posible, sistematizar los tratamientos, se han establecido unas pautas de aplicación. En todos los casos se ha interpuesto una hoja de papel japonés entre la obra y el agente químico. Los productos líquidos han sido aplicados mediante un sistema de empaco con pasta de celulosa de fibra media, Arbocel BC-200<sup>®</sup>, mientras que los sistemas de limpieza en estado sólido, como las resinas de intercambio iónico, se han aplicado directamente según el método habitual. Por lo general, se han mantenido tiempos de contacto de treinta y cuarenta y cinco minutos aunque, en ciertos casos, se han realizado algunas variaciones según las recomendaciones de uso de cada producto.

Como instrumental de apoyo para retirar mecánicamente el material tratado se ha empleado un escalpelo de hoja fija efectuando una acción abrasiva y no cortante de la costra, con el fin de minimizar el riesgo de dañar la superficie pictórica.

Tratando de actuar directamente sobre la costra carbonática y conociendo la baja solubilidad del carbonato de calcio, se ha realizado una selección de métodos potencialmente adecuados por su capacidad para ejercer una acción química sobre esta sal, ya sea por su carácter

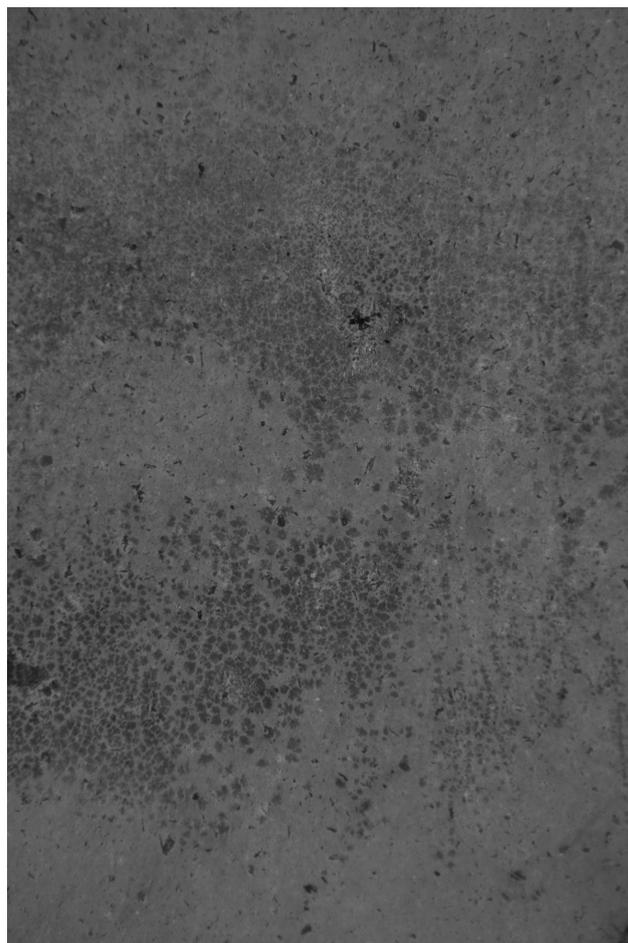


Figura 2. Detalle de la alteración producida tras la limpieza con una mezcla de EDTA di-sódico y EDTA tetra-sódico

ácido, su poder quelante o de intercambio iónico. De entre los productos seleccionados para el estudio, los más significativos por sus resultados y, por lo tanto, los que trataremos en este artículo son: un quelante como el EDTA, una resina de intercambio iónico de tipo catiónica, un tampón ácido a base de ácido cítrico y citrato de triamonio y la conocida papeta AB-57. Esta última ha sido seleccionada sobre todo por su gran tradición de uso en limpieza de pintura arqueológica.

#### 4.1.1. Agentes quelantes

El término procede de la palabra *khele* que en griego significa garra. Un agente quelante, o ligando polidentado, es un compuesto de cadena larga capaz de atrapar iones metálicos (bivalentes) mediante enlaces no covalentes, formando un quelato de estructura cíclica. De entre los diferentes quelantes usados en restauración son muy conocidos los derivados del ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) o ácido edético, el ácido cítrico y la trietanolamina (TEA). Como agente quelante se usan las sales sódicas del ácido etilendiaminotetraacético, resultantes de combinarlo con hidróxido de sodio. Según se neutralicen uno o varios de los grupos carboxílicos del ácido, resultará un EDTA mono-, di-, tri- o tetra-sódico. Para su uso en restauración sólo se encuentran fácilmente en el comercio las sales di- y tetra-sódica, que se diferencian fundamentalmente en el pH de su solución acuosa, ácido en el caso de la di-sódica (EDTA- $\text{Na}_2$ ) y básico en el caso de la tetra-sódica (EDTA- $\text{Na}_4$ )<sup>2</sup>. Cada quelante tiene mayor o menor afinidad hacia cada metal, lo cual es interesante tener en cuenta, ya que en la obra los iones metálicos pueden estar presentes también en los materiales constitutivos, como los pigmentos. Por otro lado, existe un pH óptimo para la complejación

de cada metal<sup>3</sup> (Cremonesi, 2004: 38-39). El pH óptimo del EDTA para acomplejar el  $\text{Fe}^{3+}$ , es de 6, y de 10 para el  $\text{Ca}^{2+}$ .

Además del pH de la solución, hay otro factor que influye en la formación o no de un quelato. Se trata de la constante de equilibrio de la reacción de disociación de la sal. Se llama también producto de solubilidad  $K_s$  (o  $\text{p}K_s$ ) e indica la mayor o menor formación de iones. Por otro lado, la reacción de formación del quelato tiene su propia constante de equilibrio, en este caso llamada de formación  $K_F$  (preferiblemente en su forma  $\text{Log } K_F$ ) que indica la mayor o menor estabilidad y tendencia a la formación del quelato entre el ión metálico y el ligando. Relacionando estos dos valores sabremos si se formará o no el quelato. La constante de mayor valor indicará cuál de las dos es la reacción más estable y, por lo tanto, la que tendrá lugar. Así, sabiendo que el producto de solubilidad  $\text{p}K_s$  del carbonato cálcico es 8,54, deducimos que el EDTA- $\text{Na}_4$  sí formará un quelato con el calcio ( $\text{Log } K_F$  10,7) (Cremonesi, 2004: 87-90).

En el estudio práctico se ha realizado una prueba con empaco de una solución acuosa de EDTA- $\text{Na}_2$  al 3%, empleando tiempos de treinta y cuarenta y cinco minutos. El pH de la solución es de 4,5. En teoría, este EDTA no es capaz de acomplejar los iones  $\text{Ca}^{2+}$  del carbonato cálcico, sin embargo, el resultado ha sido más satisfactorio de lo que cabría esperar, seguramente debido al carácter ácido de la solución. Según la escala empleada, la resistencia de la costra es de nivel 3, aunque quedan algunos restos más difíciles de eliminar. No se aprecia desgaste de la pintura, aunque sí un ligero cambio de aspecto, algo subido de tono. (Ver figura 1).

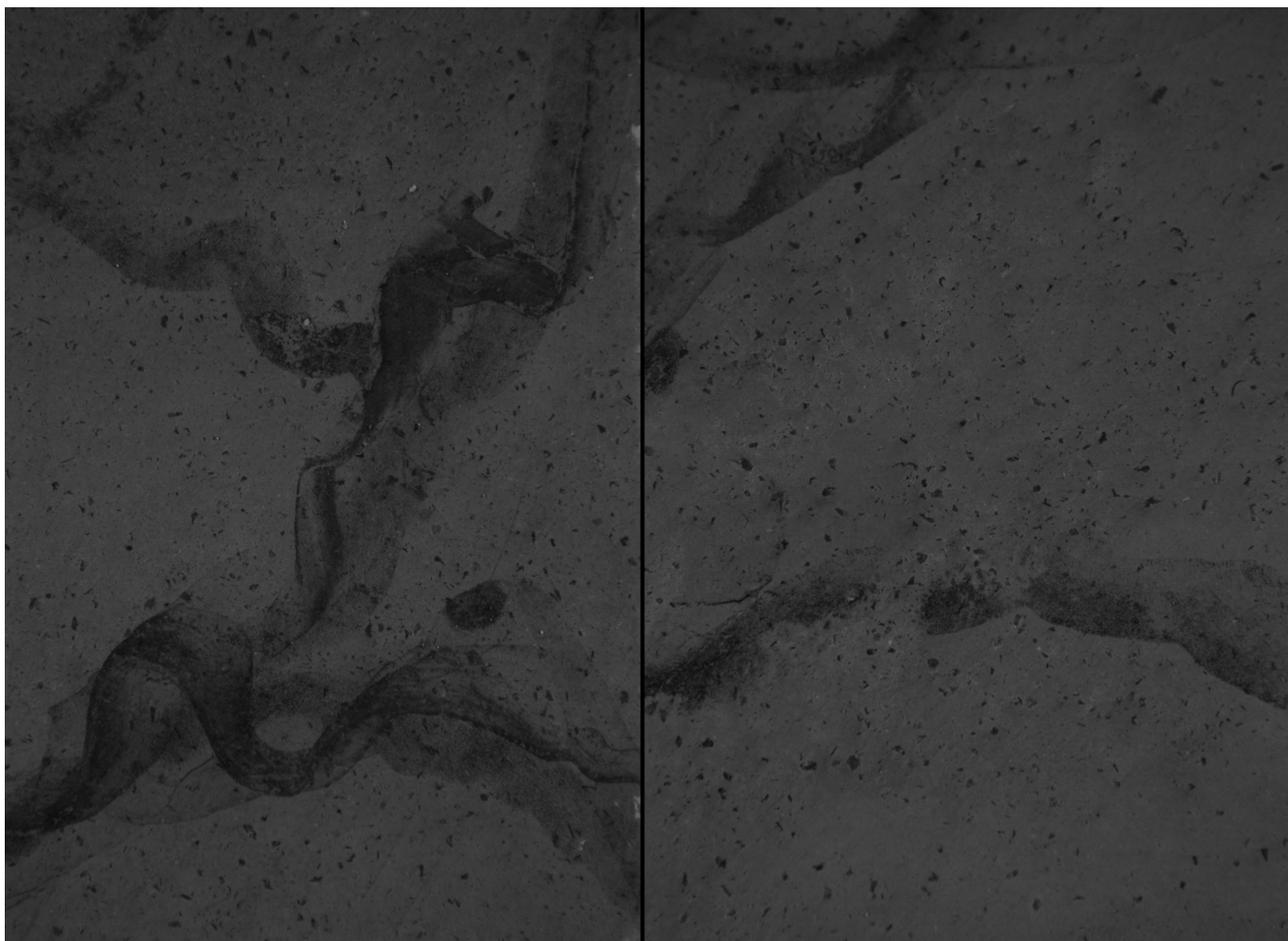


Figura 3. Detalle de limpieza con resina catiónica (izquierda). Daños por efecto de la limpieza con resina catiónica reforzada con EDTA di-sódico

Del mismo modo, se ha realizado otro empaco con una solución acuosa al 3% de EDTA- $\text{Na}_4$  con un pH 11. Según la teoría estudiada, esta sal sí es capaz de acomplejar los iones  $\text{Ca}^{2+}$ , además de encontrarse en un ambiente alcalino idóneo para este fin. El resultado práctico es similar al caso anterior, aunque ligeramente mejorado. La resistencia podría calificarse de 3 y con un simple lavado con agua destilada se eliminan todos los restos de concreción. Cromáticamente no se aprecian cambios a simple vista, ni tampoco erosión de la capa pictórica. (Ver figura 1).

Un tercer ensayo se ha realizado con la mezcla a partes iguales de las dos sales, consiguiendo una solución al 3% en agua con un pH 7-8. En un primer momento, el efecto parece ser muy bueno, con un nivel de resistencia 2, inmejorable. Sin embargo, el proceso de secado se ha ralentizado en exceso y en la zona central destaca la aparición de una alteración evidente, en forma de trama de puntos (Ver Figura 2). Sin una analítica específica, es difícil conocer con exactitud la alteración provocada, pero es probable que se trate de una reacción a nivel químico, como la interacción con los iones de hierro presentes en el pigmento ocre, ya que el pH idóneo para su acomplejación es de 6.

#### 4.1.2. Resinas de intercambio iónico

Basan su acción en el intercambio de iones, ya que tienen la capacidad de cambiar ciertos grupos iónicos presentes en su molécula por otros en cantidad equivalente con la misma carga. La carga de los iones intercambiables clasifica a la resina en catiónica (ácida) o aniónica (básica). (Matteini, et al. 1995). Las resinas catiónicas (pH 3-5,5), se utilizan en operaciones de desencalado y eliminación de costras carbonáticas por la acción que ejercen sobre los iones de metales como sodio  $\text{Na}^+$ , magnesio  $\text{Mg}^{2+}$  o calcio  $\text{Ca}^{2+}$  (en este orden de menor a mayor afinidad). El mayor peligro en el uso de las resinas catiónicas es su elevada afinidad con el compuesto básico del soporte mural y su incapacidad de diferenciar entre el calcio del estrato a eliminar y el calcio del intonaco original. Con su uso, además, se incrementa gradualmente la acidez de las superficies lo cual puede ser peligroso para la integridad del soporte mural. La acción de intercambio iónico sólo tiene lugar en presencia de agua y con contacto, por lo que es necesario crear una masilla mezclando la resina con agua o alguna solución acuosa (como carbonato de amonio o un producto quelante) y es importante tener en cuenta que el intercambio sólo tendrá lugar en las zonas de contacto. La ventaja que esto supone es que se ejerce una acción superficial sin peligro de penetración a capas internas. Otras ventajas en la utilización de las resinas de intercambio iónico son que no traspasan elementos propios a la superficie de contacto y que permiten su uso con reducidas cantidades de agua. Se comercializan en diferentes granulometrías por lo que es recomendable elegir aquella más apropiada, de manera que el contacto sea el mayor posible evitando el riesgo de penetración en la superficie. Para minimizar al máximo este riesgo se puede interponer una hoja de papel japonés de gramaje bajo. La práctica ha demostrado que humedecer previamente la superficie ayuda en su acción y que de las diferentes granulometrías que se comercializan la más fina es la que mejor resultados ofrece (Bandini, et al., 2008: 172-175).

Sobre la probeta de este estudio se ha empleado una resina catiónica del tipo Amberlite IR 120H<sup>®</sup>, que hidratada con agua destilada tiene un pH 2, muy ácido<sup>4</sup>. Los tiempos de aplicación en este caso se han visto reducidos a diez y quince minutos por la excesiva acidez del producto. Es aconsejable mantener el empaco siempre húmedo, por lo que se ha colocado un estrato de pasta de celulosa con agua destilada sobre el estrato de resina, con el cometido de mantenerla siempre húmeda. El resultado ha supuesto una resistencia de la costra de nivel 2, con sólo diez minutos de actuación. Tanto con la observación directa como con lentes de aumento, no se aprecia variación en la capa pictórica ni parece haber afectado en modo alguno al color del fondo o a las vetas. (Ver figura 3).

En una segunda experimentación se ha reforzado la resina empleando, para su humectación, una solución quelante a base de EDTA- $\text{Na}_2$ , también de carácter ácido, al 3%. Este producto tiene

un pH 1, un valor ácido excesivo, por lo que los daños causados no han supuesto una sorpresa. Se ha producido una ligera abrasión en ciertos puntos donde la costra era más delgada, la veta negra se ha eliminado puntualmente y con un ángulo de visión rasante se aprecian irregularidades del brillo de la superficie (Ver figura 3). Podrían, sin embargo, ser útiles otras variaciones en el uso de la resina catiónica, como emplear para su humectación un agente complejante básico que aumentara su pH además de reforzar su acción, o mezclar la resina con una arcilla como la sepiolita para ralentizar o suavizar su acción en casos particularmente delicados.

#### 4.1.3. Sustancias tampón o *buffer*

Una sustancia tampón es una combinación estable que mantiene el pH constante dentro de unos márgenes cercanos a su pK (constante de disociación o de equilibrio que indica la fuerza de un ácido o una base). Se utilizan para regular el pH de ácidos o bases demasiado fuertes o para trabajar con un valor concreto de pH requerido para ciertos procesos. La combinación de un ácido con una sal de este mismo ácido<sup>5</sup>, da lugar a una sustancia tampón de carácter ácido. Por ejemplo, el ácido cítrico en combinación con citrato de triamonio trabaja con un intervalo de pH de 1,3 a 4,7 (Wolbers, 2000: 30).

En esta ocasión, se ha empleado una solución al 2% en agua destilada de la mezcla a partes iguales de ácido cítrico y citrato de triamonio, resultando un tampón ácido de pH 4-5. Se ha realizado un empaco con pasta de celulosa y, tras treinta minutos de aplicación, la resistencia de la costra es de nivel 3, lo cual ha mejorado pasando a un nivel 2 tras quince minutos más de aplicación. El resultado, una vez seco, es en general muy bueno, sin que se aprecien cambios en la pintura. Sin embargo, una pequeña zona donde no había costra inicialmente se ha visto afectada por el proceso (Ver figura 4).

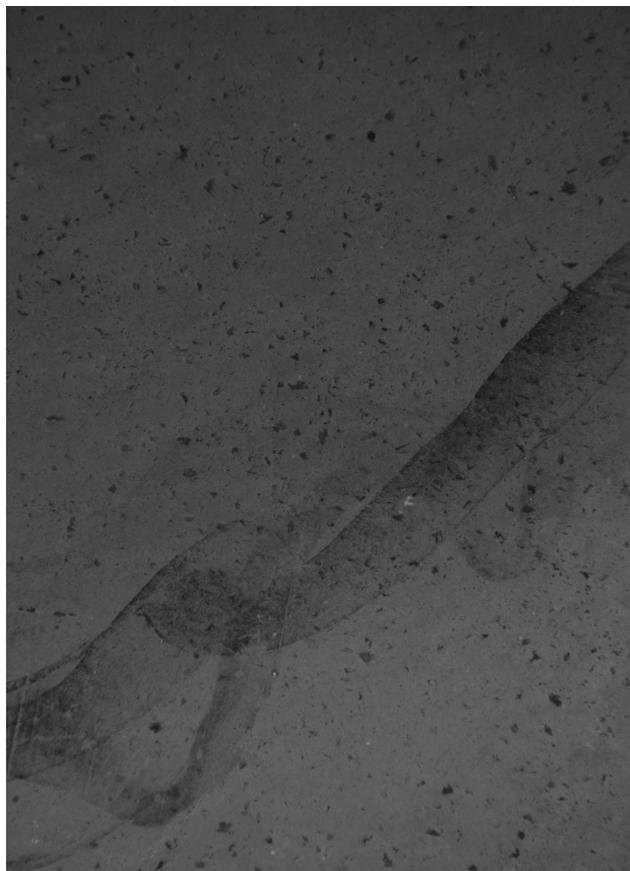


Figura 4. Detalle de limpieza con tampón ácido



Figura 5. Detalle de limpieza con AB-57

#### 4.1.4. Papeta AB-57

Se trata de una receta propuesta por Paolo y Laura Mora en 1974 desde el ICR (*Istituto Centrale del Restauro*) de Roma, que surgió como alternativa al uso de ácidos y bases fuertes o métodos exclusivamente mecánicos para la eliminación de velos o incrustaciones compuestos de sales insolubles (Mora, Mora, 1974). Consiste en una mezcla de sales ligeramente básicas con un espesante y un tensoactivo con poder fungicida. Aunque advierten que la dosificación puede variar según las necesidades de cada caso, la formulación original propuesta por los Mora es: Agua, 1000 cc.; Bicarbonato de amonio, 30 g.; Bicarbonato de sodio, 50 g.; Desogen® al 10%, 25 g.; Carboximetilcelulosa, 60 g. (Mora et al., 2001: 379-380). Aunque el sistema surgió con el fin de eliminar estratos de sales prácticamente insolubles, el agente químico esencial que son las sales básicas, no ejercen su actividad directamente sobre éstos, sino hidrolizando las grasas presentes en un posible estrato situado entre la superficie pictórica y la costra de sales. En numerosas ocasiones se ha utilizado añadiendo a la mezcla cierta cantidad de EDTA di-sódico (25-125 g. por 1000 cc. de agua) para facilitar puntualmente la eliminación de carbonatos y oxalatos de calcio. La presencia de este agente quelante puede resultar peligrosa para la integridad de ciertos pigmentos si su aplicación tiene lugar en contacto directo con éstos, sin embargo su uso en la mezcla AB-57 se ha extendido más de lo deseado con el fin de acelerar su acción, aunque en muchos casos los restauradores omiten este hecho. En torno a este tema, existe cierta confusión. Hay quien cree que las sales básicas son capaces de solubilizar los carbonatos, y este error queda patente incluso en algunos manuales. Muchos omiten el hecho de usar el EDTA, cuando es lo único de la papeta capaz de solubilizar el carbonato cálcico<sup>6</sup>.

Para esta práctica se ha realizado una prueba usando la formulación con presencia de EDTA di-sódico, alcanzando un pH de 7-8 y manteniendo el sustentante presente en la receta original, la carboximetilcelulosa. Debido fundamentalmente al considerable grosor de la concreción y a la tixotropía de la mezcla por el uso de la CMC, tras treinta y cuarenta y cinco minutos de aplicación, la acción de la papeta no ha conseguido alcanzar la totalidad de la costra, por lo que es necesario un trabajo mecánico excesivo conforme nos acercamos a la superficie pictórica (nivel de resistencia 4) (Ver figura 5). Buscando un efecto más en profundidad, se ha realizado una segunda prueba en otra celda, sustituyendo la CMC por otro espesante que cede más cantidad de líquido, el carbogel<sup>7</sup>. El efecto de la papeta ha mejorado sensiblemente, aunque no es del todo satisfactoria y, también en este caso, han quedado restos de concreción sin eliminar.

#### 4.2. Evaluación de los resultados

Para finalizar con la evaluación, se ha realizado un nuevo estudio de las propiedades físicas de la probeta después de cada tratamiento. Los datos obtenidos se han podido comparar con los extraídos de la misma probeta en su estado inicial, antes de la recreación de la costra, con el fin de identificar posibles diferencias. En concreto, se ha realizado una valoración de la resistencia a la abrasión<sup>8</sup>, una brillometría<sup>9</sup> y un estudio colorimétrico<sup>10</sup>.

En lo referente a la resistencia de la superficie al trabajo mecánico en seco y a la transferencia en húmedo, los valores obtenidos son similares en todos los casos. La obra no ha sufrido alteración a este respecto.

Comparando los datos obtenidos con la brillometría antes de la alteración y después de los tratamientos, se puede observar que hay cambios, aunque éstos no son sustanciales. En general, se ha producido una pérdida de brillo que ha ocurrido por dos causas diferentes. Por un lado, hay casos en los que la concreción no se ha eliminado por completo, quedando restos de ésta y velos blanquecinos que hacen que aumente la irregularidad de la superficie y, por tanto, disminuya su brillo. Es el caso de la limpieza con la papeta AB-57. Por otra parte, allí donde se ha producido abrasión de la superficie pictórica, a causa de la intervención, el brillo también se ha visto disminuido. Esto ha ocurrido, por ejemplo, con el uso de la resina catiónica reforzada con EDTA-Na<sub>2</sub>. Los mejores valores obtenidos por comparación<sup>11</sup> son los correspondientes a las limpiezas realizadas con la resina catiónica, con el tampón ácido de ácido cítrico y citrato de triamonio y con la mezcla de EDTA-Na<sub>2</sub> y EDTA-Na<sub>4</sub>.

Con la colorimetría se han obtenido datos que sitúan los colores en el sistema CIELab\* y se ha calculado la variación experimentada ( $\Delta E$ ) con respecto a los colores iniciales. En este caso, es interesante observar, en particular, la variación de luminancia ( $\Delta L$ ). Las celdas que han mostrado menor variación son las correspondientes a la resina catiónica y al tampón ácido<sup>12</sup>. Las que más han variado son las correspondientes a la mezcla de EDTA, que se ha oscurecido mucho y ha cambiado también de tono debido a la alteración producida, así como la celda del AB-57 en la que ha aumentado la luminancia debido a los restos blanquecinos de costra carbonática<sup>13</sup>.

## 5. CONCLUSIONES

En este artículo se han revisado los tratamientos potencialmente útiles para la eliminación de concreciones carbonáticas. Sin embargo la limpieza de una pintura mural arqueológica puede complicarse extremadamente debido a diversos factores intrínsecos y extrínsecos a la obra. Casos, por ejemplo, como el uso de aglutinantes orgánicos para la realización de retoques a seco, o de ciertos pigmentos cuya presencia es incompatible con el uso de algunos sistemas de limpieza estudiados, un estrato pictórico en mal estado de conservación, la necesidad de una consolidación de emergencia en el momento de la extracción, una larga conservación tras su descubrimiento en situación de almacenaje o antiguas restauraciones, entre otros. Éstos son sólo algunos de los factores que pueden determinar la idoneidad o la inconveniencia de ciertos tratamientos.

Creemos conveniente señalar la influencia de la metodología en los resultados, pues un producto óptimo puede ofrecer resultados nefastos si no se presta la adecuada atención al método de aplicación. Es particularmente interesante la opción del uso de sustentantes y espesantes para la aplicación de métodos acuosos de limpieza en pintura mural. Tratándose de un material poroso, el agente de limpieza encuentra una gran facilidad para penetrar en el soporte mural, lo que puede implicar el arrastre de sustancias indeseables, provocar reacciones negativas o dificultar su remoción y neutralización. Utilizando un medio soportante que mantenga el producto se consigue una acción uniforme, eficaz y prolongada durante el tiempo que sea necesario. Además un sustentante y, especialmente, un espesante facilitan el trabajo a nivel superficial, reduciendo la penetrabilidad, lo cual supone una indudable ventaja en este tipo de limpiezas.

Consideramos que el uso exclusivo del bisturí o de un método mecánico similar para la eliminación de una concreción carbonática, es una práctica muy arriesgada aunque a priori pueda parecer ventajosa por sencilla y económica, hecho por el cual se encuentra muy extendida. Desde nuestro punto de vista se trata de una técnica excepcionalmente condicionada por la maestría del restaurador.

No obstante, su uso como apoyo a un método físico-químico es absolutamente aceptable y existen otros métodos mecánicos que merecen ser tenidos en cuenta. Algunos, como la fotoablación (uso de instrumentación láser) o la limpieza criogénica (uso del frío para la desincrustación de un material) se encuentran hoy en día en investigación y desarrollo.

Tras un estudio a fondo de la obra, es recomendable siempre realizar pruebas, establecer unas pautas de actuación y, a la hora de trabajar, comenzar por una limpieza lo más delicada posible con tiempos cortos y porcentajes mínimos. Según se ha comprobado en la práctica realizada, se deben extremar las precauciones cuando la costra es irregular y trabajar puntualmente en estos casos.

A pesar de que en esta experimentación algunos productos han ofrecido mejores resultados, no podemos señalar uno de ellos como el método perfecto y universal, pues son múltiples los factores a tener en cuenta en cada caso y no existen, ni deben existir, recetas a seguir de modo estricto.

De cualquier forma, en este caso concreto, los mejores resultados se han obtenido con la resina de intercambio iónico de tipo catiónico y con el tampón ácido de ácido cítrico y citrato de triamonio.

Como ocurre con todo tipo de material arqueológico, una buena actuación de urgencia no sólo es necesaria, sino que puede facilitar en gran medida el resto de la intervención.

Es importantísimo minimizar, en la medida de lo posible, el shock provocado por el descubrimiento y extracción del material que, tras una larga adaptación a las condiciones de enterramiento, se encontraba en un estado de gran estabilidad con el medio.

Conviene evitar la acción directa del sol y tratar que la desecación sea lenta y controlada, buscando siempre una readaptación gradual y progresiva al nuevo medio (Amitrano, 1984). De este modo, se puede reducir en gran medida la acción nefasta de las sales solubles e, incluso, la formación de concreciones.

Con una primera limpieza realizada poco tiempo después de la extracción del material, es sencillo extraer el bicarbonato de calcio presente entre las sales solubles. Sin embargo, si esta acción preventiva no se lleva a cabo de manera inmediata, con la pérdida de agua y CO<sub>2</sub> esta sal se transforma en un duro depósito de carbonato cálcico prácticamente insoluble.

Es muy útil además finalizar esta primera limpieza suave con el uso de agua carbonatada, que reduce la formación de velos blanquecinos.

En cualquier caso es evidente que la acción del hombre es fundamental en la conservación de nuestro patrimonio arqueológico y la decisión correcta puede esconderse tras innumerables aspectos que a menudo tendremos que saber analizar en el momento justo.

## AGRADECIMIENTOS

Al Departamento de conservación y restauración de Bienes Culturales de la Universidad Politécnica de Valencia (UPV).

Al Laboratorio de análisis físico-químicos y control medioambiental de obras de arte del Instituto Universitario de Restauración del Patrimonio (IRP) de la Universidad Politécnica de Valencia (UPV).

Al Museo de Prehistoria de Valencia.

## NOTAS ACLARATORIAS

1. El carbonato de calcio CaCO<sub>3</sub> es, por ejemplo, muchísimo menos soluble que el yeso CaSO<sub>4</sub> (6,4 x 10<sup>-3</sup> veces en relación con el yeso), con una solubilidad molar de 9,6 x 10<sup>-5</sup> a 20°C (Matteini, 1991: 141).

2. En casos como la limpieza de una azurita, donde tanto el pH ácido como el básico pueden alterar sustancialmente el pigmento, se puede usar la mezcla de ambas sales con la que se obtiene un quelante de pH más cercano al neutro (pH 7-8).

3. En presencia de pigmentos que contienen hierro, tanto el ácido cítrico como el EDTA, acomplejarán antes el Fe<sup>3+</sup> que el Ca<sup>2+</sup>.

4. Generalmente en la bibliografía se señala que estas resinas tienen un pH 3-5,5. En este estudio práctico las mediciones de pH se han realizado con un método colorimétrico usando cintas de papel indicadoras de pH, TRITEST®.

5. Cuando una sustancia ácida entra en contacto con otra básica, se produce una reacción ácido-base por la que se obtiene una sal. Teóricamente, ambas sustancias se neutralizan, pero las sales no siempre son neutras, sino que pueden ser ácidas o alcalinas.

6. Efectuando un repaso por un elevado número de artículos que plasman experiencias de restauración de pinturas arqueológicas, la mayoría de ellos dicen haber usado la papeta AB-57, sin especificar la adición o no del producto quelante, viéndose obligados en casi todos los casos a apoyar en gran medida su acción con el uso de medios mecánicos.

7. El carbogel es un ácido poliacrílico modificado por proceso de alcalinización. Con poca cantidad se consigue un gel de alta viscosidad y de baja toxicidad. No tiene poder adhesivo y es de fácil eliminación, ventajas éstas frente a la carboximetilcelulosa. Presenta el inconveniente de no crear un gel perfectamente homogéneo que no se adapta a la superficie tan bien como podría desearse y que puede dar lugar a limpiezas con discontinuidades.

8. Se ha utilizado un abrasímetro lineal de la casa Venco S.A. En seco se ha expuesto la superficie a una serie de ciclos, usando como abrasivo una punta de goma "wearaser CS-10" y en húmedo se ha utilizado como disolvente agua destilada.

9. Se ha utilizado un brillómetro Minolta modelo multigloss 268, que mide porcentajes de luz reflejada según tres ángulos de incidencia (85°, 60° y 20°). Se ha seguido una pauta de 10 mediciones en cada celda, de las cuales se ha calculado una media.

10. Se ha realizado un estudio colorimétrico por reflexión, obteniendo datos en el sistema CIELab\*, usando un espectrofotómetro Eye-one.

11. Los valores iniciales de la brillometría eran: (0,7/2,3/8,5). Los obtenidos tras las limpiezas han sido: resina catiónica (0,6/2,0/5,4); tampón ácido

(0,6/2,4/7,0); mezcla de EDTA (0,6/2,7/6,5).

12. Resina catiónica:  $\Delta L$  0,97,  $\Delta E$  0,924. Tampón ácido:  $\Delta L$  0,480,  $\Delta E$  2,849.

13. Mezcla de EDTA:  $\Delta L$  -5,377,  $\Delta E$  7,048. AB-57:  $\Delta L$  4,283,  $\Delta E$  5,912

## BIBLIOGRAFÍA

Amitrano, R. (1984): "El rescate de los materiales arqueológicos. Primeros auxilios en la excavación", *Arqueologia* 39 23-30.

Baldini, F., Felici, A., and Mariotti, P.I. (2008): "Il descialbo delle pitture murali fra tradizione, storia e innovazione", in *Il colore negato e il colore ritrovato. Storie e procedimenti di occultamento e descialbo delle pitture murali*, Danti, C., y Felici, A. (coords.), Nardini editore, Firenze, 149-192.

Berducou, M. C. (1990): "Introduction à la conservation archéologique", in *La conservation en archéologie*, Masson, Paris, 3-35.

Cremonesi, P. (2004): *L'uso di tensoattivi e chelanti nella pulitura di opere policrome*, 2ª ed., Il prato, Saonara.

Felici, A., Lanfranchi, M., Luppichini, S., Penoni, S., Todaro, C. (2008): "La riscoperta delle lunette di Nicolò dell'Abate nella "Camera del paradiso" della Rocca di Scandiano", in *Il colore negato e il colore ritrovato. Storie e procedimenti di occultamento e descialbo delle pitture murali*, Danti, C., and Felici, A. (coords.), Nardini editore, Firenze, 111-122.

Matteini, M. (1991): "In Review: An Assessment of Florentine Methods of Wall Paintings Conservation Base on the Use of Mineral Treatments", in *The Conservation of Wall Paintings*, The Getty Conservation Institute, London, 137-149.

Matteini, M., et al. (1995): "Resine a scambio ionico nella pulitura dei manufatti lapidei e delle pitture murali: verifiche sperimentali e applicazioni", in *Atti del Convegno di Bressanone, 3-6 luglio 1995*, Bressanone.

Matteni, M., Moles, A. (2001): *La química en la restauración*, Bruno, E., Lain, G. (trad.), Nerea, Hondarribia.

Mora, P., Mora, L., (1974): "Metodo per la rimozione di incrostazioni su pietre calcaree e dipinti murali", in *Problemi di Conservazione*, Urbani, G. (coord.), ed. Compositori, Bologna, 339-344.

Mora, P., Mora, L., Philippot, P., (2001): *La Conservazione delle Pitture Murali*, 2ª ed., ed. Compositori, Bologna.

Wolbers, R., (2005): *La pulitura di superfici dipinte. Metodi acquosi*, Il prato, Saonara.

## AUTORES

Beatriz del Ordi. Restauradora de Patrimonio Histórico-Artístico por la Universidad Politécnica de Valencia. Ha desarrollado su experiencia laboral en la restauración de pintura mural y de material arqueológico.

José Luis Regidor. Profesor contratado doctor del Departamento de conservación y restauración de la Facultad de Bellas Artes de la Universidad Politécnica de Valencia.

Trinidad Pasies. Laboratorio de conservación y restauración del Museo de Prehistoria de Valencia.

English version

TITLE: *Review of archaeological treatments for cleaning mural painting. Elimination of carbonate concretions*

ABSTRACT: *A good deal of the findings of archaeological mural paintings are in land excavations, a factor which conditions the state of repair in which these are found. The formation of compact and stubborn carbonate crusts on the surface of objects proceeding from an alkaline underground atmosphere is commonly found. These prevent the object's proper visualisation, something which is particularly negative in the case of a pictorial work. This article covers a study made on different cleaning treatments intended for the elimination of these carbonate concretions. The study consisted of a theoretical bibliographic review of the matter and the execution of a practical example, experimenting and comparing several selected treatments on a test piece created for this purpose.*

KEYWORDS: *cleaning, archaeological paint, carbonate crust, cationic resin, triammonium citrate, acid buffer, EDTA, AB-57*