

## 3.8. La Limpieza de Pintura Tratada con Agentes Biocidas

Annette S. ORTIZ MIRANDA\*, María Teresa DOMÉNECH CARBÓ\*,  
Laura FUSTER LÓPEZ\*, Marion F. MECKLENBURG\*\*

\*Universitat Politècnica de València

\*\*Smithsonian Institution

### 3.8.1. Antecedentes

Conservadores y restauradores frecuentemente reportan que la eliminación de suciedad y de los efectos asociados al biodeterioro producidos en la superficie de pinturas acrílicas y de acetato de polivinilo (PVAc) utilizadas en arte contemporáneo, puede causar alteraciones a corto, medio y largo plazo. Paralelamente, hay un interés creciente en lograr una mejor caracterización química de ambos tipos de pintura (Withmore y Colalucca, 1995: 51; Learner: 2001: 225; Learner, 2003; Doménech et al, 2006: 157; Osete y Doménech, 2006: 228; Doménech et al., 2008: 1371; Silva et al., 2009: 487; Silva et al., 2010: 357) así como en la evaluación precisa del efecto de los tratamientos de limpieza de la superficie pictórica (Ploeger et al., 2006: 201, Withmore et al., 2006: 207; Ormsby et al, 2006: 189; Doménech et al, 20010: 39) y en la caracterización de la eficiencia de la eliminación del biodeterioro producido en pintura contemporánea (Koestler, 1988; Moriyama, 1993: 231; Heyn, 1995: 73; Abdel-Kareem, 2000; Capitelli, 2005: 49; Doménech et al., 2007: 109; Doménech et al., 2008: 1191; Doménech et al., 2009: 480).

Como ya se mencionó en la sección introductoria de esta monografía, la revisión sobre la conservación y restauración de pintura contemporánea pone de manifiesto que las cuestiones que mayor interés despiertan en el ámbito de la conservación y restauración relativas a la caracterización de las películas pictóricas se refieren al conocimiento, con precisión, de los mecanismos de formación de las películas de pintura basadas en medios de tipo acrílico y acetato de polivinilo (PVAc), y en entender cómo interactúan las películas pictóricas tanto con el ambiente como con los materiales y métodos usados por los conservadores, en posteriores tratamientos de limpieza y consolidación. En estos últimos casos, las cuestiones generales que se plantea el restaurador se refieren a la capacidad que tienen los medios acrílicos de atrapar la suciedad y a la sensibilidad al agua y a los disolventes orgánicos.

La capacidad de las pinturas de tipo emulsión para permitir el crecimiento de microorganismos es una cuestión que está despertando un interés creciente en los profesionales de modo que, cada vez con

más frecuencia, se hace mención al biodeterioro como otra patología más presente en este tipo de obras. El problema del biodeterioro de pintura contemporánea exige la aplicación de tratamientos biocidas que, en la mayoría de los casos, están basados en productos comerciales que se aplican disueltos en disolventes y con una dosificación recomendada por el fabricante. Hay que señalar que la mayoría de estos productos no han sido creados con el propósito de ser usados en este campo, sino, que han sido adaptados a éste. Por lo tanto, parece aconsejable replantearse las concentraciones y los métodos de aplicación según las necesidades de la obra, en el momento de hacer una intervención.

El objetivo principal del estudio que se presenta en esta sección es evaluar los efectos que tienen los métodos de limpieza en base acuosa y con disolventes orgánicos sobre la película pictórica después de un tratamiento con biocidas aplicado a una pintura acrílica o de PVAc. Con este propósito se ha considerado tanto la evaluación de los cambios morfológicos como de aquellos químicos y mecánicos experimentados por las pinturas tras de la aplicación del tratamiento biocida.

### 3.8.2. Instrumentación

Las técnicas analíticas usadas en este estudio se describen seguidamente:

- ❖ **Ensayos de absorción-secado.** Las medidas de peso se realizaron con una balanza de precisión Precisa XT 120-A.
- ❖ **Microscopio óptico (MO).** La superficie de las probetas fue examinada bajo un Microscopio Leica S8APO usando luz incidente en un rango de aumentos de  $\times 10$ - $\times 80$ .
- ❖ **Microscopia electrónica de barrido-microanálisis de rayos X (SEM-EDX).** El examen de la superficie de las muestras se llevo a cabo usando un microscopio electrónico de barrido Jeol JSM 6300. Se ha utilizado el sistema de microanálisis de rayos X Link-Oxford-Isis. Las condiciones analíticas usadas, fueron un voltaje de aceleración de 20 kV y una intensidad de corriente de  $2 \times 10^{-9}$ A. Las muestras fueron sombreadas con carbono para eliminar efectos de cargas. La distancia de trabajo se mantuvo a 15 mm.
- ❖ **Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR).** Los espectros de infrarrojo (IR) se obtuvieron usando un espectrómetro infrarrojo por transformada de Fourier Vertex 70 con una detector recubierto de sulfato deuterado de triglicina, para la estabilización de temperatura y un sistema MKII Golden Gate para trabajar en modo reflectancia total atenuada (ATR). Fueron recogidos un total de 30 scans con una resolución de  $4 \text{ cm}^{-1}$ , y los espectros fueron procesados usando el programa OPUS/IR.
- ❖ **Espectrofotometría UV-VIS.** Los espectros de reflectancia de la región UV y visible fueron obtenidos usando un espectrofotómetro de doble haz de registro Perkin Elmer Lambda 35. Las medidas de reflectancia se llevaron a cabo a un rango de 200 a 800 nm, con una velocidad de 240nm/min y un ancho de apertura de 1,00 nm.

- ❖ **Ensayos de resistencia a tracción.** El equipo consiste en una caja rectangular de metacrilato que contiene varios medidores de tensión. Esta caja actúa como una cámara climática donde la humedad relativa (HR) y la temperatura (T) se pueden mantener constantes. Las muestras fueron sujetas en las mordazas. Las dimensiones de las muestras eran 5 mm (ancho) x 20 mm (largo). Las muestras se montaron en los medidores de prueba y se dejaron acondicionar en la cámara durante 24 horas a  $50 \pm 0,5\%$  HR y  $23 \pm 0,5$  °C antes de ser testadas. Seguidamente fueron progresivamente aplicados incrementos de deformación de 5% en el caso de la Liquitex® y 0,5% para las Flashe®, intervalos de 30 segundos para permitir la relajación de la probeta entre medida y medida. Para cada tipo de pintura ensayada se testaron dos réplicas.

### 3.8.3. Materiales y métodos

#### 3.8.3.1. BIOCIDAS

- ❖ Biotin T está compuesto por n-octil-isotioazolinona (OIT) y una sal de amonio cuaternario. Se trata de un biocida usado con efectividad en Italia y España para el control del crecimiento de microorganismos en materiales como piedra, mortero, estuco, frescos, etc. Biotin T se usa disuelto en agua desionizada en concentración comprendida entre el 1 y el 3%. Además el fabricante recomienda empezar cualquier tratamiento rociando una pequeña cantidad de solución sobre las superficies infectadas para evitar que las esporas vivas se esparzan alrededor.
- ❖ Preventol R180 está compuesto por cloruro de alquildimetilbencilamonio (sal cuaternaria) y dipropilenglicolmetileter. Es un líquido incoloro y en disoluciones diluidas se utiliza para la eliminación de hongos, algas y líquenes en acabados de revestimiento de yeso, piedras y superficies de hormigón. Para tratamientos del sustrato el fabricante recomienda diluir en agua o alcohol el biocida, en un rango de concentraciones de 1,5-3,0%.

#### 3.8.3.2. PINTURAS COMERCIALES ACRÍLICAS Y DE ACETATO DE POLIVINILO (PVAc)

- ❖ Pintura PVAc marca Flashe® (distribuida por Lefranc & Bourgeois). Los colores estudiados han sido: Violeta de Egipto (PV23) y Tierra Sombra Natural (PY42 + PBR7).
- ❖ Pintura acrílica marca Liquitex® Heavy Body (distribuida por Liquitex®) es una emulsión de Primal® AC-34 o Rhoplex®. Los colores estudiados han sido: Azul Phtalocianina (PB15:3) y Sombra Tostada (PBR7).

### 3.8.3.3. PREPARACIÓN DE PROBETAS DE PINTURA

Las probetas en forma de película pictórica fina se prepararon aplicando capas sucesivas de la pintura comercial mediante pincel sobre una hoja de Mylar® hasta alcanzar un espesor de capa de 0,15 mm.

Las probetas se dejaron secar en condiciones ambientales durante 2 años en el caso de las pinturas Flashe® y 3 años en el caso de las pinturas Liquitex® antes de ser testadas. Las probetas resultantes tienen unas dimensiones de (3,5 x 4,0) cm para las Flashe® y (3,5 x 3,5) cm para las Liquitex®.

### 3.8.3.4. APLICACIÓN DEL BIOCIDA

- ❖ **Biotin T®:** Se preparó una disolución acuosa al 1,5%. Las probetas fueron tratadas mediante nebulización de la solución de Biotin T®. La nebulización tuvo lugar desde una distancia aproximada de 15-20 cm. Se realizaron tres nebulizaciones de la solución biocida hasta observar que la solución cubría homogéneamente la superficie de las probetas sin llegar a gotear.
  
- ❖ **Preventol R180®:** Se preparó una disolución al 1,5% en etanol puro. Las probetas también fueron tratadas mediante nebulización de la solución de Preventol R180®. La nebulización tuvo lugar desde una distancia aproximada de 15-20 cm. Se realizaron dos nebulizaciones de la solución biocida hasta observar que la solución cubría homogéneamente la superficie de las probetas sin llegar a gotear.

### 3.8.3.5. ENSAYOS DE LIMPIEZA POR INMERSIÓN

Se efectuaron exámenes microscópicos, análisis espectroscópicos, ensayos de absorción-secado y ensayos mecánicos sobre tres series de probetas de películas pictóricas de las marcas y colores previamente descritos:

- a) Probetas sin ningún tipo de tratamiento.
- b) Probetas tratadas con biocida.
- c) Probetas tratadas con biocida y sometidas al tratamiento de limpieza que se describe seguidamente.

Una serie de probetas sin biocida rectangulares con peso comprendido entre 0,4-0,5 g fueron sumergidas en agua desionizada, etanol y acetona durante 20 minutos. Las probetas fueron extraídas del baño de inmersión y sometidas a sucesivas pesadas para obtener la curva de absorción-secado. Sobre las probetas así tratadas se efectuaron exámenes y análisis con la instrumentación descrita previamente.

### 3.8.4. Resultados y discusión

#### 3.8.4.1. CARACTERIZACIÓN DE CAMBIOS ASOCIADOS A LA APLICACIÓN DEL BIOCIDA

##### 3.8.4.1.1. Microscopia Óptica (MO)

Los cambios más significativos identificados en las probetas tratadas con biocidas (Figura 3.8.1) pueden resumirse en:

- Aparición eventual de manchas o halos blancos asociada a ambos biocidas.
- Aparición de depósitos superficiales de biocida en forma de película fina translúcida en la superficie de las probetas con la aplicación de Biotin T®.
- Aparición de ampollas de pequeño tamaño con la aplicación de Biotin T®.
- Alteración del brillo de la película pictórica tras la aplicación de Preventol RI80®.



Figura 3.8.1. Imagen obtenida mediante microscopio estereoscópico de la superficie de la probeta Liquitex® Azul Ftalocianina nebulizada con Biotin T®.

### 3.8.4.1.2. Microscopia electrónica de barrido-microanálisis de rayos X

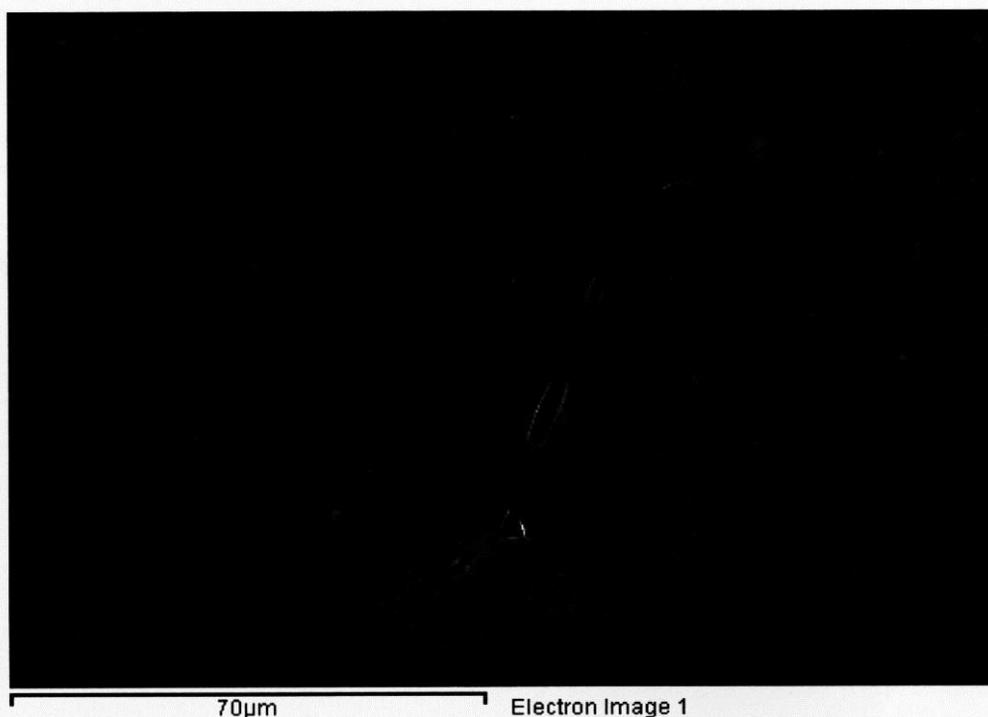
#### ❖ *Liquitex®*

Las alteraciones observadas mediante MO fueron confirmadas mediante el examen de las probetas con SEM-EDX. Además, la observación mediante SEM permitió identificar algunas partículas de suciedad adheridas a la superficie acrílica. El microanálisis de rayos x permitió identificar la presencia de carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ) adicionado por el fabricante como carga inerte. También fue identificado cobre, asociado al color Azul Ftalocianina y azufre que, tentativamente, se asocia a surfactantes de tipo aniónico (sulfonato).

En las probetas tratadas con Preventol RI80® también se apreció la presencia de partículas fijadas en la superficie, así como zonas de la superficie recubiertas de agregados microcristalinos que se asocian con las manchas blancas observadas anteriormente por microscopia óptica. También se observaron las alteraciones morfológicas ya observadas con MO (i.e. ampollas). El microanálisis de rayos x puso de manifiesto la presencia de cloro que se asocia al biocida depositado en la superficie, ya que el Preventol RI80® es una sal de amonio cuaternaria.

En las probetas Liquitex® realizadas con pigmento inorgánico se pudo apreciar muy bien la granulometría variada y la diferencia en tamaño de partícula asociada a una tierra natural. Respecto a su composición, cabe señalar que ésta se corresponde bien con la de una tierra natural con presencia abundante de minerales arcillosos, óxidos de hierro y cuarzo. En las probetas tratadas con Biotin T® se observó claramente zonas de la superficie recubiertas por una capa orgánica que se asocian a acumulaciones del biocida en los puntos en los que se depositaron las microgotas de nebulizado y que explicaría la desigual alteración del color según zonas de la superficie (Figura 3.8.2) que exhibían las probetas tras las nebulizaciones de biocida.

Así mismo, se observaron micro-craqueladuras en algunas zonas de la superficie de las probetas de este mismo color y marca, pero tratadas con Preventol RI80®, las cuales también se asocian a acumulaciones del biocida en los puntos en los que se depositaron las microgotas de nebulizado. Estos depósitos superficiales también se asocian a la probable migración del surfactante hacia la superficie promovida por la presencia de agua o etanol en los puntos de contacto de las gotas nebulizadas. Al igual que las probetas anteriores, éstas mostraron afinidad por la suciedad superficial.



**Figura 3.8.2.** Imagen en electrones secundarios de la superficie de la probeta Liquitex® sombra tostada nebulizada con Biotin T®.

❖ *Flashe®*

El examen mediante SEM de las probetas *Flashe®* mostró que la densidad superficial de granos de pigmento era mayor que la observada en las probetas de *Liquitex®*, lo que sugiere la inclusión en éstos de una mayor cantidad de pigmento que en las acrílicas. Se identifica carga de  $\text{CaCO}_3$  en abundancia, al igual que en las pinturas *Liquitex®*.

En las probetas de Violeta de Egipto *Flashe®* tratadas con *Biotin T®*, no se apreciaron alteraciones morfológicas significativas en la superficie de la película pictórica. En las probetas tratadas con *Preventol RI80®*, se observó la aparición de una capa fina de naturaleza orgánica, asociada a depósitos de biocida y a migración del surfactante, recubriendo puntualmente la superficie de la pintura. Aisladamente esta capa presentaba pequeños poros y zonas con microcraqueladuras que se correlacionan con los puntos de contacto de las gotas nebulizadas donde el biocida se deposita en mayor concentración. En el análisis mediante SEM-EDX se puso de manifiesto la presencia de cloro así como, de sodio y magnesio.

Las probetas de tierra sombra natural *Flashe®* mostraron también grandes cantidades de pigmento que fue identificado por el perfil del espectro de rayos X característico de minerales arcillosos.

Las probetas de Tierra Sombra Natural Flashe® tratadas con Biotin T® presentaron una capa fina de naturaleza orgánica con abundantes microcraqueladuras en la superficie, que se asocia a depósitos de biocida y, en parte, a la migración del surfactante desde el interior del film a la superficie, causada por el tratamiento. Resultado similar se encontró en las probetas tratadas con Preventol RI80® (Figura 3.8.3).

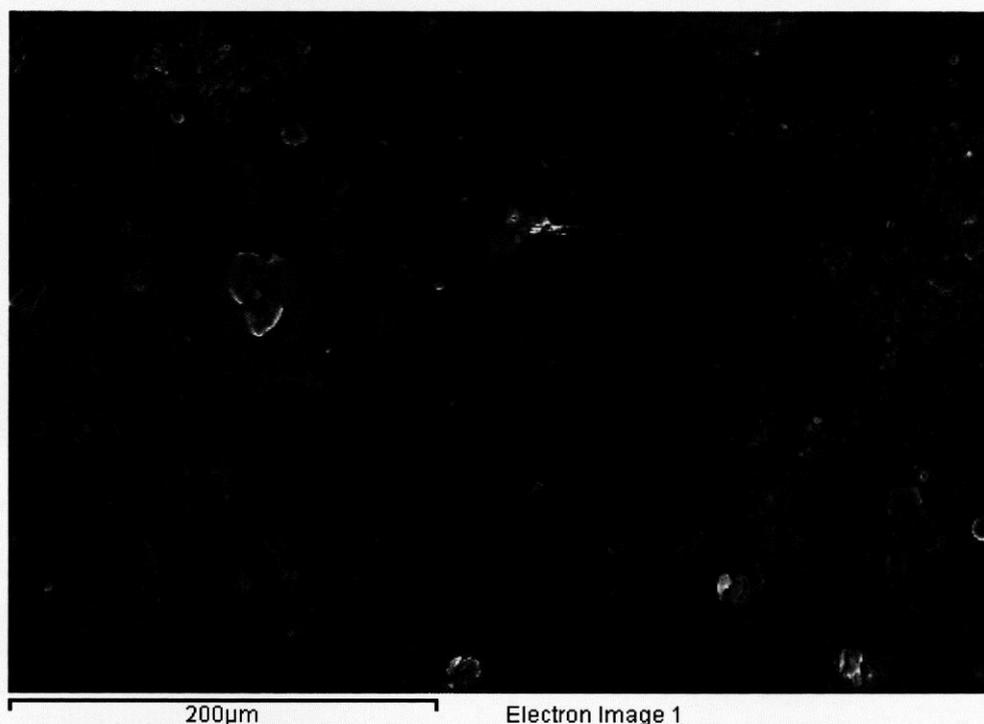


Figura 3.8.3. Imagen en electrones secundarios de la superficie de la probeta Sombra Natural Flashe® nebulizada con Preventol RI80®.

#### 3.8.4.1.3. Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier

##### ❖ *Pintura Liquitex® tratada con biocidas*

Los cambios en composición química fueron evaluados por comparación de los espectros de absorción IR obtenidos antes y después del tratamiento biocida. En la Tabla 3.8.1 se resumen las bandas de absorción IR de interés analítico identificadas en el estudio de las probetas de la marca Liquitex®. Se observa que el espectro IR de las probetas sin tratamiento biocida está dominado por las bandas de absorción IR del medio aglutinante acrílico si bien se identifican ciertas bandas asociadas a los pigmentos (tierra y azul ftalocianina), la carga inerte y al surfactante de tipo POE (PEG).

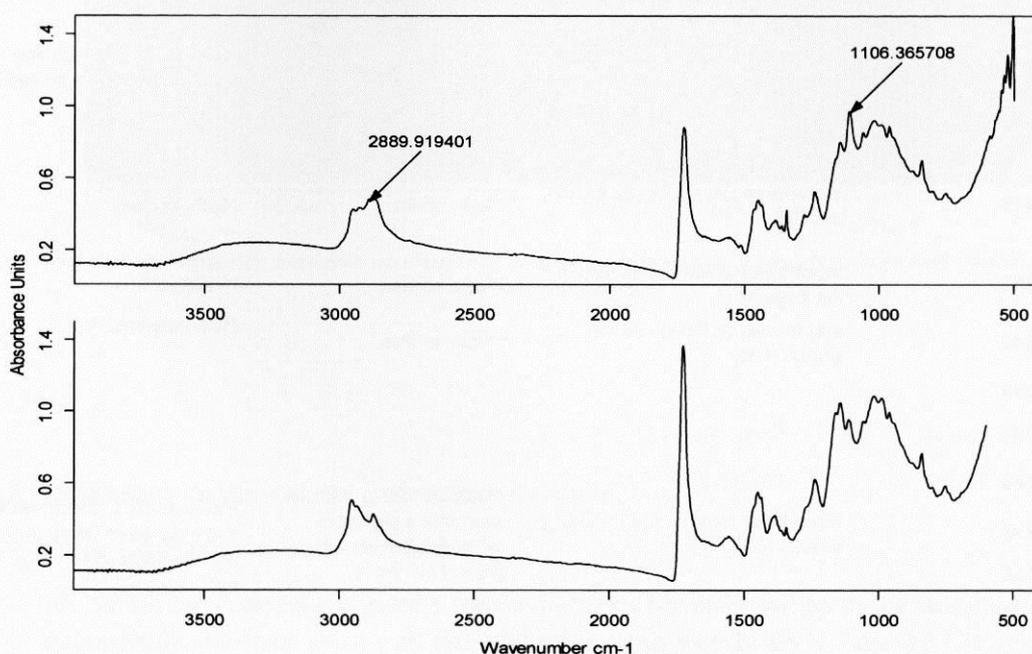
**Tabla 3.8.1.** Bandas de absorción IR de interés analítico identificadas en el estudio de probetas Liquitex® HB antes y después del tratamiento con biocidas.

Banda de absorción IR (cm <sup>-1</sup> )	Asignación de grupos funcionales	Probetas sin tratar	Probetas tratadas con biocida
3400	Vibraciones de tensión -OH	Agua no estructural y diversas estructuras hidroxílicas	Agua no estructural y diversas estructuras hidroxílicas
2955, 2932	Vibraciones de tensión antisimétrica de los grupos -CH <sub>3</sub> y -CH <sub>2</sub>	Medio acrílico	Medio acrílico
2924	Vibraciones de tensión antisimétricas de los grupos -CH <sub>3</sub> y -CH <sub>2</sub>	Medio acrílico	Medio acrílico
2884	Vibraciones de tensión simétrica del grupo -CH <sub>3</sub>	Surfactante polietilenglicol (PEG)	Surfactante polietilenglicol (PEG)
2872	Vibraciones de tensión simétricas del grupo -CH <sub>3</sub>	Medio acrílico	Medio acrílico
1726	Vibraciones de tensión del grupo C=O asociado a acrilatos y metacrilatos	Medio acrílico	Medio acrílico
1611	Tensión anillo aromático ( <i>ring breathing</i> )	Azul ftalocianina	Azul ftalocianina, Surfactante tipo polietoxilato de octilfenol
1556	Vibraciones de tensión asimétrica asociada a los grupos carboxilatos COO <sup>-</sup>	Complejos metal-acrilatos y/o metacrilatos (solo en probeta sombra tostada)	Complejos metal-acrilatos y/o metacrilatos
1509	Tensión anillo aromático ( <i>ring breathing</i> )	Pigmento azul ftalocianina	Pigmento azul ftalocianina, octilfenol etoxilato de sodio
1468*	Vibraciones simétricas de flexión de -CH <sub>2</sub>	Medio acrílico	Medio acrílico
1449	Vibraciones asimétricas de flexión de -CH <sub>3</sub>	Medio acrílico	Medio acrílico
1385	Vibraciones simétricas de flexión del grupo -CH <sub>3</sub>	Medio acrílico	Medio acrílico
1340	Vibraciones de flexión de los grupos -CH <sub>2</sub>	Medio acrílico	Medio acrílico, PEG
1279			
1240			
1160			
1146	Vibraciones tensión C-O y C-C y tensión Si-O	Medio acrílico y silicatos asociados a pigmento tierra sombra tostada (max. 1110 cm <sup>-1</sup> )	Medio acrílico. Silicatos asociados a pigmento tierra sombra tostada (max 1110 cm <sup>-1</sup> ). PEG (1060 cm <sup>-1</sup> )
1110			
1060			
1019			
992			
963			
780			
750	Rocking anillo aromático	Pigmento azul ftalocianina	Pigmento azul ftalocianina
728			

\*hombro

Es importante señalar que las muestras de pintura Sombra Tostada exhiben una débil banda ancha a  $1563\text{ cm}^{-1}$ , que se asigna a las vibraciones asimétricas de tensión de los grupos  $\text{-COO}$  asociadas a los complejos metal-carboxilato. La aparición de estas bandas en este tipo de pinturas, de naturaleza inorgánica, sugiere que el fabricante pudo incluir un espesante de tipo poli(acrílico) junto con el PEG en un intento para mejorar el grado de estabilización electrostática del pigmento inorgánico en emulsión. Otra posible hipótesis que explicaría la presencia de esta banda es la complejación de iones metálicos procedentes del pigmento con grupos acrilato y/o metacrilato hidrolizados del polímero.

El segundo hecho relevante comprobado se pone de manifiesto en la Figura 3.8.4 en la que se compara el espectro de absorción IR obtenido en la probeta sombra tostada Liquitex® sin tratar con el de la probeta nebulizada con Biotin T®. En la probeta tratada se reconocen claramente dos bandas asociadas al surfactante PEG las cuales aparecen de forma muy débil en la probeta tratada con el biocida. Este resultado se asocia a la posible migración a la superficie del surfactante desde el interior del film favorecida por el medio acuoso del Biotin T® usado para su nebulización.



**Figura 3.8.4.-** Espectro de absorción IR obtenido en: probeta sombra tostada Liquitex® tratado con Biotin T® (superior); probeta control sin tratar (inferior).

❖ *Pintura Flashe® tratada con biocidas*

Las bandas de absorción IR de interés analítico más importantes identificadas en el estudio de las probetas Flashe® están reunidas en la Tabla 3.8.2.

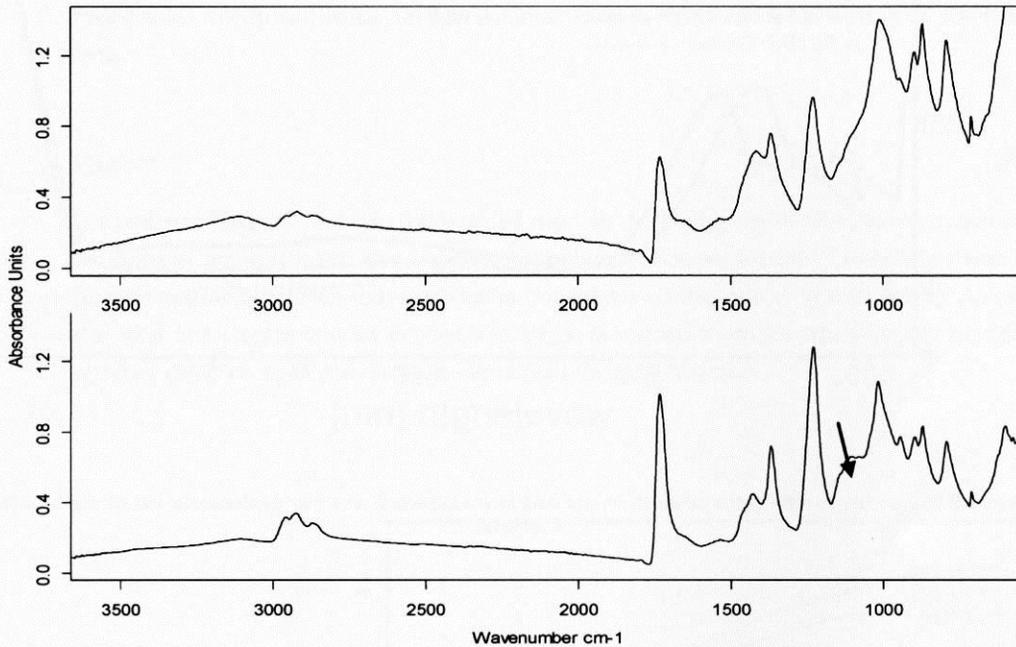
Las probetas Flashe® exhiben un espectro de absorción IR dominado por las bandas de absorción del polímero PVAc-VeoVa y por las bandas de  $\text{CaCO}_3$ . Como se ha mencionado previamente, este pigmento fue incluido por el fabricante como carga inerte en la formulación comercial de estas pinturas.

También se observó una intensa banda de absorción asociada a silicatos en el caso de la probeta de pigmento tierra y bandas características de compuestos aromáticos, asociadas al pigmento en las probetas de violeta Egipto.

Las probetas nebulizadas con Biotin T® exhibieron espectros IR idénticos a los obtenidos en las probetas sin tratar. El cambio más interesante se observó en las probetas nebulizadas con Preventol RI80® en las que se observó una notable intensificación de la banda a  $1115\text{ cm}^{-1}$  asociada a este biocida (Figura 3.8.5).

**Tabla 3.8.2.** Bandas de absorción IR de interés analítico identificadas en el estudio de probetas Flashe® antes y después del tratamiento con biocidas.

Banda de absorción IR (cm <sup>-1</sup> )	Asignación de grupos funcionales	Probetas sin tratar	Probetas tratadas con biocida
3100	Vibraciones de tensión asociadas a grupos OH	Agua no estructural y diversas estructuras hidroxilicas	Agua no estructural y diversas estructuras hidroxilicas
2955	Vibraciones antisimetricas de tensión de los grupos CH <sub>3</sub> y CH <sub>2</sub>	PVAc-VeoVa	PVAc-VeoVa
2926	Vibraciones antisimetricas de tensión de los grupos CH <sub>3</sub> y CH <sub>2</sub>	PVAc-VeoVa	PVAc-VeoVa
2871	Vibraciones simetricas de tensión del grupo CH <sub>3</sub>	PVAc-VeoVa	PVAc-VeoVa
2857	Vibraciones simetricas de tensión del grupo CH <sub>3</sub>	PVAc-VeoVa	PVAc-VeoVa
1736	Vibraciones de tensión de C=O asociadas a los grupos acetato	PVAc	PVAc
1611	Tensión anillo aromático ( <i>ring breathing</i> )	Pigmento azul ftalocianina	Pigmento azul ftalocianina
1556-39	Vibraciones de tensión asimétrica asociada a los grupos carboxilatos COO <sup>-</sup>	Complejos calcio-carboxilato	Complejos calcio-carboxilato
1509	Tensión anillo aromático ( <i>ring breathing</i> )	Pigmento azul ftalocianina	Pigmento azul ftalocianina
1423	Vibraciones de tensión del grupo carbonato	CaCO <sub>3</sub>	CaCO <sub>3</sub>
1370	Vibraciones simétricas de flexión del grupo -CH <sub>3</sub>	PVAc-VeoVa, PVAOH	PVAc-VeoVa, PVAOH
1115	Vibraciones de tensión del grupo C-C	PVAc-VeoVa	PVAc-VeoVa, Preventol®
1012	Vibraciones de tensión de los silicatos	Silicatos	Pigmento tierra sombra natural
945	Vibraciones de tensión del grupo C-C	PVAc-VeoVa	PVAc-VeoVa
870	Vibraciones de tensión del grupo carbonato	Carbonato de calcio	Carbonato de calcio
780	<i>Rocking</i> anillo aromático	Pigmento azul ftalocianina	Pigmento azul ftalocianina
750			
728			
712	Vibraciones de tensión del grupo carbonato	Carbonato de calcio	Carbonato de calcio
600	Vibraciones de tensión óxido hierro	Pigmento óxido de hierro	Pigmento óxido de hierro



**Figura 3.8.5.** Espectro de absorción IR obtenido en: probeta Tierra Sombra Natural Flashe® sin tratar (superior); probeta nebulizada con PreventoRI80® (inferior).

#### 3.8.4.1.4. Espectrofotometría UV-VIS

Los espectros de reflectancia de las probetas Liquitex® tratadas con ambos biocidas se caracterizan por mostrar desplazamientos de las bandas de reflectancia características de los pigmentos (azul de ftalocianina (PB15), 450 nm y 580 nm; sombra tostada 390 nm y 800 nm) a valores mayores de longitud de onda (Figura 3.8.6). De este modo, las probetas PB15 exhibieron desplazamiento de los máximos de reflectancia hasta 470 y 600 nm y, de modo similar, las probetas de sombra tostada tratadas, exhibieron desplazamientos del máximo de reflectancia hasta 410 nm. Estos resultados ponen de manifiesto que otro efecto de la aplicación de biocidas, independientemente del tipo, es la modificación del color de la pintura que vira hacia el verde-anaranjado. Este resultado está en acuerdo con las observaciones previas realizadas mediante técnicas de microscopía.

En ensayos previos se comprobó que los biocidas ensayados presentaban, en estado puro, curvas de reflectancia con bandas de reflectancia situadas en la región amarilla-naranja. Así pues, estos productos aplicados como una capa fina sobre la superficie de la película pictórica actuarían a modo de filtro amarillo-anaranjado que produciría, por una parte, un desplazamiento de las bandas de reflectancia características de los pigmentos.

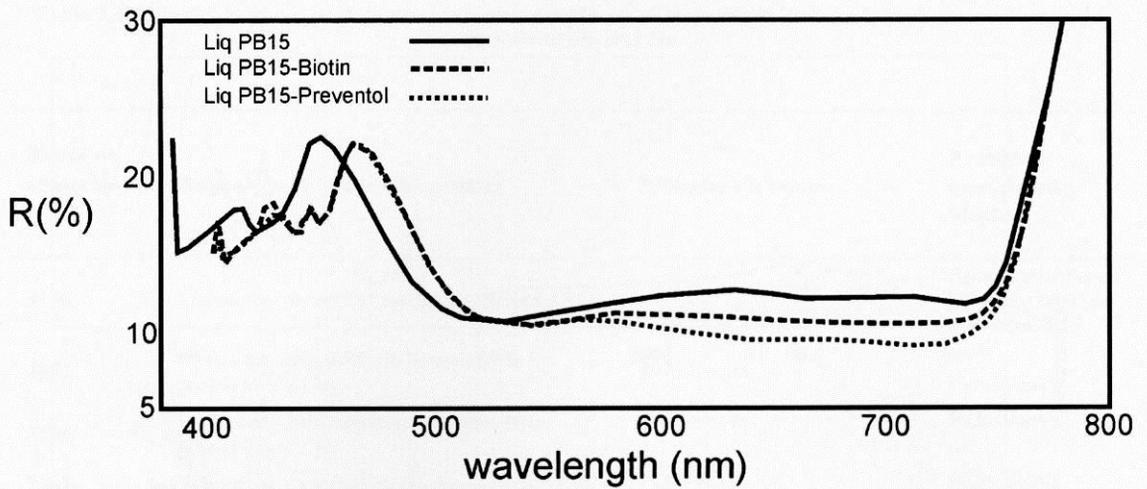


Figura 3.8.6. Espectro de reflectancia obtenido en azul ftalocianina Liquitex® sin tratar y nebulizado con los dos biocidas en estudio.

❖ *Flashe®*

Análogos resultados a los obtenidos en las probetas Liquitex® se obtuvieron en las probetas Flashe®. Así, las probetas de azul Egipto exhibieron desplazamientos de las bandas a 440 y 670 nm hasta 460 y 680 nm, respectivamente y, de modo similar, las probetas de tierra de sombra natural desplazaron el máximo de reflectancia a 770 hasta 800 nm

Por otra parte, las reducciones en el valor de reflectancia de la película pictórica han estado, en general, en torno al 1%, que es una variación imperceptible al ojo humano. Estos resultados ponen de manifiesto que la alteración en el brillo de la superficie de la pintura a causa del tratamiento con biocidas es leve.

3.8.4.1.5. Ensayos mecánicos

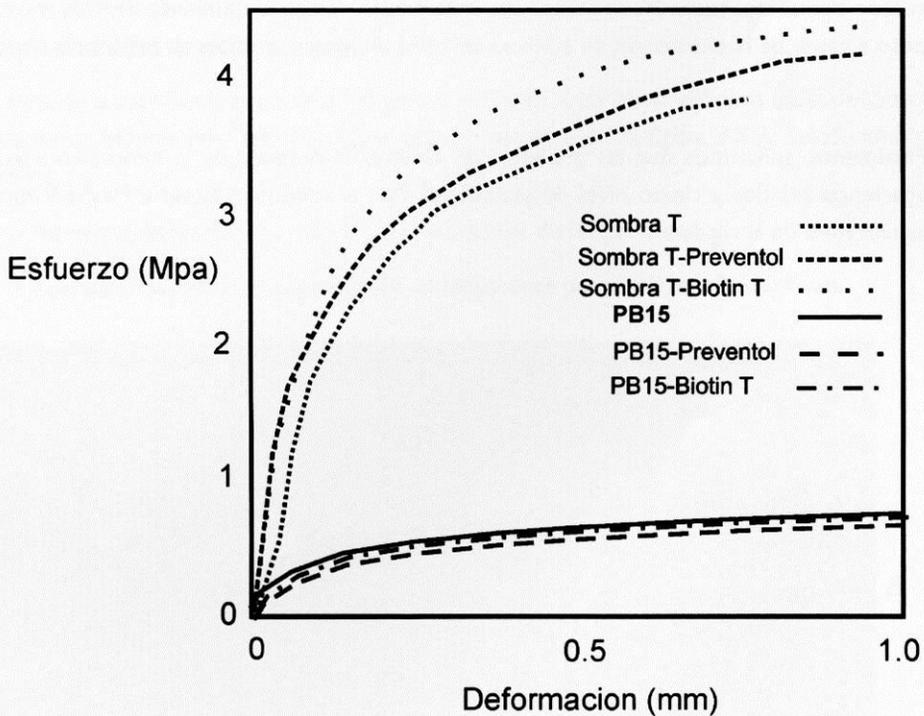
❖ *Liquitex®*

Los dos colores Liquitex® estudiados mostraron un comportamiento mecánico notablemente distinto que se asocia a la diferente formulación de ambas pinturas, no solo relativa al pigmento sino a los aditivos añadidos por el fabricante para estabilizar la suspoemulsión. En la figura 3.8.7 se observa el mayor módulo de Young que exhiben las probetas de Sombra Tostada.

Cabe señalar que, el tratamiento con biocida no produce efectos significativos en el Azul Ftalocianina mientras que hay un ligero aumento de la rigidez de las probetas de sombra tostada.

❖ *Flashe®*

Las pinturas *Flashe®*, exhiben valores del módulo de Young significativamente mayores que las pinturas acrílicas junto con un comportamiento plástico notable. También en este caso, las probetas de pigmento tierra muestran una mayor rigidez que el Violeta Egipto. Asimismo, y al igual que sucede con las probetas acrílicas, la aplicación de los tratamientos biocidas no produjo cambios significativos en la elasticidad de las probetas.



**Figura 3.8.7.** Curva esfuerzo-deformación obtenido para los colores Liquitex® no tratados y tratados con los biocidas en estudio y para las probetas tratadas con biocidas y sujetas a inmersión en agua 20 min.

3.8.4.2. CARACTERIZACIÓN DE CAMBIOS ASOCIADOS A LA LIMPIEZA ACUOSA

3.8.4.2.1. Curvas de absorción-secado

La Figura 3.8.8 muestra las curvas de absorción obtenidas tras 20 minutos de inmersión en agua desionizada de las probetas de Liquitex® y Flashe® tratadas con los dos biocidas en estudio. Cabe señalar, en primer lugar, que el tipo de biocida tuvo una mínima influencia en el comportamiento exhibido por las probetas. Por el contrario, el tipo de aglutinante y el tipo de pigmento, y los cambios en la formulación que ello implica, fueron determinantes. De este modo, las probetas Liquitex® realizadas con pigmento orgánico experimentaron mayor absorción de agua que las probetas realizadas con pigmento de tipo tierra. Sin embargo, en la serie Flashe® se observó el comportamiento contrario.

El proceso de secado requirió de 2 a 4 horas, si bien el secado completo tardó de 2 a 3 días. Tras el secado completo, todas las probetas sin tratamiento y con tratamiento biocida mostraron pérdida de peso a causa de la extracción de aditivos solubles en agua presentes en la película pictórica.

Finalmente, señalamos que las probetas de Liquitex® después de la inmersión seguían teniendo una apariencia plástica y cierto nivel de elasticidad. Por el contrario la serie Flashe® mostró un aumento significativo de la rigidez.

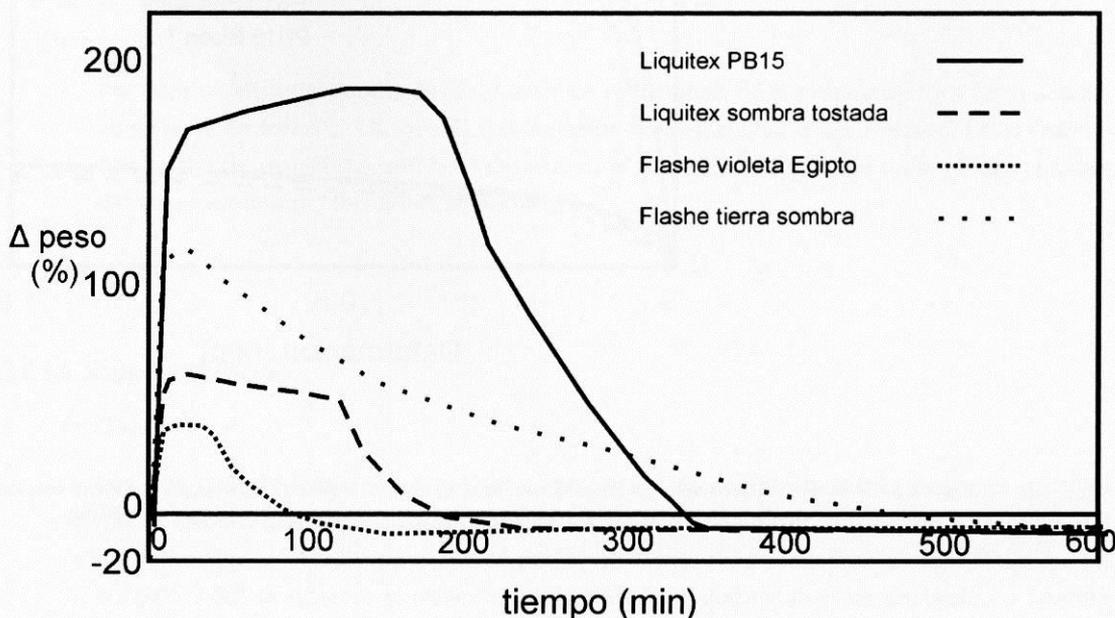


Figura 3.8.8. Curvas de absorción-secado de los colores acrílicos y PVAc tratados con Biotin T®.

### 3.8.4.2.2. Microscopia óptica

#### ❖ *Liquitex®*

Los cambios morfológicos más significativos se pueden resumir en:

- Aparición de ampollas.
- Desaparición de manchas superficiales asociadas a depósitos de biocida y migración de surfactantes a la superficie promovida por la aplicación del biocida.
- Aparición de manchas en la parte posterior de la probeta que estuvo en contacto con el soporte de Mylar®.

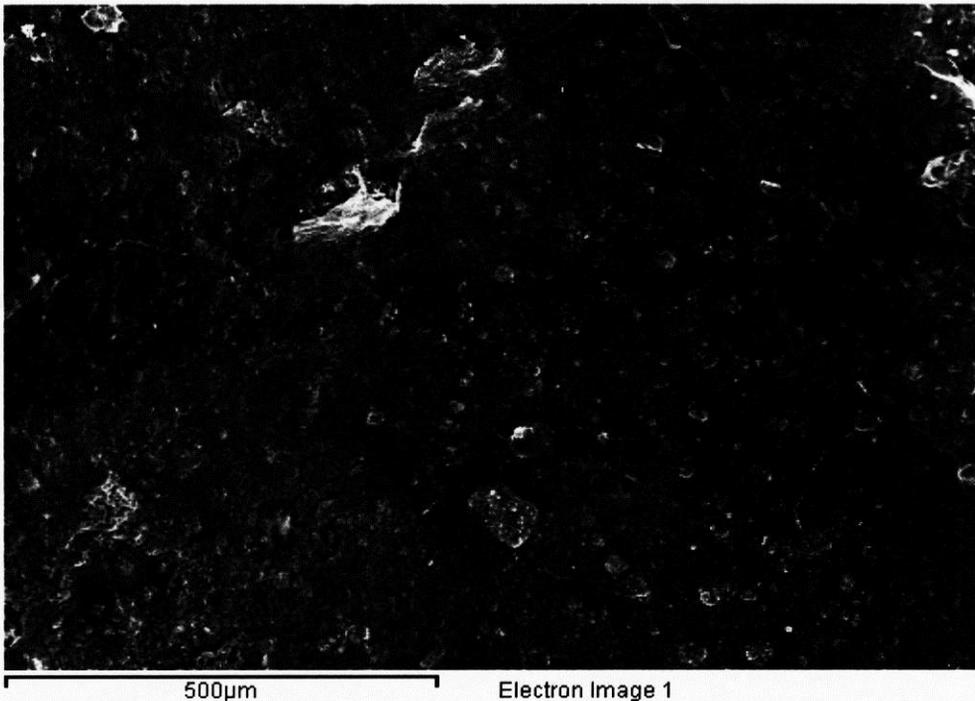
#### ❖ *Flashe®*

- Alteraciones del brillo en las probetas tratadas con Preventol R180®.

### 3.8.4.2.3. Microscopia electrónica de barrido-microanálisis de rayos X

La inmersión en agua de las probetas produjo análogas alteraciones a las observadas en las probetas no sometidas a tratamiento biocida (ver sección 3.2) como se muestra en la figura 3.8.9. Estos cambios pueden resumirse en:

- Aumento de la microtopología en la superficie de las probetas.
- Aparición de defectos superficiales, principalmente poros y microfisuraciones.



**Figura 3.8.9.** Imagen en electrones secundarios de la superficie de la probeta *Flashe®* tierra Sombra Natural Nebulizada con Preventol R180® y sometida a inmersión en agua 20 min.

3.8.4.2.4. Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier

❖ *Probetas Liquitex®*

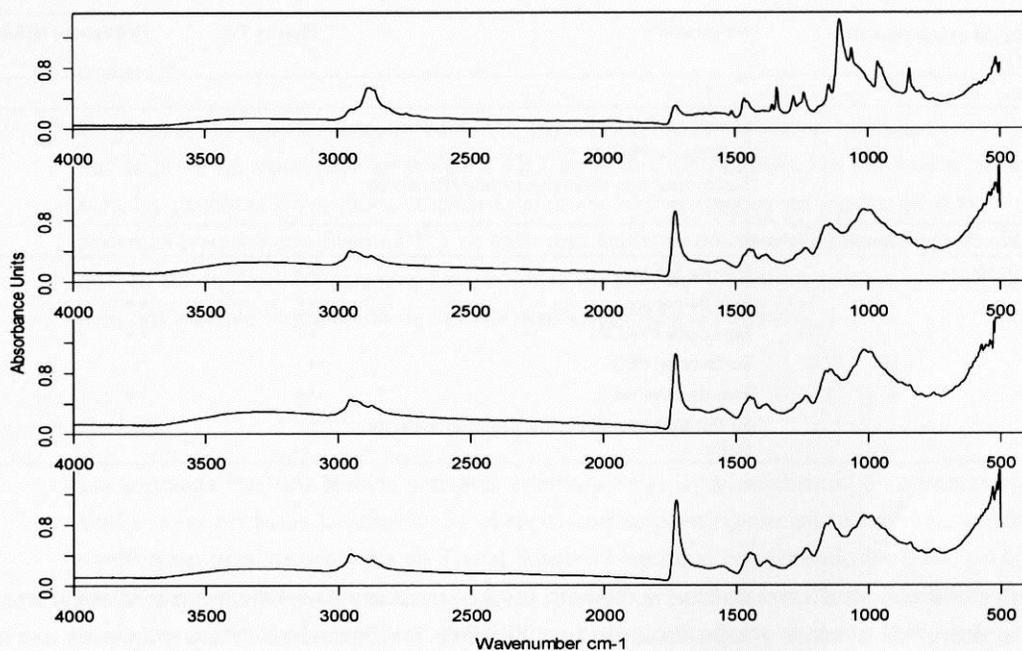
Las inmersiones en acetona y etanol no produjeron cambios significativos en las probetas. Los cambios más notables observados en los espectros IR obtenidos en las superficies de las probetas tras ser sometidos a inmersión en agua (Figura 3.8.10) pueden resumirse en la siguiente tabla:

**Tabla 3.8.3.** Incremento observado en la intensidad de las bandas de absorción IR tras el ensayo de inmersión en agua.

Banda de absorción IR (cm <sup>-1</sup> )	Asignación	Biotin T®	Preventol RI80®
<b>Films</b>			
2893	PEG	+	++
1509	Octilfenoletoxilato de sodio	+	+
1343	PEG	+	+++
1116	PEG	+	+++
<b>Residuo sólido del extracto acuoso</b>			
2893	PEG	+++	+++
1509	Octilfenoletoxilato de sodio	+	+
1343	PEG	+++	+++
1116	PEG	+++	+++
614	Dodecibencenosulfonato de sodio	+	+

Los resultados obtenidos sugieren que el tratamiento de limpieza en base acuosa causa una importante migración del surfactante PEG, el cual es muy soluble en agua. Este efecto se pone de manifiesto especialmente en las probetas tratadas con Preventol RI80® ya que este biocida se aplicó en disolución etanólica por lo que el ensayo de inmersión ha constituido el primer contacto de estas películas pictóricas con agua, favoreciéndose en ese momento la migración del surfactante a la superficie del film. En el caso de las probetas tratadas con Biotin T®, la migración de surfactantes tuvo lugar en el momento de la aplicación del biocida.

Los espectros IR de los extractos secos obtenidos tras las inmersiones en agua, etanol y acetona confirmaron estos resultados. Mientras que los extractos secos obtenidos en acetona y etanol contenían mayoritariamente resina acrílica, los extractos acuosos mostraron gran contenido en surfactantes de tipo PEG acompañados de cantidades menores de otros surfactantes de tipo octilfenoletoxilato de sodio y dodecibencenosulfonato de sodio.



**Figura 3.8.10.** Espectro de absorción IR obtenido en tierra sombra tostada Liquitex®: nebulizada con Biotin T® (superior); nebulizada con Biotin T® y sometida a ensayo de inmersión en acetona (centro-superior); nebulizada con Biotin T® y sometida a ensayo de inmersión en etanol (centro-inferior); nebulizada con Biotin T® y sometida a ensayo de inmersión en agua (inferior).

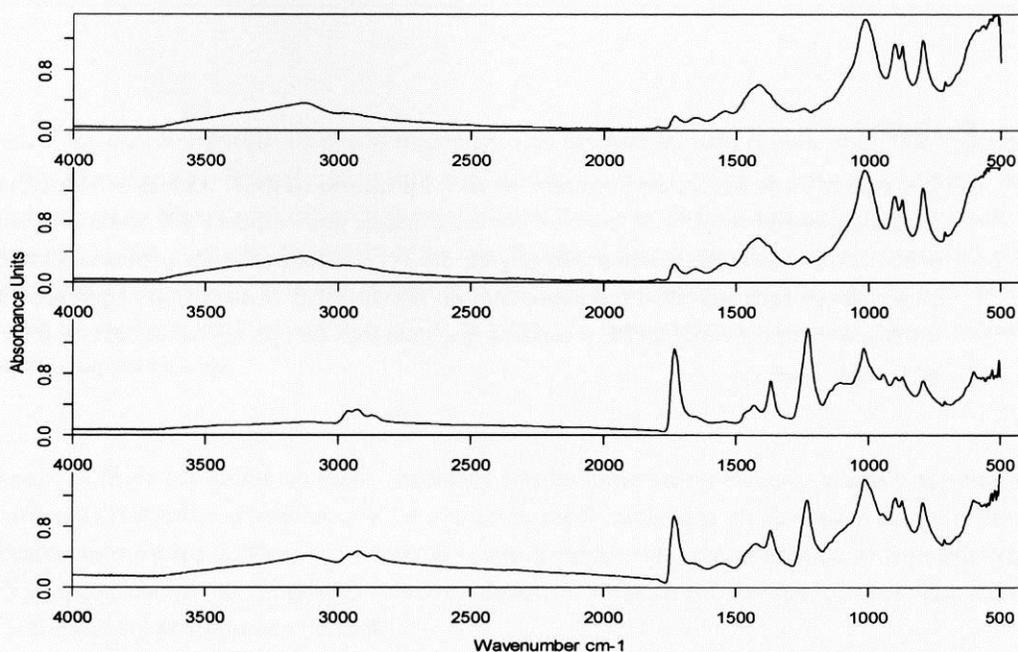
#### ❖ *Flashe®*

Los espectros de absorción IR obtenidos de las probetas *Flashe®* tratada con biocidas y sujetas a inmersión mostraron también ciertos cambios con respecto a sus homólogos de las probetas no sometidas a inmersión (Figura 3.8.11). En particular las probetas sometidas a inmersión en agua sufrieron modificaciones en la intensidad de sus bandas correspondientes a aditivos de tipo PVAOH, PEG y surfactantes aniónicos de tipo sulfonato, tal como se indica en la tabla 3.8.4:

**Tabla 3.8.4.-** Cambios identificados en los espectros de absorción IR de las probetas Flashe® tras el ensayo de inmersión en agua.

Banda de absorción IR (cm <sup>-1</sup> )	Asignación	Biotin T®	Preventol RI80®
<b>Films</b>			
1370	Espesante PVAOH	++	++
1116	Surfactante PEG	+	+
614	Surfactante tipo dodecilbencenosulfonato de sodio	+	+
<b>Residuo seco del extracto acuoso</b>			
3400-3300	Eter de celulosa	++	++
1646	Eter de celulosa	++	++
1370	Espesante PVAOH	++	++
1116	Surfactante PEG	+	+
1048	Eter de celulosa	++	++
614	Surfactante tipo dodecilbencenosulfonato de sodio	+	+

Cabe señalar que en el caso de la serie Flashe®, los extractos acuosos exhibieron señales características de éteres de celulosa y espesantes de tipo PVAOH, principalmente mientras que los extractos secos procedentes de las inmersiones con acetona y etanol mostraron una cantidad significativa de surfactante de tipo dodecilbencenosulfonato de sodio.



**Figura 3.8.11.-** Espectro de absorción IR obtenido en tierra Sombra Natural Flashe®: nebulizada con Preventol IR80® (superior); nebulizada con Preventol IR80® y sometida a ensayo de inmersión en acetona (centro-superior); nebulizada con Preventol IR80® y sometida a ensayo de inmersión en etanol (centro-inferior); nebulizada con Preventol IR80® y sometida a ensayo de inmersión en agua (inferior).

### 3.8.4.2.5. Ensayos mecánicos

#### ❖ *Liquitex®*

En general se ha observado un aumento significativo de la rigidez en todas las probetas como se pone de manifiesto en la figura 3.8.7 en la que se muestran los resultados obtenidos para las probetas de sombra tostada *Liquitex®*. El incremento en rigidez es mayor en las probetas tratadas con *Biotin T®* y se hace más evidente en las probetas de Sombra Tostada que en las de Azul Ftalocianina. Las probetas de *Liquitex®* sombra tostada exhibieron también una notable disminución de la deformación previa a la rotura.

#### ❖ *Flashe®*

Las probetas *Flashe®* biocida y sujetas a inmersión en agua exhibieron un comportamiento similar a las probetas *Liquitex®*. Se observó aumento en rigidez en todas ellas, siendo más significativo para las probetas de Tierra Sombra Natural y, comparando biocidas, para aquellas probetas tratadas con *Biotin T®*. En el caso de las probetas de Tierra Sombra Natural el aumento de rigidez fue tal que se volvieron quebradizas hasta el punto que fue imposible realizar ensayos de resistencia a la tracción.

### 3.8.5. Bibliografía

Abdel-Kareem, O. (2000): "Microbiological testing of polymers and resins used in conservation of linen textiles", 15<sup>th</sup> World Conference on Nondestructive Testing, Rome.

Cappitelli, F., Vicini, S., Piaggio, P., Abbruscato, P., Princi, E., Casadevall, A., Nosanchuk, J.D., Zanardini, E. (2005): "Investigation of fungal deterioration of synthetic paint binders using vibrational spectroscopic techniques", *Macromolecular Bioscience* 5 49-57.

Doménech-Carbó, M.T., Bitossi, G., Yusá-Marco, D.J., Osete-Cortina, L. (2006): "Characterization of changes in the chemical composition of aged acrylic resins used in contemporary artworks", *Arché* 1 157-162.

Doménech-Carbó, M.T., Bitossi, G., Osete-Cortina, L., Yusá-Marco, D.J., Bolívar-Galiano, F., López Miras, M.M., Fernández-Vivas, M.A., Martín-Sánchez, I. (2007): "Introduction to the study on the biodeterioration of the poly(vinyl) acetate resin mowilith 50 using FTIR spectroscopy and pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry", *Arché* 2 109-114.

Doménech-Carbó, M.T., Bitossi, G., de la Cruz-Cañizares, J., Bolívar-Galiano, F., López-Miras, M.M., Romero-Noguera, J., Martín-Sánchez, I. (2008): "Study on the biodeterioration of alkyd AH resin used as binding medium of modern paintings by pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry and FTIR spectroscopy", *Arché* 3 1191-1196.

Doménech-Carbó, M.T., Bitossi, G., Osete-Cortina, L., de la Cruz-Cañizares, J., Yusá-Marco, D.J. (2008): "Characterization of polyvinyl resins used as binding medium of paintings by pyrolysis-silylation-gas chromatography-mass spectrometry", *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 391 1371-1379.

Doménech-Carbó, M.T., Bitossi, G., de la Cruz-Cañizares, J., Bolívar-Galiano, F., López-Miras, M.M., Romero-Noguera, J., Martín-Sánchez, I. (2009): "Microbial deterioration of Mowilith DMC 2, Mowilith DM5 and Conrayt poly(vinyl acetate) emulsions used as binding media of paintings by pyrolysis-silylation-gas chromatography-mass spectrometry", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 85 480-486.

Doménech-Carbó, M.T., Silva, M.F., Yusá-Marco, D.J., Aura-Castro, E., Martínez-Bazán, M.L., Más-Barberá, X., Kröner, S., Osete-Cortina, L., Fuster-López, L., Doménech, A., Gimeno-Adelantado, J.V., Mecklenburg, M.F. (2010) "Multi-technique approach for evaluating cleaning treatments in acrylic and PVAc paints", in *Preprints of Cleaning 2010 congres. New Insights into the Cleaning of Paintings*, Valencia 26-28 May, Universidad Politécnica de Valencia, Valencia (España), 39-40.

Heyn, C., Petersen, K., Krumbein, W.E., (1995): "Investigations on the microbial degradation of synthetic polymers used in the conservation and restoration of art objects", *International Biodeterioration and Biodegradation* **9** 73-79.

Koestler, R.J., Santoro, E.D. (1988): "Assessment of the Susceptibility to Biodeterioration of Selected Polymers and Resins", Final report, Getty Conservation Institute, Los Angeles, USA.

Learner, T. (2001): "The analysis of synthetic paints by pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry (PyGCMS)", *Studies in Conservation* **46** 225-241.

Learner, T. (2003): "Scientific Examination of Art: Modern Techniques" in *Conservation and Analysis*, National Academy of Sciences, Washington DC.

Moriyama, Y., Naoko, K., Inoue, R., Kawaguchi, A. (1993): "Examination of fungal deterioration on plasticized polyvinyl chloride by cryo-scanning electron microscopy", *International Biodeterioration and Biodegradation* **31** 231-239.

Ormsby, B., Learner, T., Foster, A., Druzik, R., Schilling, P. (2006): "Wet-Cleaning Acrylic Emulsion Paint Films: An evaluation of physical, chemical, and optical changes", *Modern Paints Uncovered*. The Getty Conservation Institute, Los Angeles, 189-200.

Osete-Cortina, L., Doménech-Carbó, M.T. (2006): "Characterization of acrylic resins used for restoration of artworks by pyrolysis-silylation-gas chromatography/mass spectrometry with hexamethyldisilazane", *Journal of Chromatography A* **1027** 228-236.

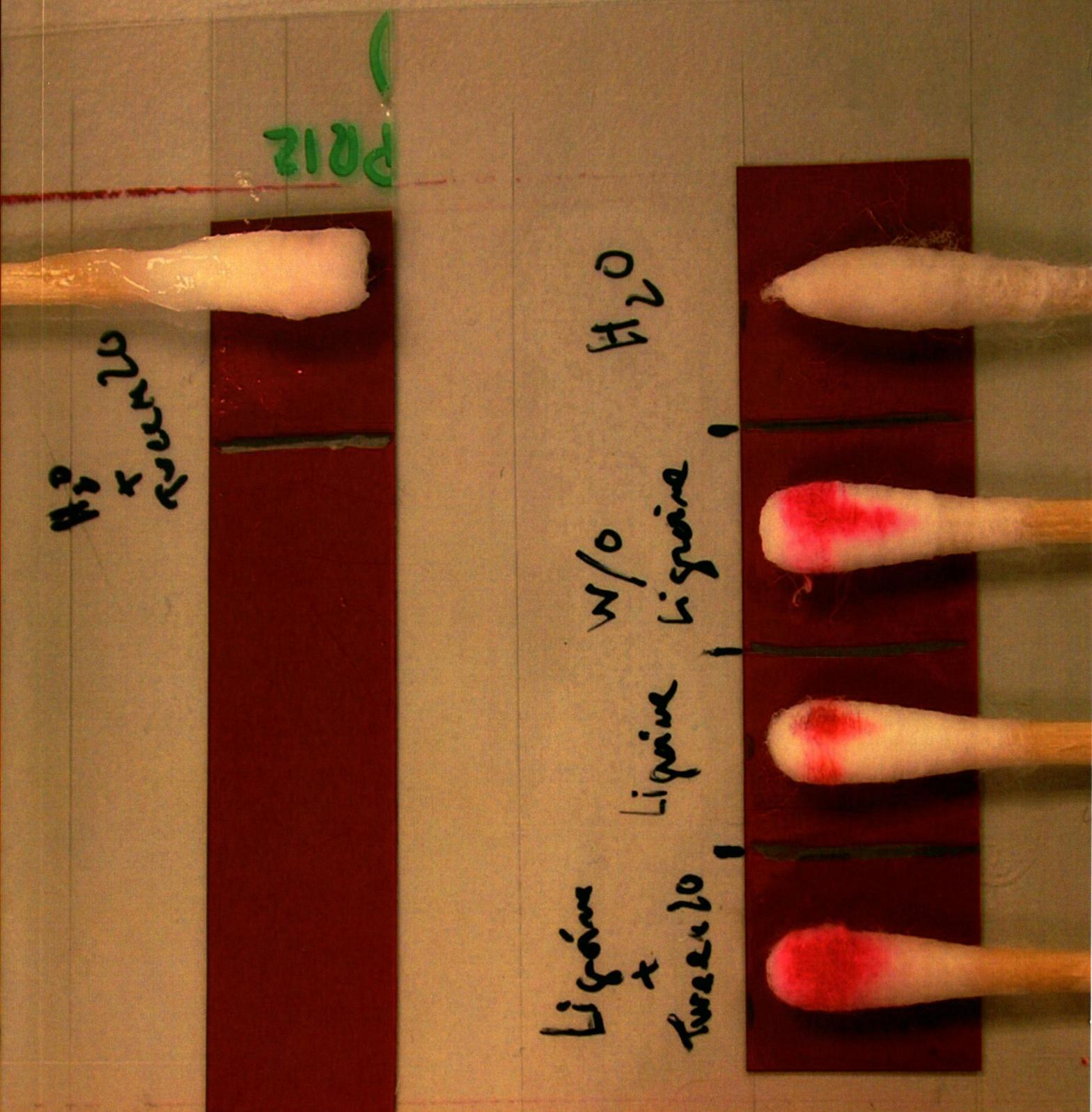
Ploeger, R., Murray, A., Hesp, S. (2006): "Morphological Changes and Rates of Leaching of Water- Soluble Material from Artists' Acrylic Paint Films during Aqueous Immersions", *Modern Paints Uncovered*. The Getty Conservation Institute, Los Angeles, 201-207.

Silva, M.F., Doménech-Carbó, M.T., Fuster-López, L., Martín-Rey, S., Mecklenburg, M.F. (2009): "Determination of the Plasticizer Content in Poly (vinyl acetate) Paint medium by Pyrolysis-Silylation-Gas Chromatography-Mass Spectrometry", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **85** 487-491.

Silva, M.F., Doménech-Carbó, M.T., Fuster-López, L., Mecklenburg, M.F., Martín-Rey, S. (2010): "Identification of additives in poly(vinylacetate) artist's paints using Py-GC-MS", *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **397** 357-367.

Withmore, P.M., Colaluca, V. (1995): "The Natural and Accelerated Aging of an Acrylic Artists' Medium", *Studies in Conservation* **40** 51-64.

Withmore, P.M., Morris, H., Colaluca, V. (2006): "Penetration of Liquid Water through Waterborne Acrylic Coatings". *Modern Paints Uncovered*. The Getty Conservation Institute, Los Angeles, 207-223.



# APROXIMACIÓN AL ESTUDIO DE LOS PROCESOS DE LIMPIEZA EN OBRA PICTÓRICA CONTEMPORÁNEA

EDITORAS

Maria Teresa DOMÉNECH CARBÓ  
Laura FUSTER LÓPEZ  
Laura OSETE CORTINA