

3.7. La Pintura Tratada con Agentes Biocidas

*Diego CAÑÓN**, *María Teresa DOMÉNECH CARBÓ**,
*Laura FUSTER-LÓPEZ**, *Marion F. MECKLENBURG***

*Universitat Politècnica de València

**Smithsonian Institution

3.7.1. Antecedentes

En la segunda mitad del siglo XX se fue extendiendo el uso de la pintura acrílica en todo el mundo. Artistas como Andy Warhol, Camille Graeser, Richard Tuttle, David Hockney, Roy Lichtenstein o Morris Louis reemplazaron el más tradicional óleo por las pinturas que utilizaban como aglutinante una emulsión acrílica debido a su excelente capacidad de aglutinar el pigmento, manteniendo la película pictórica flexible, elástica y estable a las variaciones de color y la luz cuando estaba en estado seco. Este nuevo material para pintar, tuvo una gran aceptación por los pintores de esta época y, en particular, de la post-guerra que sobrevino a la II Guerra Mundial, la cual estuvo marcada por la rapidez imprimida a todas las actividades.

En el ámbito artístico el resultado fue una pintura rápida que refleja la aceleración de los tiempos modernos. Se escogían pinceles grandes, e incluso escobas, como en el caso de las acuarelas de formato gigante de Adamski (Althöfer, 2003: 126). Las pinturas que se empleaban, de origen industrial, venían listas para ser utilizadas y, como en el caso de las pinturas acrílicas, presentaban tiempos de secado mucho más cortos que el óleo. Además, las pinturas acrílicas ofrecían la ventaja de su bajo coste, ideales en esta época de post-guerra con una fuerte recesión económica. La pintura acrílica podía ser aplicada sobre cualquier soporte, ampliándose de este modo la libertad creativa que otras técnicas pictóricas no ofrecían. De este modo, la pintura acrílica pasó a convertirse en la técnica por excelencia en el arte contemporáneo.

Es interesante señalar que la primera marca de pintura acrílica que se introdujo en el mercado, Liquitex®, fue preparada por un grupo de artistas. Esta marca comenzó a tener una buena aceptación por parte de los artistas a partir 1960 y, progresivamente, fueron apareciendo otras marcas comerciales que, a día de hoy, completan la oferta comercial de este producto.

Paralelamente al incremento de las colecciones de obra pictórica contemporánea en las pinacotecas y museos se ha producido un aumento del número de estudios científicos dirigidos a evaluar la estabilidad de estas pinturas con el propósito de establecer las mejores condiciones de conservación y de este modo, anticiparse a los problemas que su conservación conllevará a corto, medio y largo plazo. En el ámbito de la pintura contemporánea cabe señalar los trabajos de Chiantore *et al.* (2000: 1657; 2001:17), Scaralone *et al.*, (2005: 350), Learner *et al.* (2002: 911) y Melo *et al.* (1999: 23), Withmore y Colaluca (1995: 51) y Domenech *et al.* (2006: 157; 2011; 2921), dirigidos a la identificación y caracterización del envejecimiento de materiales sintéticos y, en particular, de medios acrílicos.

El objetivo principal del estudio que se presenta en esta sección es evaluar la bondad de una pintura acrílica en cuya formulación se incorpora un biocida con el propósito de prevenir el crecimiento de microorganismos en la película pictórica una vez formada. Con este propósito se ha planteado un estudio de la estabilidad de esta pintura sometiendo una serie de probetas de pintura acrílica que incorpora el biocida a envejecimiento acelerado por irradiación con luz ultravioleta. En este estudio de la estabilidad de la pintura así preparada se ha considerado tanto la evaluación de los cambios morfológicos como de aquellos químicos y mecánicos experimentados por las películas pictóricas que incorporan en su formulación un biocida.

3.7.2. Instrumentación

Las técnicas analíticas usadas en este estudio se describen seguidamente:

- ❖ **Microscopio óptico (MO).** La superficie de las probetas fue examinada bajo un Microscopio Leica S8APO usando luz incidente en un rango de aumentos de $\times 10$ - $\times 80$.
- ❖ **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 cm^{-1} , y los espectros fueron procesados usando el programa OPUS/IR.
- ❖ **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) \times 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 $23 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$ antes de ser testadas. Seguidamente fueron progresivamente aplicados incrementos de deformación de 5% a 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.

3.7.3. Materiales y métodos

3.7.3.1. 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%.

3.7.3.2. MATERIALES USADOS EN LA FORMULACIÓN DE LA PINTURA ACRÍLICA

- ❖ **Acronal® S 400 (BASF):** dispersión acuosa de un polímero acrílico-estirénico. Se utiliza principalmente para modificar aglomerantes hidráulicos y en la fabricación de revestimientos flexibles para la construcción.
- ❖ **Acronal® 296 D (BASF):** dispersión acuosa de polímero acrílico-estirénico. Producto de viscosidad media y excelente capacidad de unión al pigmento.
- ❖ **Blatem® Antigoteras:** Medio elástico impermeable no asfáltico de capa gruesa, formulada especialmente para evitar filtraciones de agua desde el exterior, con excelente resistencia a la intemperie.

Pigmentos seleccionados

Para la realización de las probetas acrílicas se eligieron cinco pigmentos de naturaleza inorgánica debido a su buena estabilidad frente a las posibles variaciones cromáticas que la luz u otros factores físico-químicos pueden causarle al color. Otro criterio para la elección fue su frecuente presencia en la paleta de muchos pintores contemporáneos. Blanco de Cinc (ZnO), Amarillo de Cadmio (CdS), Verde Óxido de Cromo Opaco (Cr₂O₃), Rojo de Cadmio (CdS, CdSe) y Azul Ultramar (Na₆-10Al₆Si₆O₂₄S₂-4) todos ellos de la marca Kremer.

3.7.3.3. PREPARACIÓN DE PROBETAS DE PINTURA

Preparación del biocida

El biocida utilizado, Biotin T®, se preparó en forma de disolución acuosa al 1,5%.

Preparación del aglutinante acrílico

La tabla 3.7.1 resume la dosificación utilizada para el aglutinante aplicado en cada una de las tres series de probetas de pintura acrílica preparadas:

Tabla 3.7.1. Dosificación utilizada en la preparación del aglutinante aplicado en cada una de las tres series de probetas de pintura acrílica

Serie	Acronal® 296 D (%)	Acronal® s 400 (%)	Blatem® antigoteras (%)
1 y 3	70	15	15
2	50	25	25

Preparación de la pintura acrílica

La tabla 3.7.2 resume la dosificación utilizada para el aglutinante aplicado en cada una de las tres series de probetas preparadas:

Tabla 3.7.2. Dosificación utilizada en la preparación de cada una de las tres series de probetas de pinturas acrílicas

Serie	Aglutinante (%)	Pigmento (%)	Agua (%)	Biotin T® (%)
1 y 2	58,8	14,7	26,7	-
3	58,8	14,7	-	26,7

Preparación de las probetas de pintura acrílica

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 meses antes de ser testadas. Las probetas resultantes tienen unas dimensiones de 4 cm ancho, 40 cm largo, 0,03 mm espesor (Figura 3.7.1).

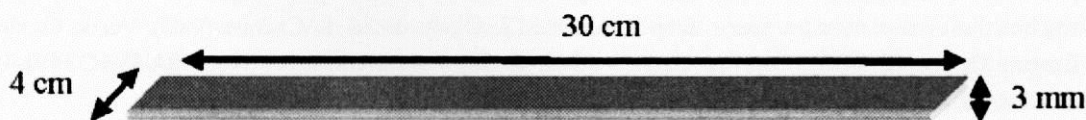


Figura 3.7.1. Probetas de pintura acrílica.

3.7.3.4. ENSAYOS DE ENVEJECIMIENTO ACELERADO POR IRRADIACIÓN CON LUZ UV

Las probetas de pintura se sometieron a exposición mediante irradiación con luz ultravioleta en una cámara modelo Dycometal QUV-Basic, con una lámpara ultravioleta UVB-313EL (Q-Lab), que emite radiación UV de onda corta con una intensidad máxima a 310 nm, y equivale a una lámpara fluorescente de 40 w. La temperatura se mantuvo constante a 40 ° C. Las probetas expuestas a luz ultravioleta se observaron y analizaron al cabo de las 6 horas, 12 horas y 18 horas de exposición y se practicaron ensayos mecánicos a las 42 h de exposición.

3.7.4. Resultados y discusión

3.7.4.1. MICROSCOPIA ÓPTICA

Aglutinante

El examen mediante microscopía óptica practicado en las películas finas de aglutinante sin adición de pigmento mostró una superficie uniforme y un tono traslucido como se evidencia en la Figura 3.7.2 y solo se aprecia la aparición eventual de burbujas en la formulación n° 2 del aglutinante. La incorporación de biocida no parece afectar significativamente la morfología de las películas de polímero.

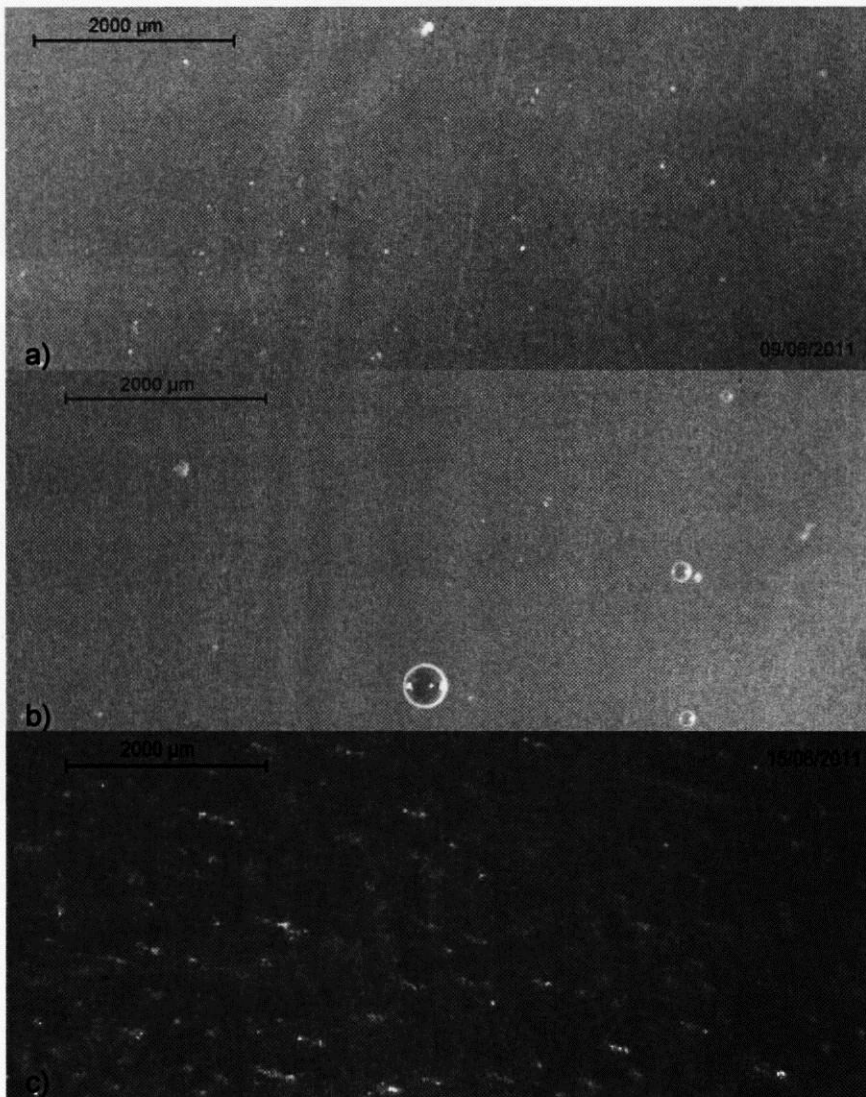


Figura 3.7.2. a) Aglutinante serie 1 (PPL, X10); b) aglutinante serie 2 (PPL, X10); c) aglutinante+biocida serie 3 (PPL, X10).

La figura 3.7.3 muestra el aspecto de la superficie de las pinturas acrílicas de la serie I. Se observa que el pigmento Azul Ultramar proporciona películas muy uniformes en las que el pigmento se distribuye muy homogéneamente en el aglutinante. En las restantes pinturas se observa que el pigmento forma agregados que dan a la superficie de la pintura una textura ligeramente rugosa. Este resultado se podría atribuir a la homogenización manual de la pintura llevada a cabo que no permitió una completa desagregación de las partículas de pigmento en la emulsión acrílica.

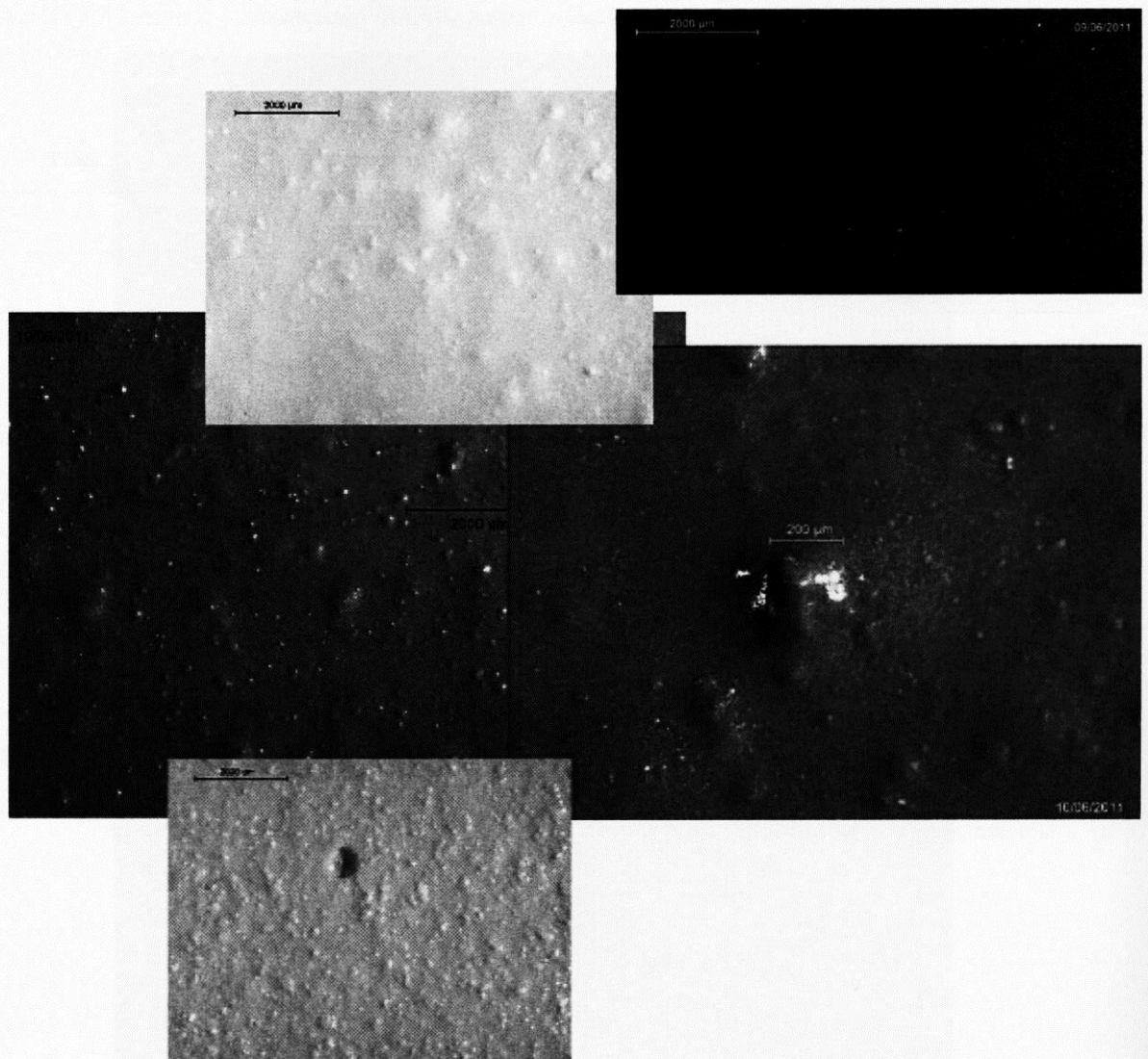


Figura 3.7.3. Imágenes de las pinturas acrílicas de la serie I (PPL).

La figura 3.7.4. muestra la superficie de la pintura acrílica preparada con azul ultramar correspondiente a la serie 2. Se observa la aparición de manchas blanquecinas que se asocian a la migración de surfactantes y aditivos durante el proceso de secado de la película.

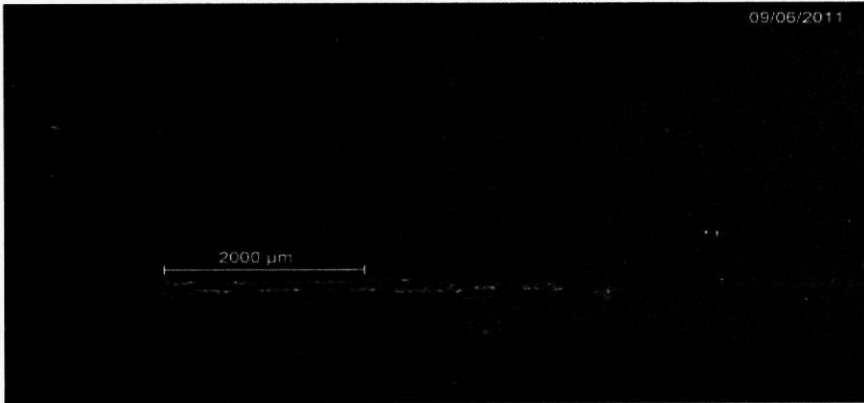


Figura 3.7.4. Imagen de la pintura acrílica de azul ultramar de la serie 2 (PPL).

Finalmente la Figura 3.7.5 muestra la imagen de la pintura acrílica de azul ultramar de la serie 3 en la que se incorporó el biocida. Se observa que el biocida se ha integrado bien en la pintura y no ha generado defectos ni cambios apreciables en la micromorfología y en el cromatismo de la pintura.

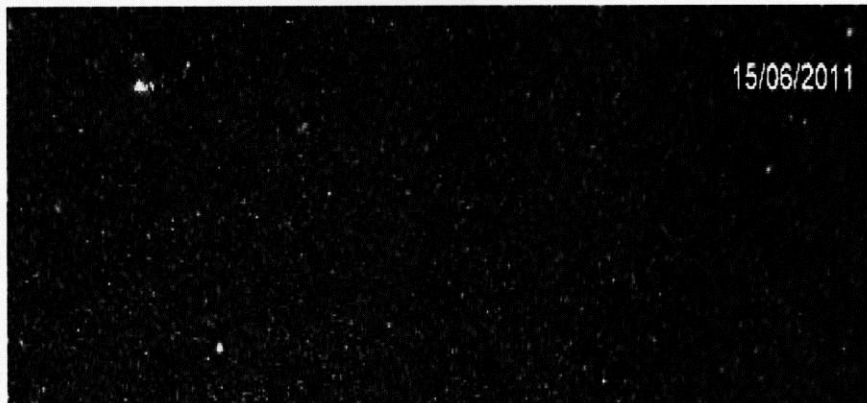


Figura 3.7.5. Imagen de la pintura acrílica de azul ultramar de la serie 3 (PPL).

3.7.4.2. ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO POR TRANSFORMADA DE FOURIER

Pinturas no sometidas a envejecimiento acelerado

La Tabla 3.7.3 resume las bandas de absorción IR características de los tres tipos de resinas acrílicas que más habitualmente se utilizan como aglutinantes de pintura: poli(acrilato de butil-metacrilato de metilo) p(nBA-MMA), poli(acrilato de etilo-metacrilato de metilo) p(EA-MMA) y acrílico estirénica p(acrílico-estirénica) (Silva, 2011).

Tabla 3.7.3. Bandas de absorción IR características de resinas acrílicas usadas como aglutinantes pictóricos (10).

Banda de absorción IR (cm ⁻¹)				
p(nBA-MMA)	p(EA-MMA)	p(acrílico-estirénica)	Asignación	
3440	3440	3440	Tensión -OH	
3348	3348	3348		
3197	3197	3197		
-	-	3084	Tensión -C=C-	
-	-	3063		
-	-	3030		
2960	2985		Tensión C-H	
2938*	2954			
2878	2910			
2850*	2878			
1730	1730			
-	-	1604	Tensión C=O Tensión anillo aromático (<i>ring breathing</i>)	
-	-	1496		
-	-	1456		
1466*	1465*		Deformación C-H	
1452	1449			
1385	1383			
1361				
1344				
1240	1297		Tensión C-O y C-C	
1170	1239			
1150*	1178			
1067	1162			
1027	1118			
992	1029			
963				
947				
		761		Rocking anillo aromático
		702		
844	854		Rocking C-H	
756	761			

* hombro

La comparación de los valores de número de ondas previamente reportados en la bibliografía para resinas acrílicas con los obtenidos experimentalmente a partir de los productos comerciales utilizados en la preparación de las pinturas investigadas ha permitido confirmar la composición de estos productos. La Figura 3.7.6 muestra el espectro de absorción IR obtenido en films de Acronal® S 400, Acronal® 296 D y Blatem® sin adición de pigmento. Se observa la gran semejanza existente entre los espectros de las dos resinas de Acronal® mientras que se evidencia ciertas diferencias con el espectro IR de Blatem®. Se confirma que las resinas Acronal® S 400 y Acronal® 296 D son de tipo acrílico-estirénico por la presencia de bandas asociadas a estireno a 3085, 3060 y 3027 cm^{-1} así como a 1602 y 1586 cm^{-1} y a 697 y 758 cm^{-1} . Cabe señalar que en la resina de Blatem® también se identifican bandas de absorción IR muy débiles, características de estireno, en la región de 3100-2800 así como a 697 y 758 cm^{-1} . Estas bandas sugieren la adición de este compuesto, en baja proporción, en este producto comercial. Las tres resinas presentan bandas IR características de vibraciones de tensión de enlaces C-H de p(nBA-MMA) a 2956, 2930 y 2872 cm^{-1} , vibraciones de tensión de enlaces C=O a 1727 cm^{-1} , vibraciones de deformación de enlaces C-H a 1466, 1451 y 1392 cm^{-1} , vibraciones de tensión de enlaces C-O y C-C a cm^{-1} a 1160, 1065, 1029, 961 y 939 cm^{-1} y vibraciones *rocking* de C-H a 844 y 757 cm^{-1} . Sin embargo en la resina Blatem® también se reconocen bandas a 2985 (hombro), 1386, 1237 y 1142 cm^{-1} que sugieren la presencia de cierta cantidad de EA-MMA en este producto comercial. Por otra parte, se ha identificado una banda de cierta intensidad en las dos resinas Acronal® a un valor de 1115 cm^{-1} que sugiere la presencia de surfactantes de tipo polietoxilato (PEO) en estos productos comerciales. Finalmente señalaremos la presencia de dos hombros a 2917 y 2848 cm^{-1} (vibraciones de tensión grupo C-H) que exhiben las tres resinas y, en particular la resina Acronal® 296 D, las cuales se asocian a hidrocarburos de peso molecular medio que podrían haberse adicionado a las resinas.

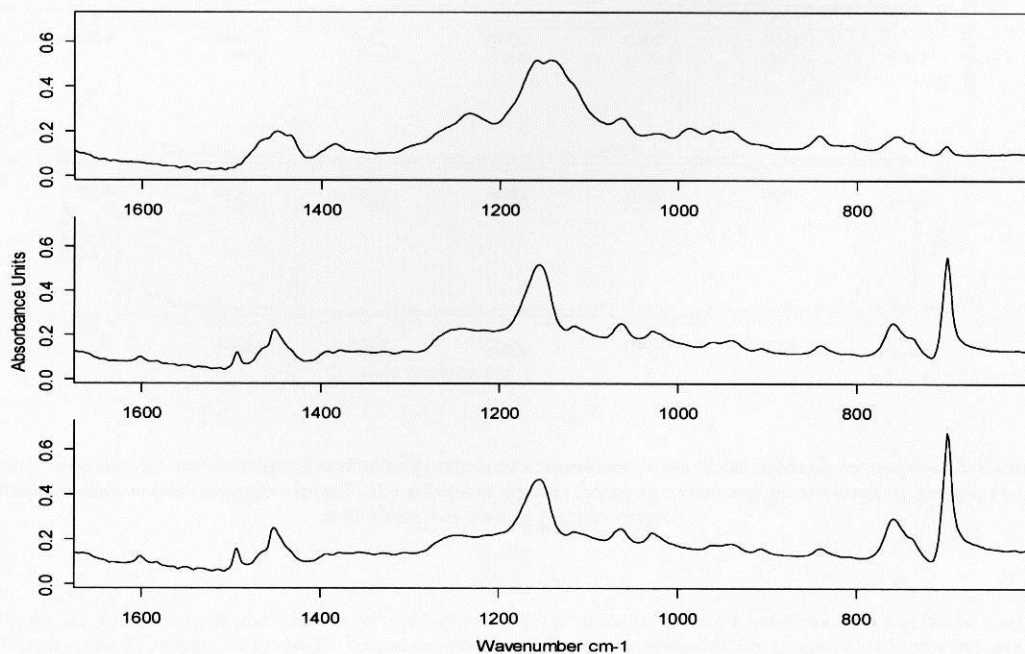


Figura 3.7.6. Espectros de absorción IR correspondientes a (imagen superior) Blatem®; (imagen central) Acronal® S 400; (imagen inferior) Acronal® 296 D.

Los espectros de absorción IR de las pinturas preparadas a partir de la combinación de resinas Acronal® (serie 1 y 2) no evidenciaron diferencias significativas y estuvieron dominados por las bandas características de resinas p-(acrílico-estirénica) dada la más baja concentración en la que se adiciona la resina Blatem®. Tampoco se observaron diferencias apreciables en los espectros IR obtenidos en la formulación que incorporaba el biocida. En este último caso, no se identificaron bandas características del biocida dado el nivel de dilución en el que se incorporó éste a la formulación aglutinante.

Los espectros IR obtenidos en las probetas de pintura exhibieron perfiles combinando el correspondiente al aglutinante y al pigmento. Hay que señalar que los pigmentos seleccionados presentan pocas bandas de absorción en la región IR salvo el Azul Ultramar que exhibe las bandas características de las vibraciones de tensión de los enlaces Si-O en la región 1200-800 cm^{-1} . Las Figuras 3.7.7-3.7.11 muestran los espectros IR obtenidos en la serie 3 de probetas realizadas con la formulación aglutinante que incorpora el biocida y cada uno de los cinco pigmentos seleccionados.

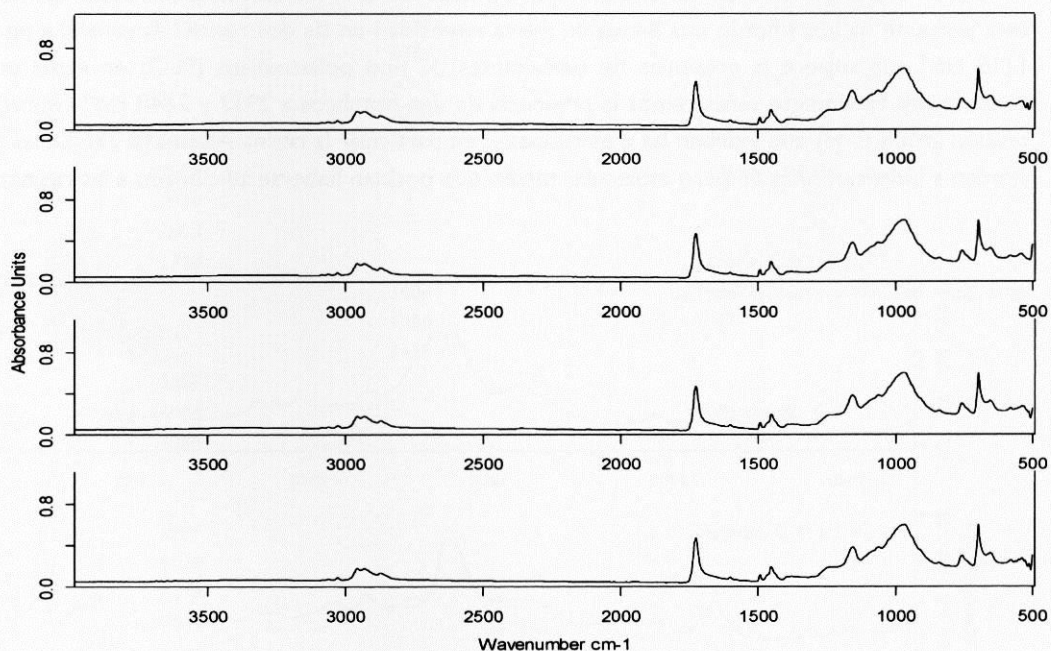


Figura 3.7.7.- Espectros de absorción IR correspondientes a las probetas de la serie 3 realizadas con Azul Ultramar: (imagen superior) probeta sin envejecer; imagen centro-superior) probeta envejecida 6 h; (imagen centro-inferior) probeta envejecida 12 h; (imagen inferior) probeta envejecida 18 h.

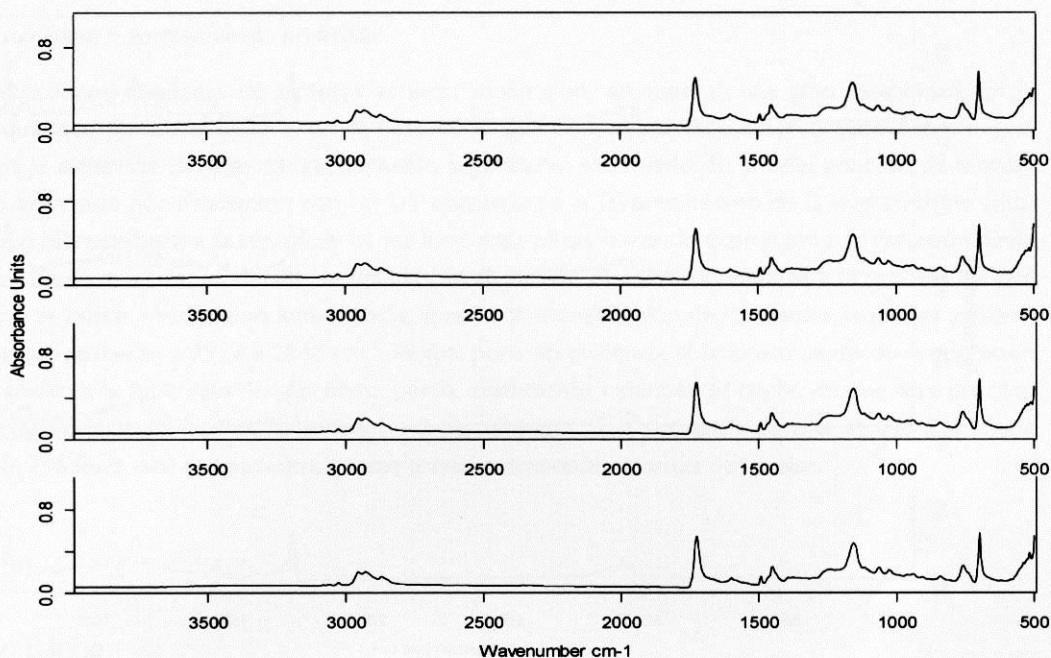


Figura 3.7.8. Espectros de absorción IR correspondientes a las probetas de la serie 3 realizadas con Blanco de Zinc: (imagen superior) probeta sin envejecer; imagen centro-superior) probeta envejecida 6 h; (imagen centro-inferior) probeta envejecida 12 h; (imagen inferior) probeta envejecida 18 h.

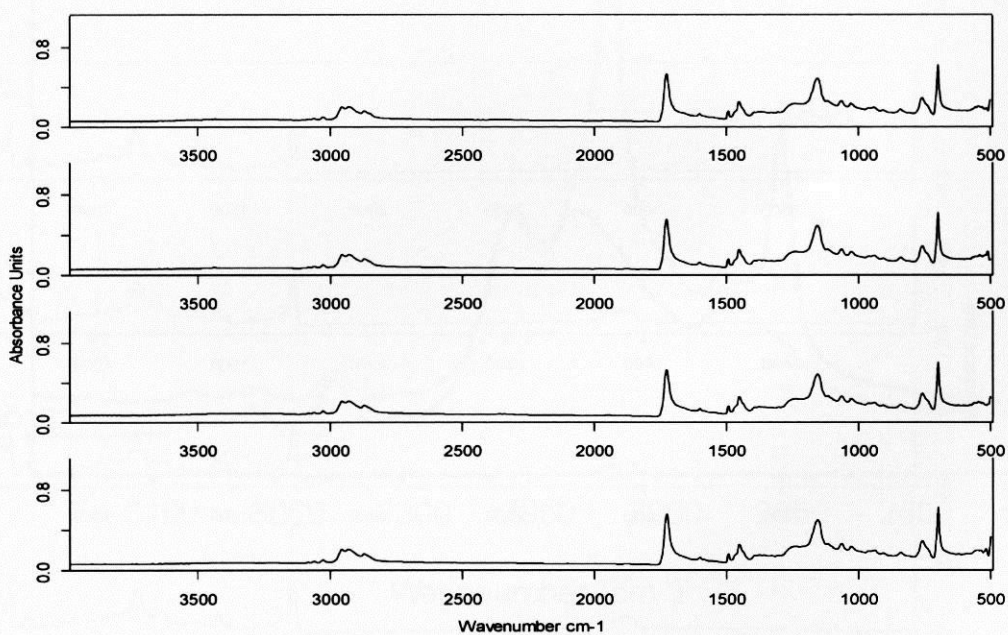


Figura 3.7.9. Espectros de absorción IR correspondientes a las probetas de la serie 3 realizadas con Amarillo de Cadmio: (imagen superior) probeta sin envejecer; imagen centro-superior) probeta envejecida 6 h; (imagen centro-inferior) probeta envejecida 12 h; (imagen inferior) probeta envejecida 18 h.

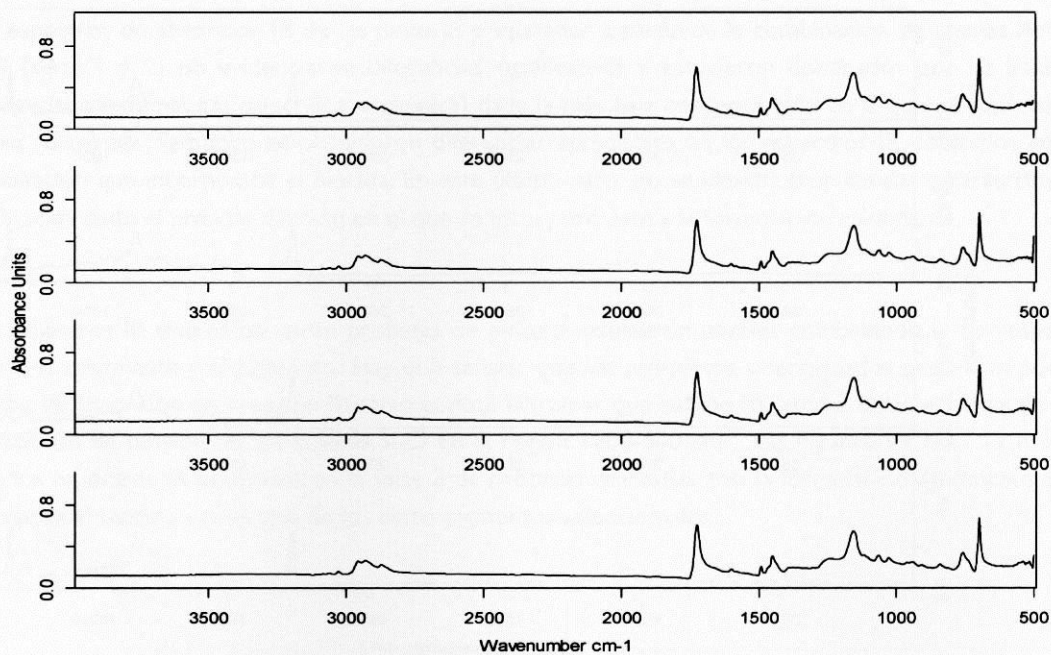


Figura 3.7.10. Espectros de absorción IR correspondientes a las probetas de la serie 3 realizadas con Rojo de Cadmio: (imagen superior) probeta sin envejecer; imagen centro-superior) probeta envejecida 6 h; (imagen centro-inferior) probeta envejecida 12 h; (imagen inferior) probeta envejecida 18 h.

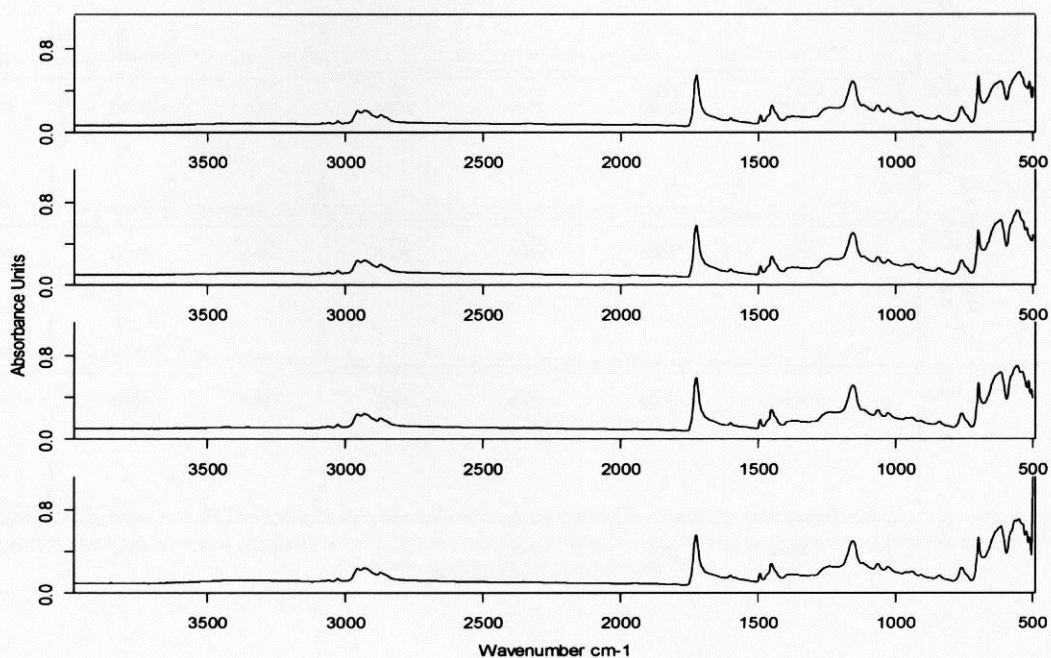


Figura 3.7.11. Espectros de absorción IR correspondientes a las probetas de la serie 3 realizadas con Verde Óxido de Cromo: (imagen superior) probeta sin envejecer; imagen centro-superior) probeta envejecida 6 h; (imagen centro-inferior) probeta envejecida 12 h; (imagen inferior) probeta envejecida 18 h.

Pinturas sometidas a envejecimiento acelerado

Las formulaciones diseñadas de pinturas acrílicas mostraron, en general, una gran estabilidad. En la serie 3, que incorporaba el biocida, no se observó ningún cambio asociado a descomposición o migración hacia la superficie de éste. El único cambio significativo observado durante el proceso de envejecimiento acelerado por irradiación con luz UV consistió en el favorecimiento de la migración de aditivos de tipo hidrocarburo a la superficie de los films a las pocas horas de exposición a la radiación. En la Figura 3.7.12. se muestra, en detalle, las bandas de absorción IR correspondientes a la probeta de azul ultramar tras 6 h de irradiación luminosa. Se aprecia la intensificación de las bandas asociadas a hidrocarburos que aparecen a 2917 y 2848 cm^{-1} lo cual pone en evidencia el favorecimiento de la migración de este aditivo a la superficie de la probeta por la irradiación luminosa. El hecho de que este proceso se observase principalmente en las series 1 y 3 permite asociar la presencia de este aditivo a la resina Acronal® 296 D, la cual se encuentra en una mayor proporción en estas dos series.

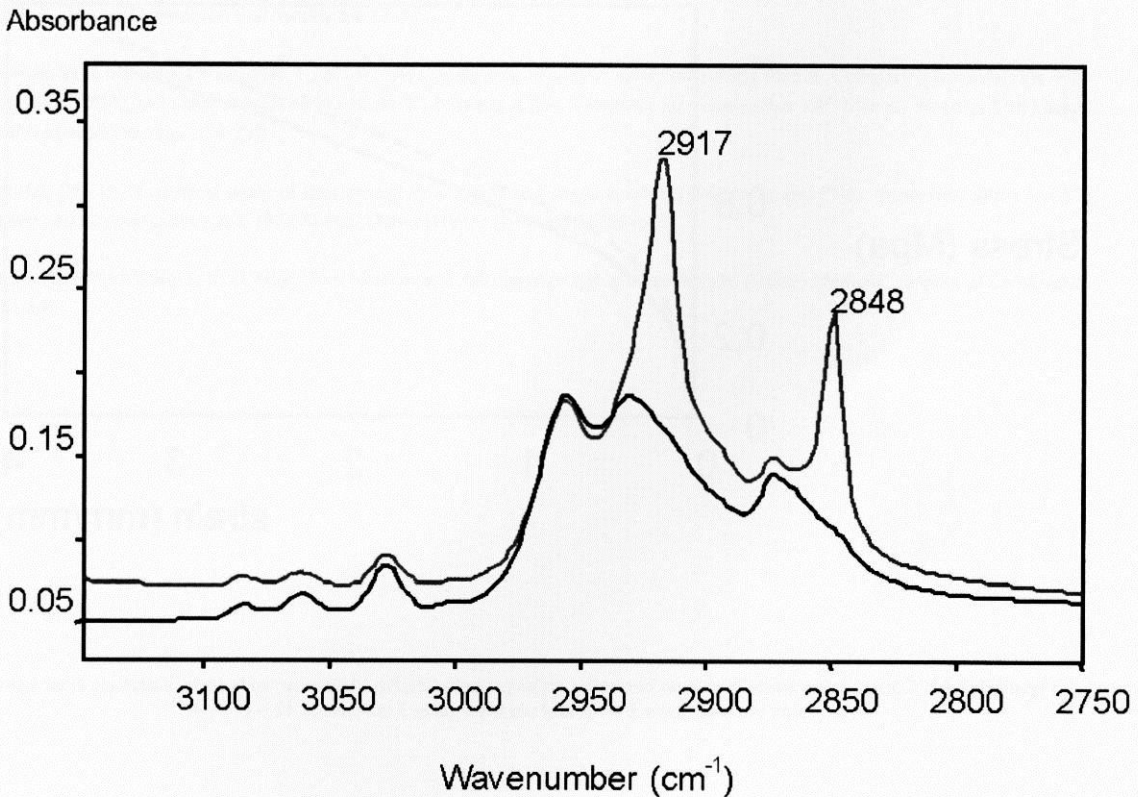


Figura 3.7.12. Detalle del espectro mostrado en la Figura 3.7.7. Probeta sin envejecer (línea negra); probeta envejecida 6 h; (línea gris).

3.7.4.3. ENSAYOS MECÁNICOS

Para completar el estudio de estabilidad de las formulaciones acrílicas con incorporación de un biocida se ha obtenido las curvas esfuerzo-deformación en varias réplicas de las probetas de pintura Azul Ultramar de la serie 3 (que incorpora biocida) sin envejecer y sometidas a 42 h de irradiación luminosa. Este ensayo es interesante para demostrar el buen funcionamiento de la formulación de pintura propuesta ya que una adecuada elasticidad de la película pictórica es necesaria para absorber los esfuerzos y tensiones provocados por choques e impactos rápidos en una situación real. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 3.7.13 en la que se observa que las probetas preparadas, sin someter a envejecimiento acelerado, exhiben un módulo de Young satisfactorio que proporciona a las probetas la elasticidad adecuada. Es de resaltar el hecho de que no se aprecia cambio alguno asociado a la incorporación del biocida en la pintura y ambas curvas se superponen en el gráfico. La irradiación con luz ultravioleta durante 42 h no parece producir grandes cambios, observándose un ligero aumento en el módulo de Young lo cual conlleva un cierto incremento en la rigidez de la película pictórica pero manteniéndose en niveles considerados de "elasticidad adecuada".

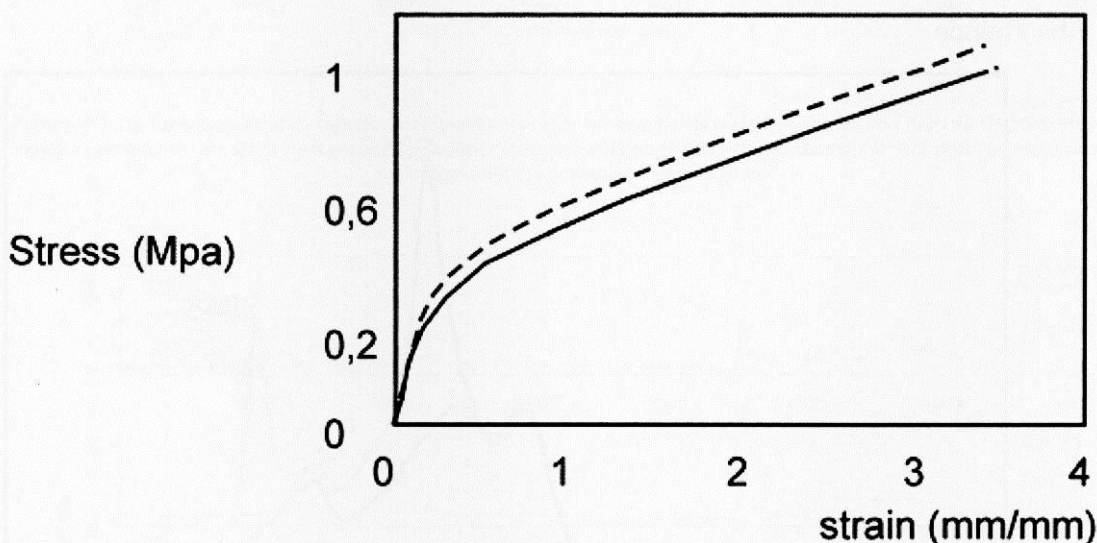
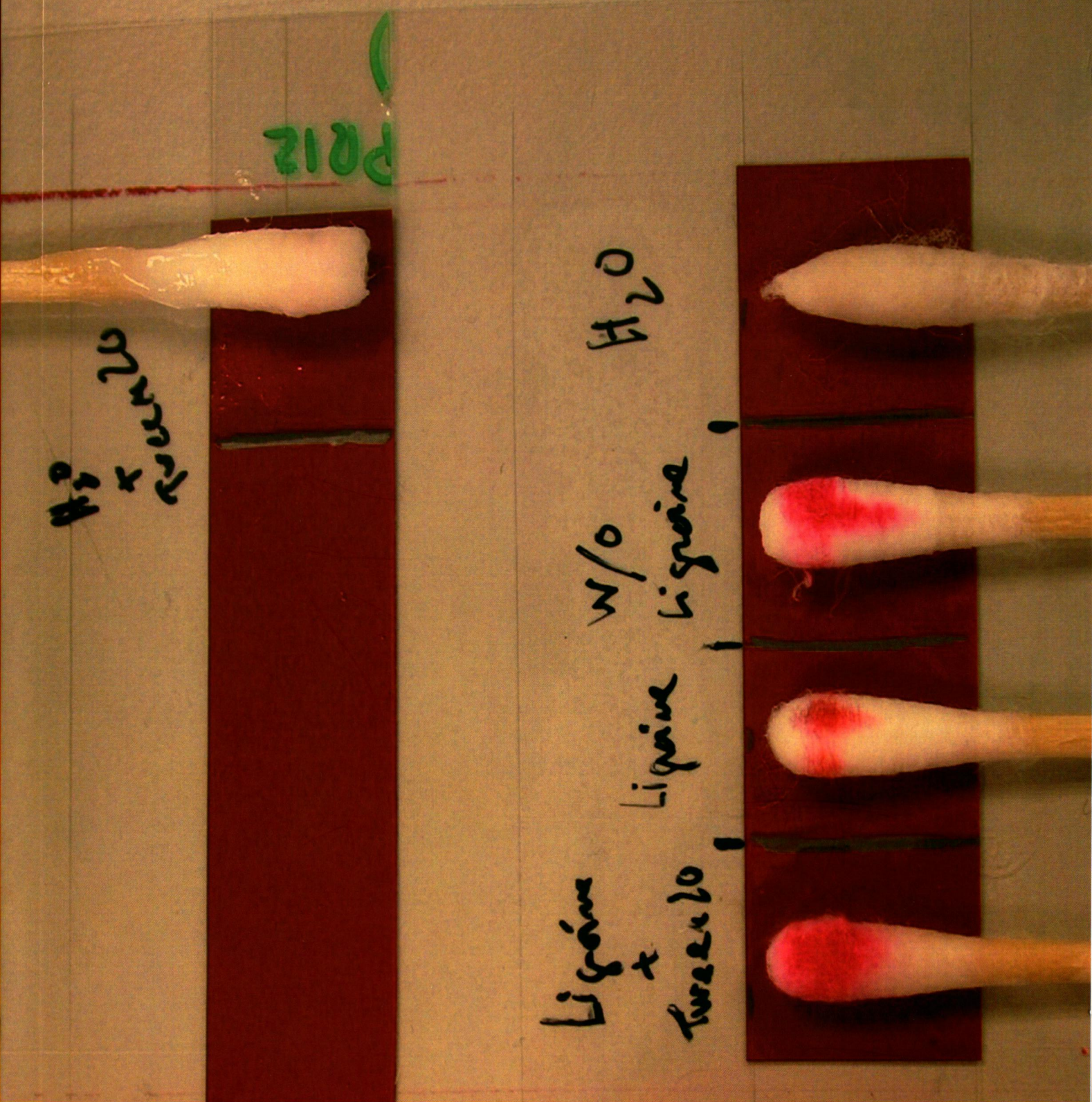


Figura 3.7.13. Curvas esfuerzo-deformación obtenidas en las probetas de Azul Ultramar de la serie 3: azul ultramar serie 3 (....); azul ultramar serie 3 (- - -); azul ultramar serie 3 envejecida 42 h (· · · ·).

3.7.5. Bibliografía

- Althöfer, H., (2003) "Restauración de pintura contemporánea. Tendencias, materiales, técnica". Ed. Akal, S.A, Madrid, 126.
- Chiantore, O., Lazzari, M. (2001): "Photo-oxidative stability of paraloid acrylic protective polymers", *Polymer* **42** 17-27.
- Chiantore O, Trossarelli L, Lazzari M. (2000): "Photooxidative degradation of acrylic and methacrylic polymers", *Polymer* **41** 1657-1668.
- 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., Silva, M.F., Aura-Castro, E., Fuster-López, L., Kröner, S., Martínez-Bazán, M.L., Mas-Barberá, X., Mecklenbrug, M.F., Osete-Cortina, L., Doménech, A., Gimeno-Adelantado, J.V., Yusá-Marco, D.J. (2011): "Study of behaviour on simulated daylight ageing of artists' acrylic and poly(vinyl acetate) paint films", *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **399** 2921-2937.
- Learner T, Chiantore O, Scalارنة D (2002): "Ageing studies on acrylic emulsion paints", *Preprints ICOM Committee for Conservation 13th Triennial Meeting*, Rio de Janeiro, James & James (Science Publishers), 911-919.
- Melo, M.J., Bracci, S., Camaiti, M., Chiantore, O., Piacenti F., (1999): "Photodegradation of acrylic resins used in the conservation of stone", *Polymer Degradation and Stability* **66** 23-30.
- Scalارنة D, Chiantore O, Learner T (2005): "Ageing studies of acrylic emulsion paints. Part II. Comparing formulations with poly(EA-co-MMA) and poly(nBA-co-MMA) binders", *Preprints ICOM Committee for Conservation 14th Triennial Meeting*, The Hague, James & James/Earthscan, 350-358.
- Silva M.F. (2011): "Analytical study of accelerated light ageing and cleaning effects on acrylic and PVAc dispersion paints used in Modern and Contemporary Art, PhD Thesis, Universidad Politécnica de Valencia.
- Withmore, P.M., Colaluca, V. (1995): "The Natural and Accelerated Aging of an Acrylic Artists' Medium". *Studies in Conservation* **40** 51-64.



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

EDITORAS

Maria Teresa DOMÉNECH CARBÓ
Laura FUSTER LÓPEZ
Laura OSETE CORTINA