

CO-121 Aplicación de Técnicas Analíticas Avanzadas en el Desarrollo de Nuevas Formulaciones para la Limpieza de Barnices en Obras de Arte

Pérez-Villares, N. Dpto. Pintura. Facultad de Bellas Artes.
Universidad de Granada. nuriapv@correo.ugr.es
Romero-Noguera, J. Dpto. Pintura. Facultad de Bellas Artes.
Universidad de Sevilla
Bailón -Moreno, R. Dpto. Ingeniería Química. Facultad de Ciencias. Universidad de Granada
Ramos-López J.M., Centro de Instrumentación Científica.
Universidad de Granada
Bolívar-Galiano F. Dpto. Pintura. Facultad de Bellas Artes.
Universidad de Granada

Resumen

Cuando se lleva a cabo la limpieza de suciedad y de barniz en obras de arte con disolventes o emulsiones en medio acuoso es necesario considerar los efectos que pueden ocasionar sobre la policromía original. Este trabajo recoge los resultados de un estudio experimental sobre la eficacia de diferentes emulsiones a base de limoneno para la limpieza de barnices en obras de arte, analizando su grado de eficacia, la permanencia de residuos en superficie y las posibles interacciones con las capas de policromía. La eficacia del tratamiento se ha comprobado mediante iluminación con luz ultravioleta, microscopía óptica polarizada, espectroscopía micro-Raman y cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas.

Palabras Clave

Limpieza, Barniz, Pintura, Emulsiones, Luz UV, Raman, GC-MS.

1 Introducción

El término limpieza, dentro del campo de la restauración, se refiere a toda acción dirigida a eliminar aquellas capas superficiales externas (suciedad superficial o recubrimientos) que no pertenecen a la composición original de la obra, dificultan la observación de la superficie original, desvirtúan su lectura o afectan a su integridad. Dicho esto, es obvio que el tratamiento que se debe seguir para limpiar una obra de arte pictórica protegida con un barniz, dependerá del tipo de suciedad, las características de la superficie pictórica y el estado del barniz que la recubre.

1.1 Evolución histórica de los métodos de limpieza de obras de arte

Desde la antigüedad clásica y hasta el Renacimiento, las sustancias utilizadas en los procesos de limpieza de las obras de arte eran productos sumamente agresivos para las superficies policromadas, lo que desgraciadamente daba lugar a la pérdida total o parcial de la policromía. Durante los s. XVII y primera mitad del XVIII se toma conciencia de la potencial agresividad de este tipo de productos y se empieza a racionalizar el mecanismo por el que actúan y su forma de aplicación. Pero es en el siglo XX cuando se da el mayor impulso a la limpieza de bienes culturales, debido a lo aprendido de las alteraciones producidas por los diversos tratamientos a lo largo del tiempo y del riesgo relacionado con el empleo de disolventes. El mayor estímulo se debió a los avances científicos alcanzados tras la Primera Guerra Mundial, los cuales suministrarían una gran variedad de productos con propiedades físicas y químicas que permitirían resolver problemas y desarrollar nuevas técnicas. Las investigaciones realizadas en la segunda mitad de siglo por Hildebrand y Scott, seguido de

los estudios de Hansen y Teas, sentaron las bases para una intervención restauradora más científica. Sus aportaciones se completaron con los estudios de Feller y Torraca. Pero la mayor aportación a la visión organizada de la limpieza en restauración sería dada por Masschelein Kleiner, para quien la determinación del tipo de sustrato sería el principal objetivo para conseguir su más exacta disolución (*Masschelein Kleiner, L., 1981*). Más tarde, Horie analizaría mediante símbolos las propiedades solubilizadoras de los disolventes (*Horie, C.V., 1987*).

A finales de los 80 se proponen otros sistemas de limpieza alternativos, con el objetivo de mejorar el resultado de la limpieza y eliminar los riesgos del uso de disolventes orgánicos. Es entonces cuando Wolbers revoluciona el mundo de la limpieza de barnices, al diseñar una serie de sistemas acuosos, en cuyas formulaciones combina disolventes, tensioactivos, agentes quelantes, enzimas, tampones y gelificantes buscando la mejor interacción con la materia no deseada en la obra, con una metodología basada en el análisis y la identificación química precisa de los componentes pictóricos.

1.2 Nuevas tecnologías

Considerando todo lo anterior y las últimas investigaciones publicadas en este campo, es obvio que el estudio científico y técnico de una obra es imprescindible para su adecuada restauración (*Wolbers, R., 1990, 2000; Burnstock, A. and T. Learner, 1992; Cremonesi, P. e Bellucci, R., 1995; Sutherland, 2000; Khandekar, N., 2004*). Concretamente, para eliminar un sustrato como la capa de barniz de una superficie pictórica, será necesario conocer la relación entre la naturaleza de la capa que eliminar y el tipo de disolvente más apropiado para ello. Este avance experimentado en el conocimiento de los materiales, de los mecanismos fisicoquímicos responsables de su envejecimiento y de la respuesta a los tratamientos de limpieza, habría sido imposible sin el desarrollo y perfeccionamiento de las técnicas analíticas necesarias.

Nuestro equipo de investigación ha propuesto formulaciones para la limpieza de policromías mediante mezclas de agua y limoneno, estabilizadas mediante un tensioactivo no iónico en medio acuoso (*Pérez-Villares et al., 2011*) que precisan de la aplicación de métodos de análisis concretos que permitan obtener resultados óptimos sobre su control y eficacia. El objeto de este estudio es la aplicación de técnicas analíticas avanzadas para analizar la limpieza de barnices recientes y envejecidos, realizada con las formulaciones citadas, constatando la eficacia del tratamiento, el grado de limpieza y la homogeneidad del resultado en la superficie pictórica.

2 Material y Métodos

2.1 Preparación de las muestras patrón

Se han preparado muestras patrón de pintura al óleo sobre lienzo barnizadas. Para ello, se aplicó, sobre tela de lino, una preparación compuesta por cola animal, sulfato cálcico y óxido de zinc. Sobre lo anterior, se extendió una pintura al óleo blanca a base de aceite de linaza y pigmento blanco de cinc. Finalmente, se protegió la pintura con un barniz terpénico natural compuesto de resina de almáciga y esencia de trementina (*Figura 1*). Una parte de dichas muestras fueron sometidas a envejecimiento artificial acelerado mediante exposición a luz ultravioleta durante 672 horas para imitar el deterioro de la capa de barniz de una pintura antigua.

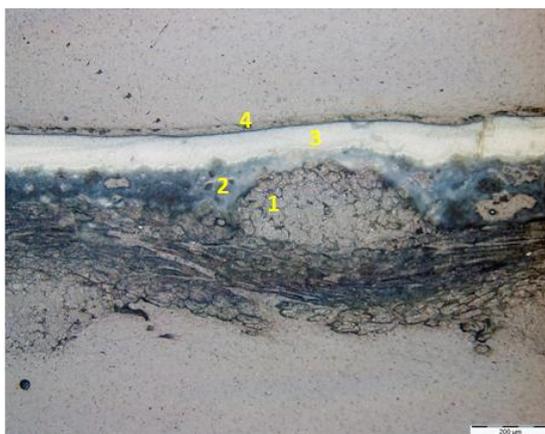


Figura 1. Estratigrafía de la muestra patrón: (1) tela, (2) capa de preparación, (3) capa de óleo, (4) capa de barniz.

2.2 Emulsiones de limpieza

Para los ensayos de limpieza de barniz terpénico se utilizaron varias emulsiones constituidas por diferentes mezclas de tensioactivo Findet^(R) 1214/N23, limoneno y agua destilada (Tabla 1). Findet^(R) 1214/N23 es una marca registrada por Kao Corporation y consiste en un alcohol graso etoxilado de origen vegetal con una cadena grasa C12-C14 y 11 moles de óxido de etileno.

Tabla 1. Formulaciones de las emulsiones de limpieza (% en peso)

Formulas	Limoneno	FINDET 1214/N23	Agua destilada
LP01	0	8	92
LP02	14	7	79
LP03	25	6	69
LP04	0	12	88
LP05	33	8	59
LP06	50	6	44
LP07	0	20	70
LP08	67	10	23
LP09	80	6	14

2.3 Ensayos de limpieza

El procedimiento empleado consiste en impregnar con cada una de las emulsiones fragmentos de 1 cm² de papel de filtro que se depositan sobre las muestras patrón, envejecidas y sin envejecer. Tras dejar actuar durante 15 minutos se retiraron los papeles y se procedió al aclarado de la superficie utilizando primero agua destilada y posteriormente white spirit. Tras la limpieza, se sometieron de nuevo todas las muestras, las envejecidas anteriormente y las no envejecidas, a un envejecimiento acelerado mediante radiación ultravioleta durante 672 horas, con el objeto de estudiar el comportamiento a largo plazo de los posibles cambios en la superficie pictórica tras la aplicación y aclarado de cada una de las emulsiones limpiadoras. En la Tabla 2 se muestran los ID de las muestras.

Tabla 2. Identificación de las muestras

ID muestra	Muestra
M	Muestra inicial
ML	Muestra inicial limpia
MLE	Muestra inicial limpia, envejecida tras la limpieza
Me	Muestra envejecida
MeL	Muestra envejecida limpia
MeLE	Muestra envejecida limpia, re-envejecida tras la limpieza

2.4 Técnicas analíticas

2.4.1 Examen con luz visible y con luz ultravioleta

Para poder comprobar el estado de conservación de la superficie de las muestras, localizar alteraciones por oxidación de la capa de barniz y comprobar el grado de limpieza alcanzado (distribución irregular, grosor o ausencia de barniz) se ha recurrido al examen de la imagen con luz visible y la fluorescencia inducida por luz ultravioleta. Esta técnica no exige toma de muestra y es muy utilizada en restauración por su facilidad de uso. El envejecimiento químico de un material desencadena procesos de oxidación y polimerización que realzan su fluorescencia, de ahí que la capa de barniz destaque por su aspecto lechoso cuando está envejecida. La intensidad de la fluorescencia será mayor cuanto mayor sea el espesor del estrato. Además, los compuestos orgánicos tienen una fluorescencia muy superior a los compuestos inorgánicos, por ello la fluorescencia del barniz (resina de almáciga) será mayor que la de la capa de color (pigmento blanco de cinc aglutinado con óleo) y como consecuencia ambos estratos podrán distinguirse mejor al ser iluminados con luz ultravioleta (*Alba Carcelén, L. et al, 2006*)

El instrumental de medida que se suele utilizar para el analizar pintura de caballete emplea regiones espectrales que van de 400nm a 780nm, en el caso de la luz visible, y de 200nm a 400nm, para la luz ultravioleta. Para este estudio se ha utilizado lámpara de Wood con tubos fluorescentes, MODELO, VL-215M de 60W (15 W de iluminación UV en un rango de 270-380 nm llegando a superficie iluminada 8mW/cm²) La respuesta visible se ha registrado con una cámara fotográfica Canon digital IXUS 8015 con objetivo 6,2-18,6 mm.

2.4.2. Estudio estratigráfico mediante microscopía óptica de luz polarizada

Con el fin de observar las capas más superficiales de la muestra (barniz y capa de color subyacente, especialmente) se ha utilizado la técnica de microscopía óptica con luz transmitida y reflejada, con o sin analizador, debido a su validez para estudiar la sucesión de capas de policromía de una obra de arte, su color, transparencia, espesor y estado de conservación (*Arcos Von Haartman, E. et al., 1992*).

2.4.2.1 Preparación de muestras delgadas pulidas

Se realizaron estratigrafías preparadas como láminas delgado-pulidas. Para ello, el trozo de muestra se englobó en una resina, y una vez polimerizada, se realizó un micro corte transversal a las capas. Las secciones obtenidas se pegaron con la misma resina a un porta-objetos de vidrio. Después se realizó un segundo corte que permitió un grosor inicial de un milímetro, el cual se fue rebajando con sucesivos pulimentos con carburo de silicio de distinto grano hasta reducirlo a un grosor de 30µm. Finalmente se pulió con pasta de diamante de distinto grano hasta conseguir una superficie especular óptima para su observación con luz reflejada.

2.4.2.2 Análisis de las muestras

Se ha empleado un microscopio Olympus, modelo BX-60, con el que se ha obtenido documentación micro fotográfica de las muestras patrón que incluye imágenes en luz reflejada y luz transmitida con y sin polarizadores cruzados.

Para citar las imágenes se ha seguido el criterio de identificación siguiente:

Sigla de la muestra entre paréntesis (ID de la muestra), seguida de la letra L (luz), de la letra T (transmitida) o R (reflejada), S (sin) o C (con), A (analizador). Se describen de la zona más interna de la obra de arte (tela) a la más externa, correspondiente a la superficie del cuadro (barniz).

2.4.3. Espectroscopía Micro-Raman (MRS)

Para poder analizar la mayor o menor presencia superficial de la resina mástic en las muestras en relación al pigmento blanco de la capa pictórica y así evaluar la eficacia de los tratamientos de limpieza realizados con las formulaciones propuestas, se ha utilizado espectroscopía micro-Raman.

La espectroscopía Raman es una técnica analítica que proporciona información química y estructural de un compuesto o material (orgánico o inorgánico) permitiendo su identificación. Se basa en el examen de la luz dispersada por un material al incidir sobre él un haz de luz monocromático. Solo una pequeña porción de la luz es dispersada inelásticamente experimentando ligeros cambios de frecuencia que serán característicos del material analizado con independencia de la frecuencia de la luz incidente. Esta técnica se ha consolidado en los últimos años como una técnica especialmente adecuada para la caracterización de pigmentos porque es una técnica no destructiva que permite la observación de micromuestras sin tratamiento previo y con una elevada resolución espacial (del orden de una micra) (*Agulló Rueda, F., 2008*).

Los espectros Raman de las muestras se han obtenido con un espectrómetro micro-Raman cofocal Jasco NRS-5100, equipado con detector CCD con refrigeración Peltier y lentes objetivo Olympus.

La fuente de excitación utilizada ha sido un láser de estado sólido de 785´11nm, operando a una potencia variable entre 0.6 y 5.9 mW (según la composición de la muestra) y con una red de difracción de 600 líneas/mm. La lente objetivo utilizada ha sido de 5x, 20x y 100x con una resolución por debajo de 1µm. Los espectros, con una resolución espectral de 1,62 cm⁻¹, se han registrado en varios rangos desde 200 a 1800 cm⁻¹. Los tiempos de integración han sido de 15 segundos y 15 acumulaciones.

2.4.4. Cromatografía de gases-espectrometría de masas (GC-MS)

Con el fin de evaluar de forma cuantitativa la eficacia de las emulsiones limpiadoras, se ha determinado analíticamente la cantidad de barniz que queda en el lienzo después de los tratamientos de limpieza. Dentro de las técnicas cromatográficas, la cromatografía gas-líquido (GC) se ha considerado la más conveniente para este estudio, al tratarse de una técnica que permite realizar separaciones de muestras orgánicas complejas (como las resinas naturales) de forma rápida y sencilla, a la vez que proporciona información de carácter cualitativo y cuantitativo. Se han identificado y evaluado cuantitativamente los componentes más característicos –o marcadores– del barniz (*Figura 2*) para comprobar el grado de eliminación del aceite secante para estudiar si hay una posible degradación de la capa pictórica, y de los componentes del limpiador, por si quedaran restos no eliminados durante el proceso de aclarado.

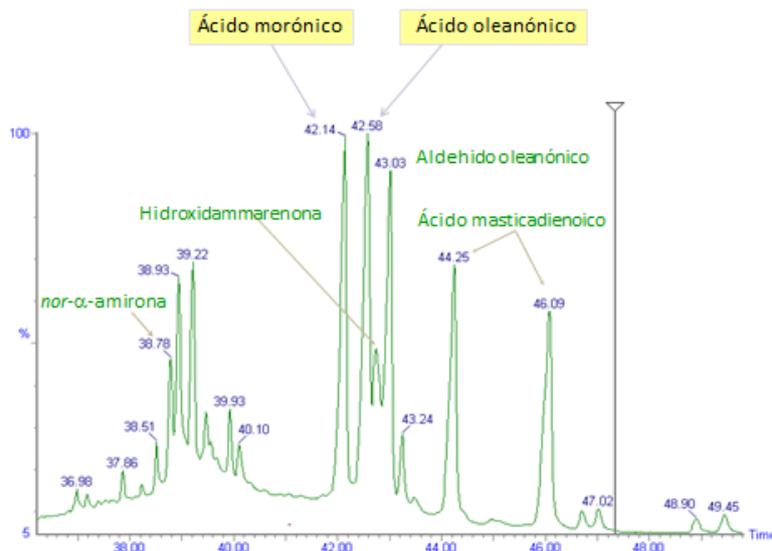


Figura 2. Cromatograma de resina de almáciga no envejecida. El ácido morónico y el ácido oleanónico se utilizan como marcadores principales de la resina.

2.4.4.1. Extracción y metilación

Se cortaron las muestras patrón mencionadas arriba en cuatro fragmentos de 25 mm² y se introdujeron en tubos de ensayo a los que se añadieron 500 µl de cloroformo. Tras permanecer en cloroformo durante 5 minutos y extraer así los componentes orgánicos, los sobrenadantes, una vez filtrados, se sometieron a vacío, para evaporar el disolvente, en viales de 2 ml. El residuo seco obtenido fue procesado añadiendo a cada vial 20 µl de estándar interno consistente en ácido oleanónico, 30 µl de benceno y 30 µl de reactivo METH-PREP IITM de ALTECH. METH-PREP IITM.

2.4.4.2. Procedimiento cromatográfico

A continuación, 2 µl de cada solución se inyectaron en un cromatógrafo de gases AGILENT 7890A (AGILENT TECHNOLOGIES, USA) con muestreador automático Combi-xt PAL, acoplado a un espectrómetro de masas WATERS, Quattro micro GC (WATERS, USA). Una vez inyectada la muestra en la columna cromatográfica se produce la elución empleando helio, con un flujo de 1 ml/s.

La columna cromatográfica usada ha sido una columna capilar recubierta (WCOT: Wall Coating Open Tubular) ZB-5MS, con una longitud de 30 metros, un diámetro interno de 0,25 mm y un espesor de película de 0.25 µm. La temperatura del inyector ha sido de 250°C, la temperatura de línea de transferencia 250° C. El programa de temperatura: 140°C (2 min) y rampa de 4° C/min hasta 300° C (5 min).

2.4.4.3. Consideraciones para la interpretación de los cromatogramas

Cuando se analizan aceites secantes, se identifican sus ácidos grasos. Los ácidos grasos saturados (palmítico y esteárico) no se alteran durante el proceso de secado, pero sin embargo los ácidos grasos insaturados (por ejemplo, ácido oléico, linoléico y linolénico) sufren grandes transformaciones por oxidación y polimerización que cambian sus estructuras químicas. Uno de estos productos de degradación es el ácido acelaico. Mediante las áreas de pico de estos ácidos se pueden calcular las relaciones acelaico/palmítico (A/P) y palmítico/esteárico (P/S). Por ejemplo, para el aceite de linaza estas relaciones son de entre 0.7 a 1.3 para A/P y de entre 1 y 1.4 para P/S.

Para reconocer el tipo de barniz se necesita también caracterizar la resina que lo compone. Todas las resinas triterpénicas se alteran con el paso del tiempo oscureciéndose y cambiando sustancialmente su composición y sus propiedades. Todo ello obliga a que en el análisis cromatográfico se haga uso de marcadores que sean característicos de la resina considerada. En el caso de la resina de almáciga, los compuestos usados como marcadores característicos son el ácido morónico y el ácido oleanónico (*Figura 2*).

Para llevar a cabo la cuantificación de la eficacia de la emulsión de limoneno en la limpieza de barniz de almáciga, se ha introducido como estándar interno (IS) ácido oleanólico. Este compuesto, muy parecido en estructura química a los característicos de la resina de almáciga, es añadido en igual concentración a todas las muestras, consiguiendo de este modo, la cuantificación absoluta de los marcadores de la resina. La concentración (en partes por millón/ppm) de los ácidos morónico y oleanónico se ha calculado en base a la concentración conocida del estándar interno (ácido oleanólico), obteniendo de este modo las cantidades exactas de barniz presentes antes de la limpieza (muestras iniciales de los que partía este experimento en donde el valor en ppm de esos ácidos terpénicos era el máximo) y las obtenidas después de la limpieza y tras envejecer las muestras limpias.

2.4.4.4. Evaluación de la eficacia en la limpieza

Si denominamos C_0 a la concentración de los ácidos morónico y oleanónico en la muestra antes de ser limpiada y C a la concentración de los ácidos morónico y oleanónico en la muestra tras la limpieza, el grado de limpieza, C_L , alcanzado se determina mediante la siguiente ecuación, que representa el porcentaje de barniz retirado en el proceso de limpieza respecto de la cantidad de barniz inicial que había en la muestra:

$$C_L = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100$$

3 Resultados

3.1 Examen con luz visible y con luz ultravioleta

La eficacia limpiadora se evaluó en una primera aproximación mediante observación con luz visible y con luz ultravioleta (*Figura 3* y *Figura 4*). En las imágenes se observan distintos grados de fluorescencia de la capa de barniz en la muestra patrón envejecida, tras aplicar el tratamiento de limpieza con cada una de las emulsiones.

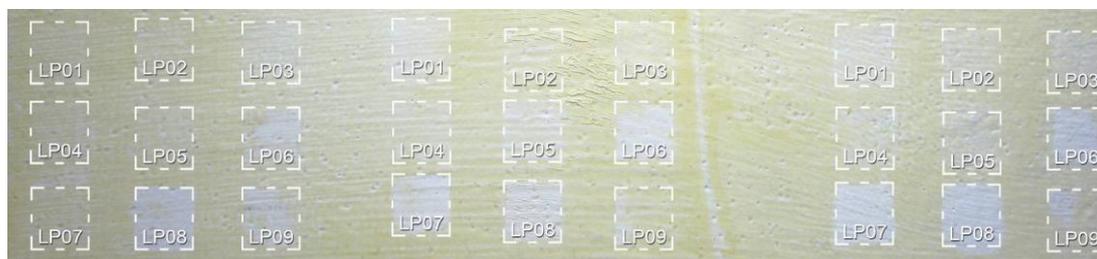


Figura 3. Ensayos de limpieza con las diferentes emulsiones sobre barniz envejecido. Para cada formulación se han realizado tres ensayos. Imagen con luz visible.



Figura 4. Ensayos de limpieza de barniz envejecido observados con luz ultravioleta observados con luz ultravioleta.

La intensidad de fluorescencia es muy notable en la muestra envejecida respecto de la muestra inicial, apreciándose también con luz visible. Por otro lado, se observa claramente una fluorescencia diferente entre la capa de barniz y la capa de óleo, la cual se transparenta o aparece claramente en algunos de los casos.

3.2 Estudio estratigráfico mediante microscopía óptica polarizada

La *Figura 5* muestra imágenes de microscopía óptica en luz transmitida correspondientes a las estratigrafías estudiadas. La materia pictórica de las muestras patrón consta de tres partes características: dos capas de preparación de color blanco (como se observa con luz reflejada con analizador); dos capas coloreadas por pigmento blanco (óxido de Zn) donde los granos están soportados en el aglutinante (cola animal) y una capa de protección.

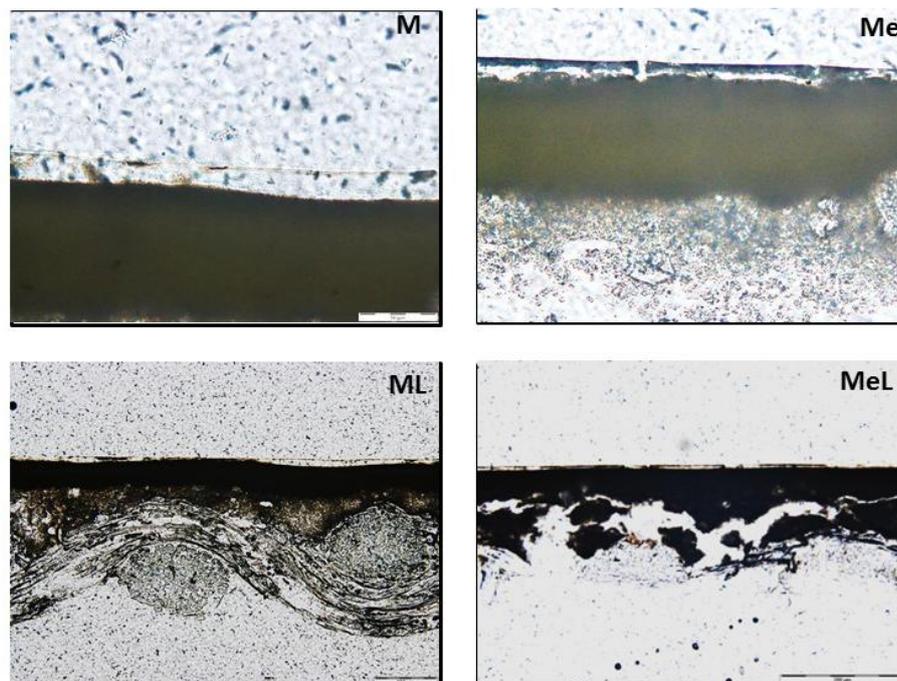


Figura 5. Estratigrafías: muestra inicial (M)LTSA, muestra envejecida (Me)LTSA, muestra inicial limpia (ML)LTSA y muestra envejecida limpia (MeL)LTSA

La capa de protección o de barniz en la muestra inicial (M)LTSA es isotrópica y por tanto se muestra transparente en luz transmitida y con baja reflectividad en luz reflejada. La superficie aparece lisa, sin fracturas. La capa de barniz de la muestra envejecida (Me)LTSA, es menos transparente y está ennegrecida hacia su parte más externa, debido a los procesos de oxida-

ción y polimerización sufridos por envejecimiento acelerado. Se observan también irregularidades y grietas perpendiculares a la superficie.

En la muestra envejecida limpia (MeL)LTSA se observa un barniz de menor grosor y en determinadas zonas aparecen algunas faltas. En la muestra inicial limpia (ML)LTSA se aprecia un mayor grosor y continuidad en la capa de barniz. Las muestras envejecidas tras su limpieza, presentan el barniz oscuro y craquelado, especialmente la muestra envejecida limpia re-envejecida (MeLE)LTSA, no apreciándose en superficie ninguna nueva sustancia o cambios en los sustratos inferiores.

3.3 Espectroscopía Micro-Raman (MRS)

En la *Figura 6* se exponen los espectros Raman de la resina que compone la capa de barniz y del pigmento blanco de la capa de óleo. Asimismo se presentan superpuestos los espectros de la muestra inicial y envejecida, antes y después de la limpieza, en los que se observa la disminución de las bandas correspondientes al barniz tras su eliminación parcial con los procesos de limpieza propuestos.

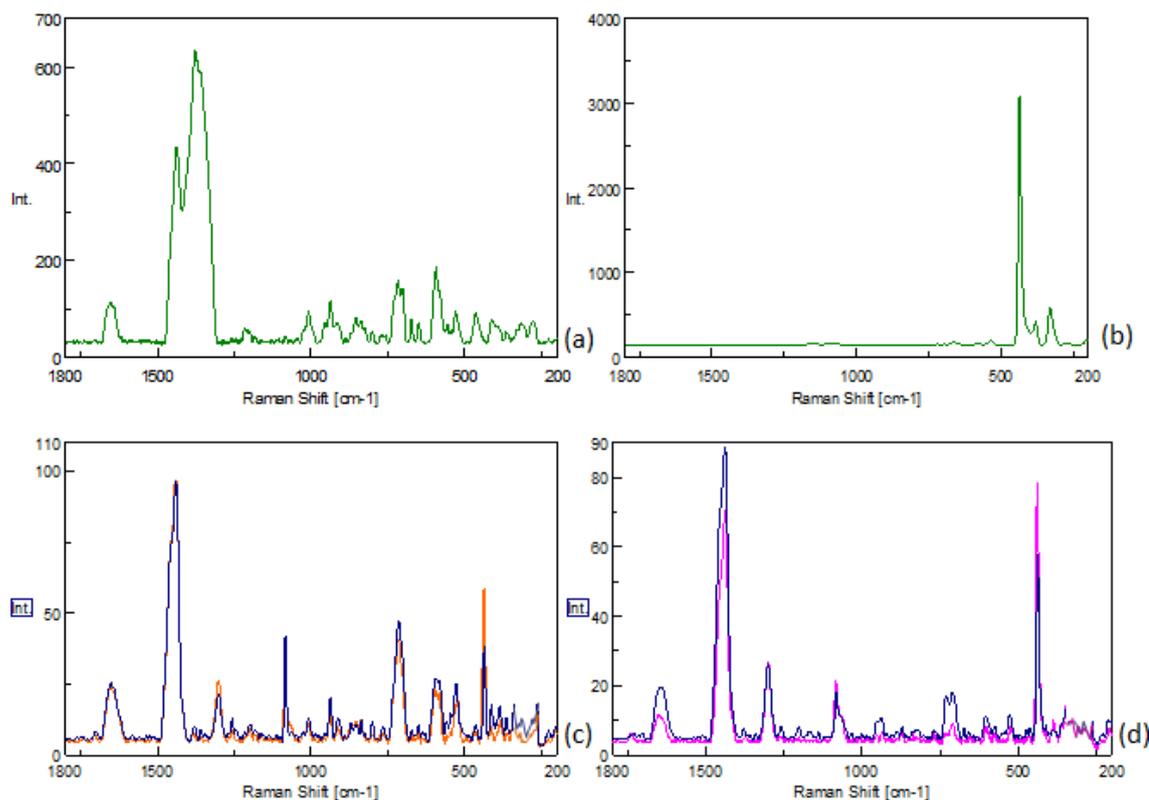


Figura 6. Espectros Raman de los componentes de las muestras patrón en la región de longitud de onda 200 a 1800 cm^{-1} . (a) Resina Mástic (más soporte de vidrio), (b) pigmento blanco de cinc, (c) muestra inicial (azul) y muestra inicial tras la limpieza (naranja), (d) muestra envejecida (azul) y muestra envejecida tras la limpieza (rosa)

3.4 Cromatografía de gases-GC

En la Tabla 3 se muestran los triterpenos identificados en la resina de almáciga por GC-MS y en la Tabla 4, Tabla 5 y Figura 7, los resultados obtenidos con las muestras estudiadas para el limpiador LP06, a título de ejemplo representativo. La concentración de los componentes se ha calculado respecto a la del estándar interno ácido oleanólico y los resultados muestran la eficacia de la limpieza propuesta con valores de $C_L\%$ elevados en el tratamiento realizado en muestra no envejecida (57,6%), aunque también muy satisfactorios en la muestra envejecida (35,9%). En la Tabla 5 se muestra el porcentaje de barniz retirado de la superficie pictórica tras la limpieza.

Tabla 3. Triterpenos identificados en la resina de almáciga por GC-MS (t_R =tiempo de retención; IS=estándar interno, Mw=Peso molecular; ID=Identificación: L, Wiley Mass Spectra Library; R, Referencias)

N_o	Componentes	Tr	Resina	Mw	ID*
			Mastic		
1	Ácido morónico, metil ester	26.26	√	468	L
2	Ácido oleanónico, metil ester	26.65	√	468	L
3	Ácido oleanólico, metil éster	27.30	√	472	IS

Tabla 4. Concentración (ppm) de los triterpenos identificados en el barniz en cada muestra, en relación con el estándar interno (IS)

ID Muestra	(IS) Ácido Oleanólico	Ácido morónico	Ácido oleanónico
M	375	437	515
ML		206	198
MLE		59	73
Me		140	140
MeL		88	92
MeLE		56	85

Tabla 5. Concentración (ppm) de los componentes del barniz de almáciga y valores de limpieza (en negrita, $C_L\%$).

Concentración (ppm)					
ID Muestra	(IS) Ácido oleanólico	(1) Ácido Morónico	(2) Ácido oleanónico	(1) + (2)	$C_L\%$
M	375	437	515	952	-
ML		206	198	404	57,6
Me		140	140	281	-
MeL		88	92	180	35,9

M

ML

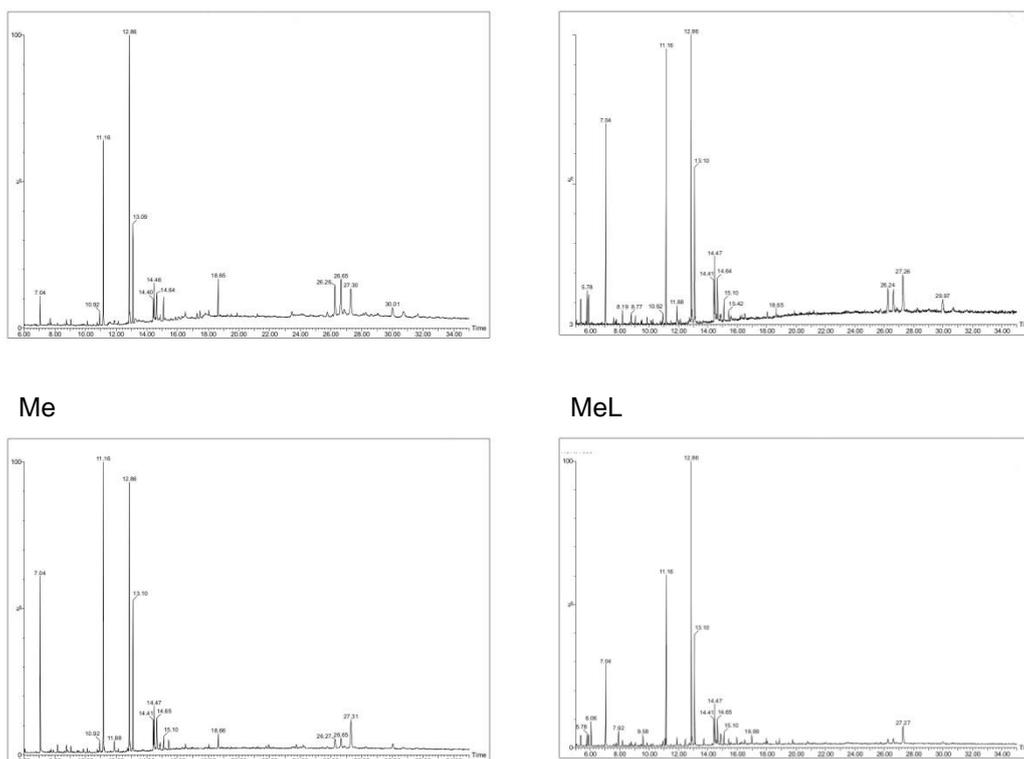


Figura 7. Cromatogramas completos en los que aparecen los aceites secantes y los componentes de la resina mástic antes y después de la limpieza de las muestras.

4 Discusión

Se considera que un procedimiento de limpieza es óptimo cuando se observa que el barniz puede eliminarse en el grado deseado sin provocar ninguna alteración sobre las capas subyacentes. Ello justifica que el restaurador debe de disponer de un producto de limpieza no excesivamente agresivo, que sea controlable y que no cause daños presentes y futuros sobre las capas de policromía originales de la obra de arte. El método propuesto consistente en utilizar diversas técnicas analíticas combinadas, tales como iluminación con luz ultravioleta, microscopía óptica polarizada, espectroscopía micro-Raman y cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas, permiten evaluar la eficacia de los limpiadores y su impacto sobre la superficie pictórica.

Como es sabido, la respuesta del barniz ante la luz ultravioleta evidencia el envejecimiento de una superficie. Además, se observa claramente una menor fluorescencia en la superficie cuando se aligera o elimina el barniz que la protege, debido a que la capa de protección va perdiendo grosor al tiempo que va emergiendo la capa de color, de baja fluorescencia. La intensidad más baja de la fluorescencia de la superficie se da en los casos de mayor eficacia limpiadora de las emulsiones (limpiadores LP06 y LP08) lo que nos permite constatar la limpieza efectiva y selectiva del barniz

Los resultados del estudio de estratigrafías con microscopía óptica polarizada (*Figura 5*) nos permiten comprobar las perfectas condiciones que presenta el barniz de la muestra inicial (M) y el peor estado de conservación de éste en la muestra envejecida (Me), donde destacan craqueladuras, fisuras y oscurecimiento del barniz (debido a los procesos de oxidación y polimerización sufridos por el envejecimiento acelerado, causado por la radiación ultravioleta). Es evidente un empeoramiento del estado de conservación en la muestra limpia re-envejecida (MeLE). Todo ello nos confirma que el envejecimiento acelerado de las muestras que simulaba el deterioro producido por el paso del tiempo, es efectivo. Además, constata la eficacia limpiadora, observándose que el limpiador LP03 es más efectivo en la muestra envejecida que en la muestra inicial, como evidencian el menor grosor de la capa de barniz y la

falta de éste en algunas zonas de la superficie de la muestra envejecida una vez limpia (MeL). Al no apreciarse depósitos en superficie, podemos interpretar que no parece haber indicios de residuos del producto de la limpieza en las muestras.

Mediante análisis con microscopía Raman se ha observado que el espectro realizado de la muestra envejecida, tiene menor intensidad en el caso de la resina mástic y mayor intensidad en el caso del pigmento blanco de cinc, respecto del espectro de la muestra antes del envejecimiento (*Figura 6*), lo cual corrobora el envejecimiento. Además, el espectro que nos permite identificar la resina disminuye de intensidad después de la limpieza de la muestra inicial (de color naranja) y de la limpieza de la muestra envejecida (de color rosa). Esto nos indica una menor presencia superficial de resina tras la limpieza, lo cual confirma la eficacia de la limpieza.

Las distintas cromatografías GC-MS realizadas antes y después de los procesos de limpieza han puesto de manifiesto la eficacia de los tratamientos propuestos mediante el cálculo de $C_L\%$ (Tabla 5). Así, se puede observar que el limpiador que se ha tomado como ejemplo para ilustrar esta metodología, limpia más intensamente barnices sin envejecer (un 57,6%) que barnices envejecidos (35,9%). Los valores encontrados son concordantes con la apreciación visual ya analizada en trabajos anteriores (*Pérez-Villares et al., 2011*) usando tanto luz visible como luz ultravioleta. Asimismo, se ha verificado que no quedan residuos de las emulsiones limpiadoras sobre las superficies tratadas (*Figura 7*)

5 Conclusión

Se concluye así que el examen con luz visible y con luz ultravioleta, así como las técnicas de microscopía óptica polarizada y la espectroscopía Raman pueden estudiar el grado de eficacia del tratamiento de limpieza con las formulaciones propuestas. Además, la cromatografía de gases combinada con la espectrometría de masas (GC-MS) puede valorar con exactitud la limpieza de barnices envejecidos y sin envejecer, cuantificando la concentración de barniz restante en una superficie policromada tras su limpieza.

4 Referencias

1. Arcos Von Haartman, E.; Rodríguez Gordillo, J. y Sánchez Navas, A. Estudio composicional y estructural de las estratigrafías pictóricas. Metodología y Técnicas en la Restauración de Obras Pictóricas del Siglo de oro Español de la Catedral de Almería. Granada: Servicio de Publicaciones de la Universidad. 1992. p. 79-82,
2. Alba Carcelén, L. y González Mozo, A. Uso de la luz ultravioleta para el estudio del estado de conservación de la pintura de caballete. Actas del II Congreso del GEIIC. Investigación en Conservación y Restauración, CD. 2005 noviembre 9-11. Barcelona (España). Universidad de Barcelona. 2006.
3. Agulló Rueda, F. Espectroscopía Raman. La Ciencia y el Arte: Ciencias Experimentales y conservación del patrimonio Histórico. IPCE, Ministerio de Cultura. 2008. p.17-25.
4. Burnstock, A., and T. Learner. Changes in the surface characteristics of artificially aged mastic varnishes after cleaning using alkaline reagents. *Studies in Conservation*, 1992; 37 (3); 165-184.
5. Cremonesi, P.; Bellucci R. L'uso dei tensioattivi nella conservazione en el restauro dei dipinti. *Kermes*; 1995; 24: 55-74.
6. Horie, C. V. (1987). Solvents properties. *Materials for Conservation: Organic Consolidants, Adhesives and Coatings*. London: Butterworths. 1987. p.186-191.

7. Khandekar, N. A survey of the conservation literature relating to the development of aqueous gel cleaning on painting and varnished surfaces. *Reviews in Conservation, IIC*; 2000; 10-20.
8. Masschelein-Kleiner, L. *Les solvants*. Bruxelles: Institut Royal du Patrimoine Artistique. 1983.
9. Mills J.S. White R. *The Organic Chemistry of Museum Objects*. 2nd ed. Oxford: Butterworths. 1994.
10. Pérez-Villares, N.; Bailón Moreno, R; Romero Noguera, J.; Bolívar Galiano, F. y Jurado Alameda, E. Model of cleaning aged varnishes by terpenoid-based aqueous emulsions. CNR, Inst. of Chemical Methodologies Ed. *Proceedings from the 5th International Congress on Science and Technology for the Safeguard of Cultural Heritage in the Mediterranean Basin: Diagnostics and Restoration*; Roma: Valmar. 2011. p.138-142.
11. Sutherland, K. Solvent leaching effects on aged oil paints. Mecklenburg, M.F., Charola, A.E and Koestler, R.J. (Eds.), *New Insights into the Cleaning of Paintings*. Proceedings from the Cleaning. International Conference. Universidad Politécnica de Valencia and Museum Conservation Institute, Washington: Smithsonian Institution Scholarly Press. 2013. p.45-50.
12. Wolbers, R. *Emulsions*. Henry Ling Ltd (Eds). *Cleaning painted surfaces. Aqueous Methods*. 2^a Ed.; London: Archetype Publications. 2000. p.85-108.