

Margarita Alonso Campoy
M^a Dolores Sanz Gómez de Segura

El empleo de las resinas de intercambio iónico en el mundo de la restauración se remonta bastantes años atrás: "un nuovo vecchio metodo" (Parrini et al., 1990). La primera aplicación la encontramos en los años 50, cuando estas resinas se emplearon sobre objetos de metal (Organ, 1953). Otra referencia sobre el uso aplicado a metales la encontramos en 1977, durante la restauración de los Caballos de San Marcos de Venecia (Oddy et al., 1977).

Más tarde aparecen citadas en un estudio sobre las condiciones y control de su uso en la remoción de costras calcáreas en materiales lapídeos (Giovagnoli et al., 1979) y de estratos de sulfatación sobre el Arco de Giano en Roma (Tabasso, 1985). Debemos esperar hasta la restauración de la estatua ecuestre en bronce del emperador Marco Aurelio (1) en el Campidoglio en Roma para retomar el discurso de las resinas de intercambio como método de limpieza de obras de arte (Melucco et al., 1989). A partir de este periodo encontramos una serie de publicaciones relativas en su mayor parte a la aplicación de las resinas sobre frescos, referidas concretamente al tratamiento de restauración de los frescos de la Capilla Brancacci de Florencia. No obstante una cuidadosa búsqueda bibliográfica efectuada consultando el banco de datos CIN del ICCROM en Roma (Conservation Information Network Data Bank Roma-Ottawa) no hemos encontrado

otros trabajos que aporten nuevos datos.

Del estudio efectuado se puede extraer como conclusión que el uso de estas resinas ha sido aplicado sobre materiales muy diversos -como piedra, frescos o metales- para resolver problemas igualmente diversos, desde la remoción de concreciones calcáreas, estratos de sulfatación, eflorescencias salinas o pátinas de óxidos metálicos hasta estratos de protectivos proteicos.

Nuestra intención es aclarar ciertos aspectos básicos, tanto de los mecanismos que rigen su funcionamiento y sus características generales como de su aplicación práctica, con la esperanza de que este artículo ofrezca una ayuda a los restauradores interesados en el conocimiento de este método y de su aplicación en el mundo de la restauración.

LA QUÍMICA DE LAS RESINAS DE INTERCAMBIO IÓNICO

Las resinas de intercambio iónico son polímeros que contienen en su macromolécula (2) iones con enlaces débiles que pueden intercambiarse con los iones del medio circundante, sin que se produzca un cambio físico en la estructura del producto.

En las resinas se distinguen: la matriz, que es un polímero (macromolécula orgánica), y los grupos activos iónicos.

Estas se dividen en dos grandes categorías:

1) Resinas intercambiadoras de cationes, o simplemente resinas catiónicas.

2) Resinas intercambiadoras de aniones, o simplemente resinas aniónicas (3).

Propiedades generales

A la hora de emplear el tipo de resina más adecuado al problema específico que se nos presente, debemos tener en cuenta los parámetros de tipo físico y químico que determinan las propiedades de las resinas. De éstos los más importantes son:

- . capacidad de intercambio
- . tamaño de las partículas
- . contenido de agua de hidratación
- . densidad aparente
- . porosidad

- **La capacidad de intercambio** es la característica más importante de una resina. Es la cantidad total de grupos activos capaces de intercambiar iones y viene expresada normalmente en miliequivalentes de iones cambiados por un gramo de resina seco (meq/g) o en miliequivalentes por mililitro (meq/ml).

- **El tamaño o la dimensión de las partículas** (de forma esférica), refiriéndonos al diámetro de las mismas (4). En restauración dependiendo del tipo de aplicación nos interesará un determinado tamaño de partícula, sobre todo teniendo en cuenta las características morfológicas del material sobre el que deben actuar.

- El contenido de agua de hidratación, que es la medida de la cantidad de agua retenida por la resina.

- La densidad aparente, es la cantidad de material (en forma seca) por litro de resina, expresado en g/ml (5).

- La porosidad, referida al volumen total de poros por unidad de volumen. A mayor porosidad mayor capacidad de intercambio.

Llegados a este punto consideramos útil recordar, de manera sintetizada, los conceptos esenciales sobre los que se fundamenta el intercambio iónico.

Para que una resina actúe como intercambiador de iones es necesaria la presencia de un medio acuoso, en el que las especies salinas se disocian en cationes y aniones. En este caso, si por ejemplo indicamos con R⁺ H⁺ una resina catiónica y con R⁻ OH⁻ una aniónica, y con C⁺ y A⁻ respectivamente un genérico catión y anión monovalentes, las reacciones de intercambio iónico pueden ser esquematizadas de la siguiente forma:

comenzando por las catiónicas
 $R^+H^+ + C^+ \rightarrow R^+C^+ + H^+$

Por ejemplo, si C⁺ se corresponden con un ión sodio (Na⁺), éste se une establemente a la resina que simultáneamente libera un ión H⁺.

En el caso de las resinas aniónicas la reacción esquemática es la siguiente:



Análogamente al ejemplo precedente, si por A⁻ entendemos un ión cloruro (Cl⁻), éste se une establemente a la resina que libera un ión OH⁻.

Las resinas, una vez empleadas, pueden ser reutilizadas más de una vez (regeneradas), ya que es posible su regeneración para devolverles la capacidad de intercambio inicial. Para ejecutar esta operación se procede de diversa forma sobre las resinas catiónicas que sobre las aniónicas, tratando las primeras con ácido clorhídrico y las segundas con cloruro sódico; el tratamiento termina con un lavado con agua, hasta obtener una reacción neutra.

Las casas productoras suministran para cada tipo de resina las instrucciones necesarias para realizar su regeneración.

Las resinas de intercambio iónico se encuentran en el comercio en diferentes estados o grados de pureza:

grado normal o standard, usadas en la industria;

grado analítico;

grado cromatográfico.

A continuación presentamos una lista de los fabricantes y marcas más difundidos en el mercado:

Amberlite y Amberlyst, de la Rohm and Haas - U.S.A.

Dowex, de la Dow Chemical - U.S.A.

Lewatit, de la Bayer - Germany
Intercambiador de iones, de la Merck - Germany

Akeogel, de la Syremont - Italy (Ver la tabla de la página siguiente).

Este sector de la química está altamente especializado y, por este motivo, el uso de estas resinas se extiende a un gran número de aplicaciones que abarcan desde la purificación de las aguas, la industria azucarera o la farmacéutica hasta su uso en la química analítica o como sofisticado agente catalizador de particulares reacciones químicas (Kunin, 1958).

El gran número de tipos disponible actualmente en el comercio hace muy difícil la elección del producto adecuado, especialmente cuando se quieren aplicar en el mundo de la restauración.

LA PROBLEMÁTICA DEL USO DE LAS RESINAS DE INTERCAMBIO IÓNICO EN LA RESTAURACIÓN

El conocimiento de esta técnica en el sector de la restauración se remonta, como ya hemos visto, a una fecha lejana. Sin embargo, si estudiamos el número de aplicaciones publicadas durante este largo lapso de tiempo comprobamos que han resultado ser más bien pocas.

Estudiados los diferentes métodos de aplicación encontrados en la literatura sobre el tema así como las pautas seguidas para su elección como procedimiento de trabajo, hemos visto que no siempre se han seguido criterios unificados. Otro de los problemas encontrados ha sido la poca e incompleta información dispo-

nible en el mercado sobre este tipo de productos.

Ejemplos de aplicaciones

En el campo de la restauración, aplicada a las pinturas murales y los materiales lapídeos, las resinas de intercambio iónico se usan fundamentalmente para la extracción de sales y para la limpieza de determinados tipos de suciedad. Nosotros nos centraremos sobre este segundo aspecto.

El método utilizado en la Capilla Brancacci constituye prácticamente el único extensamente publicado hasta ahora. Se trataba de eliminar sustancias orgánicas proteicas (huevo) aplicadas durante una restauración anterior y pátinas de sulfatación que producían un blanqueamiento de la superficie sobre todo en algunas escenas.

Se utilizó una resina aniónica fuerte, en forma pulverulenta (con granos de 0,1 a 0,5 mm de diámetro), "adicionando por cada 100 pp 40-45 pp de agua desmineralizada o de carbonato de amonio" (Pizzigoni et al., 1989). La pasta se aplicó utilizando una compresa de tejido sintético no tejido previamente recortado en la dimensión adecuada. La superficie a tratar venía recubierta primero con papel japonés, oportunamente humedecido, que funcionaba como barrera para "evitar la entrada de los materiales de la pasta en los poros del intonaco". La compresa venía adherida al muro por medio de rodillos de goma y dejada actuar durante 15 minu-

Tabla Resinas

Casa productora	TM	Tipo de resinas			Cap. inter. meq/ml	Dens. apar. g/ml	Dimensión mesh(mm)	Intervalo pH
BAYER	Lewatit	aniónica OH ⁻	débil	MP-62	1,7	0,67	0,47 mm	0-14
			fuerte	AB-246	1,3	0,71	0,47 mm	0-14
		catiónica H ⁺	débil	CNP-80	4,3	0,75	0,48 mm	0-14
			fuerte	SP-112(*)	1,75	1,27	0,47 mm	0-14
ROHM & HASS	Amberlite	aniónica OH ⁻	débil	-	-	-	-	-
			fuerte	IRA 68	5,6(!)	0,72	20-50	0-7
			IRA 93	-	-	20-50	-	
		catiónica H ⁺	débil	IRC 76	4,0	-	20-50	0-14
				IRC 50	-	-	16-50	-
			fuerte	IR 120	4,4(!)	0,84	16-45	0-14
	Amberlist (*)	aniónica OH ⁻	débil	A 21(*)	4,8(!)	-	20-50	-
		catiónica H ⁺	fuerte	A 15(*)	4,6(!)	-	20-50	-
DOW CHEMICAL	Dowex	aniónica OH ⁻	débil	Sólo en forma de Cl ⁻ , no útiles para la restauración.				
			fuerte	Utilizables previa transformación en forma OH ⁻ (ver regeneración)				
		catiónica H ⁺	débil	-	-	-	-	-
				50x2-100	0,6	-	50-100	-
				50x2-200	0,6	-	100-200	-
				50x2-400	0,6	-	200-400	-
MERCK	Scambio ioni	aniónica OH ⁻	fuerte	(LAB) III	1,1	0,8	-	-
			débil	(LAB) II	1,9	0,5	-	-
		catiónica H ⁺	fuerte	(LAB) I	1,9	0,8	-	-
			débil	(LAB) IV	3,5	0,7	-	-
SYREMONT		aniónica OH ⁻	débil	-	-	-	-	-
			fuerte	AKEOGEL	-	-	-	-
		catiónica H ⁺	débil	-	-	-	-	-
			fuerte	SK50	-	-	-	-

(*) A 15, es una resina específica para remover aniones de soluciones no acuosas. Uso como catalizadora.

A 21, resina específica para desalificación de soluciones no acuosas.

(!) meq/g

(-) no se ha encontrado información disponible.

(*) resina en forma Na⁺.

Estas resinas se citan como ejemplo indicativo de algunas de las resinas disponibles en el mercado.

tos. Una vez eliminada, la superficie tratada se volvía a limpiar a fondo mediante hisopos de algodón embebidos de agua desmineralizada. Los autores añaden que donde fue necesario se repitió el tratamiento sin producirse efectos negativos para la estabilidad del estrato pictórico.

Posteriormente este método ha sido empleado por el mismo equipo en diversas intervenciones, aplicando ligeras modificaciones según las necesidades de cada caso concreto.

Dentro del proyecto de salvaguardia del Camposanto Monumental de Pisa se inició en 1988 la restauración de los sarcófagos romanos de mármol afectados por sulfataciones. Con tal fin se puso a punto un "preparado a intercambio iónico" en forma pulverulenta capaz de formar, por simple bañado con agua desmineralizada, una pasta aplicable como compresa estable sobre superficies con cualquier orientación. De esta forma la acción de intercambio iónico se limitaba a reacciones de contacto con la superficie degradada (Maggiani et al., 1991).

Dentro del mismo proyecto se ha realizado la restauración de los frescos estacados del Camposanto de Pisa. El empleo de las resinas viene citado para la eliminación de residuos proteicos de caseína y cola animal (Parrini et al., 1990).

Otro ejemplo es el monumento fúnebre del Verrocchio a los Medici en San Lorenzo de Florencia, donde viene referido el uso de "formulados basados en

resinas de intercambio de granulometría fina y caracterizadas por una alta absorbencia más que por una alta capacidad de intercambio". Sobre el mármol la aplicación de la pasta se realizó con espátula o pincel directamente, recurriendo a la interposición de papel japonés sólo sobre la cornisa de piedra serena, material mucho más poroso y por tanto más absorbente (Massa et al., 1989). En el mismo artículo se indica el empleo de resinas de granulometría gruesa en la Loggia "dei Lanzi" de Florencia, ya que el material constitutivo presentaba porosidad elevada, semejante a la de los frescos de la Capilla Brancacci.

Consideraciones a tener en cuenta

Muchos son los diversos modos de empleo de las resinas que han sido referidos hasta ahora pero también son muchas las contradicciones que nos parece conveniente destacar.

De hecho consultando la literatura disponible hemos encontrado una serie de aplicaciones que muy frecuentemente se alejan de aquéllas que nosotros consideramos como conceptos comunes sobre el uso de esta técnica.

El primer paso para la aplicación de las resinas es la determinación de la naturaleza de los substratos a eliminar. Como ya hemos visto, existen dos grupos fundamentales de resinas, las catiónicas y las aniónicas, desarrollando cada uno de ellos actividades diversas.

Las resinas catiónicas se suelen utilizar para la eliminación de estratos de carbonatación, ya que los iones H+ de la resina se intercambian con el Ca++.

Sin embargo hay que tener presente que tanto un fresco como ciertos materiales lapídeos no son otra cosa que carbonato de calcio; por lo tanto la resina puede reaccionar también con el calcio constitutivo de la propia obra de arte. Este importante inconveniente debe ser tenido en consideración cuando se usa este tipo de resina.

En cuanto a las resinas aniónicas, hemos visto que normalmente son empleadas para la eliminación de los velos de sulfatación. Los iones OH- de la resina se intercambian con los grupos sulfato (SO4--).

Este tipo también se ha demostrado válido para la eliminación de sustancias proteicas (aplicadas generalmente durante antiguas restauraciones) sobre las superficies afrescadas. Esto se debe al hecho de que este tipo de resina es capaz de hinchar y reblandecer las proteínas.

La indicación de añadir carbonato de amonio a una resina aniónica para mejorar su acción cuando es usada para la remoción de estratos proteicos (Parrini et al., 1990) no nos resulta de fácil comprensión.

Otro punto inconveniente que nos parece oportuno evidenciar es la posible alteración de ciertos pigmentos sensibles al ambiente ácido o alcalino.

Esta posibilidad aparece también sostenida en el trabajo

ya citado de Massa et al. (1989), donde se afirma que "la ausencia de colores decorativos simplificaría los aspectos de sensibilidad química a los reactivos". Por este motivo conviene evitar, por ejemplo, el uso de resinas aniónicas para limpieza de superficies coloreadas con malaquita o azurita, pues se podría provocar el ennegrecimiento de las mismas debido a su alta sensibilidad a las sustancias alcalinas.

Análogamente, conviene evitar el uso de la resina catiónica sobre pigmentos sensibles al medio ácido.

Conclusiones

Las contradicciones explicadas hasta ahora han suscitado en nosotros una serie de dudas y por este motivo nos hemos animado a estudiar esta problemática con más profundidad.

Consideramos efectivamente que se trata de un método muy interesante desde el momento que permite realizar operaciones de limpieza y remoción de estratos de suciedad sin introducir sustancias extrañas en el material original.

Una serie de pruebas han sido iniciadas en el laboratorio in situ, intentando seguir un método sistemático para comprender mejor ciertos mecanismos de funcionamiento como la influencia de la cantidad de agua de absorción, la conveniencia de utilizar las resinas por contacto directo o de utilizarlas hasta la completa evaporación del agua (como algunos sugieren). En

cuanto a la elección del tipo de resina es nuestra intención investigar también sobre la conveniencia de su uso en forma mixta

y en combinación con diversos tipos de sustentantes que permitan una adecuada retención de la humedad dada la importancia

que atribuimos al medio acuoso en el proceso de intercambio iónico. Esta investigación se está desarrollando en los Laborato-

rios del ICCROM, bajo la supervisión y dirección de Ernesto Borrelli, Coordinador de los mismos.

NOTAS

1. En una segunda fase de restauración se emplearon resinas de intercambio iónico en forma hidrogeniónica y dos agentes quelantes: amonio tatrato y E.D.T.A. trisódico.
2. La matriz puede ser un fenoplasto o una resina metacrilica, pero en la mayor parte de los productos está constituida por poliestireno con enlaces entrecruzados, obtenido polimerizando el estireno en presencia de divinilbenzolo (Kunin, 1958).
3. Las resinas catiónicas contienen grupos ácidos, sulfónicos (resinas catiónicas fuertemente ácidas) o carboxílicos (resinas catiónicas débilmente ácidas); se emplean en restauración bajo forma de ácido libre o hidrogeniónica. Las aniónicas contienen grupos activos básicos, amónicos cuaternarios (resinas aniónicas fuertemente básicas) o amónicos (resinas aniónicas débilmente básicas). Se emplean también bajo forma de base libre u oxidrilica.
4. Como es sabido, cuanto mayor es el diámetro de las partículas menor es la superficie de contacto.
5. Por ejemplo una resina con una densidad aparente de 0,7 g/ml, significa que 700g de resina corresponden a un volumen de 1l.

BIBLIOGRAFÍA

- Giovagnoli A., Meucci C., Tabasso M., "Ion-exchange resins employed in the cleaning of stones and plasters: research of optimal employment conditions and control of their effects", Deterioramento e conservazione della pietra, Atti del 3° Congreso Internazionale, Venezia, 24/29 - ottobre- 1979.
- Kunin R., "Ion Exchange Resins", New York, Wiley, 1958.
- Maggiani A., Massa V., Pizzigoni G., "Degrado e conservazione dei sarcofagi del Camposanto di Pisa", Le pietre nell'Architettura: Struttura e Superfici, Bressanone 1991.
- Massa V., Pasetti A., Pizzigoni G., "La Pulitura desolfatante di superfici carbonatiche - Sviluppo di un procedimento innovativo", Scienza e Beni Culturali. Il Cantiere della Conoscenza, il Cantiere del Restauro. ATTI del Convegno di Studi, Bressanone, 27-30 giugno 1989.
- Medolago Albani L., "Decontaminazione e pulizia dei portali", Università Roma Sapienza. Puchain: nuove tecniche di restauro, Roma 29-10-85, Puchain S.r.l.
- Melucco Vaccaro A., Mura Sommella A., "Marco Aurelio, Storia di un monumento e del suo restauro", Riunione adriatica di Sicurtà 1989.
- Oddy, Vlad Borrelli, Meecks, Leoni, "Studio metallografico sui Cavalli di San Marco" - I Cavalli di San Marco, Venezia 1977.
- Parrini P., "Nouveaux traitements technologiques des fresques", Technologie Industrielle, Conservation Restauration du Patrimoine Culturel, Colloque AFTPV-SFIIIC, Nice, 19-22 septembre 1989.
- Parrini P., Pizzigoni G., "Non destructive methods for determination of surface alteration of stones", Vth International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, Lausanne, 25-27/9/1985.
- Parrini P., Pizzigoni G., "Pulitura con resine di scambio ionico: un nuovo vecchio metodo", La Cappella Brancacci-La scienza per Masaccio, Masolino e Filippino Lippi, Quaderni di restauro Olivetti, n°10, 1990.
- Pizzigoni G., Giovannoni S., Parrini P., "Pulitura degli affreschi della Cappella Brancacci", Scienza e Beni Culturali. Il Cantiere della Conoscenza, il Cantiere del Restauro. ATTI del Convegno di Studi, Bressanone, 27-30 giugno 1989.
- Tabasso M., "Sistema di pulitura con acqua trattata con resine scambiatrici di ioni HCO₃- (breveto Puchain). Valutazione dell'efficacia e dell'effetto solvente sul CaCO₃", Puchain: nuove tecniche di restauro, Roma 29-10-85, Puchain S.r.l.

RELACIÓN PIGMENTO-AGLUTINANTE



SOPORTES INERTES

