

La conservación de vidrieras históricas. Estudios preliminares sobre la aplicación de sistemas gelificados

Nieves Valentín, Fernando Cortés y Andrés Sánchez
Abril 1994

Introducción

Las vidrieras históricas forman parte de uno de los legados más frágiles y susceptibles de deterioro dentro del marco del patrimonio cultural.

Frente a los pequeños ventanales de las iglesias románicas, surgen en Francia, a finales del siglo XII, diseños constructivos en los que gruesos muros de piedra se transforman en extensos paneles de vidrio, ello permite crear un nuevo concepto de iluminación que responde a una nueva idea de espiritualidad y misticismo. En este sentido, la vidriera es algo más que un concepto estético o arquitectónico es la transformación de un mundo interior en luz.

A finales de la Edad Media la vidriera supuso un nuevo modelo de integración dentro de la concepción del arte. En contraste con la obra pictórica realizada en tabla y que se concibe como imágenes cromáticas plasmadas en un plano, la vidriera muestra una diferente dimensión espacial que conjuga el vidrio, el color, la transparencia y la luz. Por otra parte, se observa cómo los ensamblajes del vidrio consistentes en tiras de plomo pasan a formar parte del diseño de figuras y formas. Mientras que la pintura sobre tabla y la pintura mural se vienen contemplando como un arte estático, en el vitral, la transparencia del vidrio, la refracción de la luz, su orientación en relación al sol y los cambios climáticos permiten la apreciación de un arte en continuo cambio, un "arte cinético" según Caen (1994), que va a marcar las pautas de un nuevo estilo de decoración.

En el campo de la conservación de vitrales españoles puede considerarse que hasta el siglo XIX sólo se realizó una labor de mantenimiento básico de la vidriera (restitución de vidrios desaparecidos y de sus emplomados, fijación de armazones de hierro, etc.), todo ello debido a la necesidad de conservar su función de cerramiento. Asimismo, en algunos casos, los abombamientos de los paneles fueron corregidos para evitar el desplome de los mismos. La rotura y pérdida de los vidrios a lo largo de los siglos ha sido un frecuente y grave problema ya que ha provocado el desplazamiento de los vidrios que rodean los espacios abiertos, acentuando las deformaciones y tensiones mecánicas. Por otra parte, se producen diferencias de sobrecarga al introducirse el aire por los orificios.

En España, las restauraciones propiamente dichas se abordan a partir del siglo XIX. Muchas de estas labores fueron realizadas con criterios erróneos, lo cual ha dificultado la conservación e investigación actual. Existen vitrales que presentan vidrios situados en lugares que no corresponden al

lugar original. En este sentido, estudios exhaustivos de Nieto Alcaide (1974) señalan que muchos de los vidrios de las vidrieras de la Catedral de León que fueron repuestos se pintaron imitando el estilo de vidrios de épocas anteriores. De este modo, se reprodujo el color de los vidrios envejecidos por el paso del tiempo. Por consiguiente, en caso de abordarse actualmente tareas de limpieza, los vidrios más modernos tendrían un color más oscuro que los antiguos. Por ello, para identificar los vidrios y datarlos se hacen imprescindibles detallados estudios históricos y análisis científicos que involucran sofisticadas técnicas instrumentales.

A todo lo expuesto hay que añadir que durante los últimos cincuenta años un gran número de vitrales de catedrales europeas está sufriendo alteraciones irreversibles que incluyen fenómenos de corrosión de los elementos constructivos: vidrio, emplomado, armazones de hierro y piedra (Figura 1). En muchos casos, estas alteraciones se han acentuado debido a la contaminación ambiental, a las restauraciones incorrectas, y a un escaso mantenimiento o abandono incluso en aquellas vidrieras que ya fueron restauradas. No obstante, la aplicación de métodos analíticos para investigar el origen de las alteraciones de los vitrales nos está aportando actualmente nuevas interpretaciones para su conservación. En éste sentido, el efecto de la humedad y la polución atmosférica en la corrosión son actualmente algunos de los temas más estudiados. Sin embargo, otros aspectos tales como las alteraciones de origen biológico han sido escasamente exploradas. Con el fin de estudiar los mecanismos de biodeterioro y evaluar la eficacia de los tratamientos de conservación, se han incorporado tecnologías dirigidas al diagnóstico de los agentes biodegradantes y de los metabolitos capaces de producir alteraciones químicas del soporte, en ocasiones interpretadas como deterioros de origen abiótico.

El desarrollo de la biología aplicada a la conservación, está permitiendo un mayor conocimiento de estos mecanismos de degradación y supone un avance en el diseño de modelos de trabajo dirigidos a la preservación de las vidrieras desde un punto de vista más integral.

Agentes implicados en las alteraciones del material vítreo. El biodeterioro

La bibliografía relacionada con la problemática de la vidriera muestra que, en general, el deterioro de estos materiales se ha venido analizando desde aspectos parciales (Newton y Davison, 1989). Son pocos los trabajos interdisciplinares que correlacionan los factores que inciden en las degradaciones y que determinan las intervenciones de carácter restaurador.

Aún considerando que el vidrio es un material relativamente estable, hay que tener en cuenta que es susceptible de sufrir graves alteraciones debido a la interacción de sus componentes con el medio ambiente. Por consiguiente, para evaluar su estado de conservación hay que analizar las causas de carácter extrínseco e intrínseco que actúan de una forma combinada y cuyos efectos podrían resumirse en la Figura 2.

Las alteraciones de carácter biológico afectan a los tres materiales básicos relacionados con el vitral: el vidrio, el metal y la piedra. En todos ellos los mecanismos de degradación son bastante similares.

El deterioro del vitral por acción de los agentes biológicos depende de las características físico-químicas del material vitreo, de la pintura, de la contaminación ambiental y especialmente de la humedad como factor desencadenante del desarrollo de organismos bióticos (Figura 3). La humedad puede provenir del agua de lluvia, del agua de condensación o del agua de escorrentía. La más peligrosa es el agua de condensación (Newton, 1987; Newton y Fuch, 1988; Fernández Navarro, 1991). Las gotas o microgotas de agua de condensación contribuyen a la formación del hidróxido potásico e hidróxido sódico, principales responsables de la corrosión en el vidrio. Por otra parte, el agua de condensación (junto con partículas sólidas contaminantes) es retenida en las rugosidades, grietas o picaduras del vidrio, activando el desarrollo de microorganismos que a su vez producen ácidos orgánicos e inorgánicos que incrementan el proceso de corrosión.

Tal como muestra la Figura 4, los líquenes, algas, bacterias y hongos ejercen un deterioro físico-químico en los soportes que se traduce en la formación de grietas, y en la producción de metabolitos que inducen fenómenos de corrosión y pérdida de transparencia del vidrio.

El biodeterioro afecta de forma distinta a la cara interna y a la externa del vitral. La cara externa suele estar más alterada que la cara interna. No obstante, dependiendo de las condiciones ambientales en las que se encuentra el interior del edificio (ventilación escasa, alta humedad relativa del aire, filtraciones de los muros, condensaciones, etc), pueden surgir graves deterioros en la cara interna, que se manifiestan en picaduras u oquedades producidas por el agua de condensación, por microorganismos, y por la acción de los contaminantes químicos ambientales. Según Caneva *y col.*, 1991, las picaduras de origen biológico se caracterizan por presentar una zona central oscura y círculos concéntricos más claros extendidos hacia la periferia. Sería un proceso similar al “foxing” que se presenta en materiales celulósicos (documentos gráficos en papel, material fotográfico, cartón y cartulinas, etc.). Las picaduras pueden alcanzar tamaños hasta de varios mm. de diámetro e interiormente suelen estar llenas de sales e hidróxidos (Figura 5) y pueden albergar bacterias, partículas de polvo y otros contaminantes sólidos. Las bacterias, hongos, algas y líquenes están directamente implicados en el deterioro del vidrio debido a la excreción de ácidos inorgánicos (sulfúrico, nítrico) y orgánicos (oxálico, cítrico, fumárico, láctico, glucónico, etc.). Estos productos contribuyen a la formación de costras de sulfatos, nitratos y oxalatos de calcio, magnesio principalmente (Muro *y col.*, 1992; Koestler *y col.*, 1987).

El biodeterioro es un fenómeno destructivo que puede acentuarse en el vidrio pintado, especialmente cuando existen aglutinantes, determinados pigmentos y la presencia de materia orgánica

que favorece el desarrollo de especies bióticas que crecen estimuladas por los fenómenos de condensación.

Tratamientos de limpieza y control de microorganismos. Aplicación de sistemas gelificados en materiales vítreos. Casos prácticos.

Dentro de los tratamientos de limpieza que se vienen aplicando a los materiales vítreos se incluyen: a) tratamientos mecánicos (cepillos, aire a presión, bisturí...), b) métodos acuosos y c) métodos químicos que incorporan sustancias quelantes tales como detergentes y sales de amonio. No obstante, estos métodos son en ocasiones agresivos para el soporte, tóxicos y dejan residuos capaces de alterar los soportes vítreos, especialmente cuando hay presencia de capa pictórica.

En trabajos recientes, Wolbers (1988) ha propuesto diferentes sistemas de limpieza a partir de jabones de resina, tensoactivos no iónicos y/o enzimas, que utiliza para eliminar zonas de barnices muy envejecidos sin alterar las capas de pintura. Estos sistemas se incluyen en medios gelificados con hidroxipropil metil celulosa, con el propósito de disminuir la difusión de los agentes de limpieza sobre las superficies a tratar y de este modo evitar que atraviesen y deterioren el material pictórico.

Por otra parte, Burnstock y Learner (1992) han realizado investigaciones pormenorizadas acerca de los componentes de los sistemas de limpieza propuestos por Wolbers. Asimismo, explican los resultados obtenidos con los ácidos antraceno 9 carboxílico y 9 fluorerona 4 carboxílico empleados como jabones, en este caso, también gelificados con hidroxipropil metil celulosa al 2%, donde logran rebajar gradualmente las capas de barniz de mastic artificialmente envejecido. También Bellucci *y col.* (1982) han propuesto el uso de una emulsión estable de cera y agua que retiene ciertos reactivos a un pH ligeramente básico. Este tratamiento ha sido también empleado para la limpieza de superficies con barnices deteriorados y con suciedad.

En cualquier caso, hay algunos aspectos en común que se persiguen con estos sistemas gelificados o emulsificados, en primer lugar evitar la expansión horizontal, la alta evaporación o la penetración incontrolada de los productos utilizados para la limpieza y, de esta forma, lograr un máximo de eficacia en el proceso de eliminación de los barnices no deseados, lográndolo capa a capa y sin alterar los estratos de pintura.

Considerando que la mayor parte de los procesos de restauración pueden afectar a las finísimas capas de pintura de las vidrieras y que en muchos casos varios de esos procesos pueden realizarse en una sola operación, hemos investigado la eficacia de tratamientos de limpieza y desinfección dirigidos a la eliminación de microorganismos y restos orgánicos. Para ello, hemos utilizando diferentes tipos de geles a los que se les había incorporado enzimas y germicidas de amplio espectro. De este modo, hemos

analizado diferentes tipos de geles entre los que se incluyen agarosa utilizada en biología molecular para la determinación de ADN y ARN celular. Asimismo, se ha analizado el comportamiento de otros geles elaborados con metil celulosa, e hidroxí propil metil celulosa.

El objetivo fundamental de este trabajo consistió en la desinfección de un soporte mediante la aplicación de un gel como vehículo de un germicida para desinfección de un soporte, minimizando el riesgo de toxicidad y la difusión de los productos en las capas de pintura sobre vidrio, siendo de gran interés el análisis del aporte de residuos al material histórico.

En estos trabajos se controlaron los parámetros: a) concentración mínima letal del germicida empleado, b) concentración del gel de acuerdo a su porosidad y c) residuos en el soporte tratado.

Preparación de las muestras y método de aplicación del gel

Diferentes grupos de vidrios de 1,5 x 0,2 x 5 cm., a los que se les había practicado artificialmente surcos y oquedades, fueron infectados con 1 ml. de una suspensión bacteriana de *Bacillus* sp, y expuestos a 90% de HR durante 6 semanas. A continuación se prepararon concentraciones crecientes de tres tipos de geles: agarosa, metilcelulosa e hidroxipropilmetilcelulosa (0,5, 1, 1,5, 2, 2,5%). A cada gel se le añadió 0,1% de lisozima y 0,2% de formaldehído respectivamente. Aunque el formaldehído es un producto agresivo para los materiales históricos, fue utilizado con el fin de poder detectar fácilmente residuos del sistema gel-germicida en los materiales.

La agarosa es un polisacárido natural que se obtiene principalmente de las algas marinas. A partir de una concentración superior al 0,2% puede formar geles fáciles de manipular. La agarosa no polimeriza al gelificar, sino que sólo sufre un cambio de estado. Los geles de agarosa ejercen un efecto de tamiz en los que el tamaño de la malla varía en función de la concentración. De este modo, dentro del sistema agarosa-germicida, existe una correlación entre la porosidad (concentración del gel) y el tamaño de las moléculas del germicida. Las moléculas de gran tamaño son retenidas por las fibras del gel, por ello, es conveniente utilizar bajas concentraciones de agarosa (0,5-1%) para favorecer el filtrado del producto incorporado.

La agarosa aplicada en capas delgadas tiene la ventaja de deshidratarse en un periodo de 3-4 días, al término de los cuales, se convierte en una película rígida que se desprende fácilmente del soporte, reduciéndose el riesgo de posibles alteraciones del material.

Para preparar el gel se disuelve la agarosa en agua y se calienta hasta alcanzar 80°C, posteriormente debe enfriarse hasta 35-40°C. A esta temperatura se le incorpora el germicida y se aplica sobre el vidrio cuando la temperatura desciende por debajo de 35°C, en que comienza a gelificar.

La hidroxipropil metilcelulosa y la metilcelulosa (utilizadas por Wolbers, 1988), incorporadas como espesantes en diferentes sistemas para eliminar barnices envejecidos, pueden ser disueltas en agua y aplicadas a temperatura ambiente. Estos productos adquieren una densidad menor que la agarosa a la misma concentración.

En los tratamientos de desinfección, y con objeto de minimizar posibles alteraciones del soporte, se depositó un papel japonés sobre el vidrio infectado; a continuación se aplicó el sistema gel-germicida sobre el papel por medio de un pincel. El tiempo de tratamiento fue de 48 horas. Transcurrido este tiempo se retiró el papel con el gel y se analizó la eficacia del sistema.

Análisis de las muestras tratadas

Para evaluar la eficacia del sistema gel-germicida sobre el material infectado, cada muestra de material vítreo se trató con una solución al 0.9% de NaCl, con el fin de obtener una suspensión de las bacterias tratadas. Posteriormente, según los métodos de microbiología clásica, se procedió al sembrado de las suspensiones de células en diferentes medios de cultivo adecuados a las bacterias estudiadas. Después de un periodo de incubación de 15 días a 28°C se realizó el recuento de las bacterias desarrolladas en los cultivos analizados. Los resultados obtenidos se expresan en la Figura 6. En estos ensayos los microorganismos han servido como bioindicadores para mostrar la filtración del producto incorporado al gel y consecuentemente la eficacia del sistema gel-germicida.

Según los datos evaluados, no se observó desarrollo bacteriano en aquellas muestras de vidrio que fueron tratadas con lisozima o con formaldehído por medio de geles de agarosa de concentraciones inferiores al 1,5%.

Tanto en el caso de vidrios tratados con geles de metilcelulosa como con hidroxipropil metilcelulosa (HPMC), fue necesaria una concentración inferior al 2% para que el bactericida eliminara el 100% de los microorganismos inoculados (Figura 6). En este caso, el germicida no actúa por filtrado sino por contacto de la capa de gel con la superficie.

En todos los casos estudiados se observó un aporte de residuos del gel al soporte fácilmente detectable por microscopía óptica. A menor concentración del gel se detectó un aporte mayor de residuos al soporte y, consecuentemente, mayor eficacia del bactericida.

Desde un punto de vista comparativo, se puede indicar que hubo una mayor filtración de los agentes germicidas a través del gel cuando se utilizó agarosa, lo que provocó una mayor difusión del producto que se manifestó en una desinfección completa. El resultado fue similar al obtenido en tratamientos que incluían germicidas en medios acuosos (sin incorporarlos a un medio gelificado).

Análisis comparativos están siendo realizados para cuantificar el aporte de residuos (del gel y/o germicida) en cada tipo de tratamiento.

Resultados preliminares indican que los residuos de los geles sobre la superficie del vidrio fueron patentes, aún cuando se interpuso entre ellos y el soporte un papel japonés. En el caso de emplear hidroxipropil metil celulosa al 2%, se redujo la presencia de estos residuos, pero la desinfección no fue completa a las condiciones de tratamiento descritas.

La aplicación de geles para limpieza tuvo un resultado satisfactorio en el caso de vidrios decorados con láminas de oro colocadas sobre un adhesivo (técnica al mixtión), las cuales presentaban una falta de adhesión al soporte muy importante. Al mismo tiempo, toda la superficie se encontraba cubierta por una gruesa capa de suciedad que tapaba tanto el oro como el vidrio.

Antes de proceder a la limpieza se fijó la capa de metal con una mezcla de Paraloid B72 en tolueno al 2%, y una vez que se secó el consolidante, se procedió a retirar el residuo que quedaba sobre la lámina metálica y el vidrio. Para ello se preparó un gel que contenía tolueno, agua (50:50) y 0,5 de Tritón x-100, gelificados con hidroxipropil metil celulosa al 2%. Se observó que los residuos de Paraloid B72 se separaban con facilidad de la superficie, sin perjudicar la adhesión adquirida por la lámina de oro. No obstante, en algunas zonas fue difícil eliminar algunos focos de residuos del gel que quedaron depositados sobre la pieza (Figura 7).

Actualmente los tratamientos de limpieza y desinfección de los vidrios pintados o particularmente decorados, son un problema de difícil solución en el campo de la restauración de los bienes culturales. La naturaleza frágil del soporte y las finas capas de pintura, requieren de la investigación de métodos no agresivos y de acción superficial que protejan la estructura de manera integral.

De acuerdo a lo anteriormente expuesto puede indicarse que los tratamientos de limpieza o desinfección de vidrios por medio de geles no son recomendables en el caso de materiales que sufran procesos de desvitrificación, picaduras o grietas (tal como muestra la Figura 5), en los cuales se podrían acumular residuos del gel. No obstante, los sistemas de limpieza gel-enzima (lipasa, proteasa, etc...) o de desinfección gel-bactericida pueden ser útiles para tratamientos de vidrios sin alteraciones estructurales (Figura 8) o para soportes con capa pictórica que no puedan ser tratados con disolventes acuosos como es el caso del vidrio mostrado en la Figura 7. Asimismo, estos geles pueden ser aplicados con buenos resultados en el tratamiento de superficies pétreas poco porosas, tales como mármoles y alabastros. En estos casos la aplicación de torundas humedecidas en agua desionizada y un posterior secado del soporte reduce drásticamente la presencia de residuos en los materiales.

Finalmente, podemos concluir que los tratamientos por medio de geles podrían ser una alternativa adecuada a los tradicionales métodos de limpieza y desinfección que han venido utilizando productos tóxicos y peligrosos para el soporte. No obstante, debe tenerse en cuenta que en un caso tan delicado y complejo como es el vitral, es necesario analizar y estudiar de forma exhaustiva y particularizada las diferentes alteraciones. Asimismo, es preciso documentar cada tratamiento que se utilice para poder realizar un seguimiento y controlar su eficacia con el paso del tiempo. Cualquier producto químico empleado en la restauración del vidrio debe ser reversible, asimismo, debe ser aplicado en base a una correcta experimentación previa, con la mayor precaución y en la menor medida posible.

Es importante destacar que una mayor atención hacia los métodos de conservación preventiva del edificio, dirigida a evitar fenómenos de condensación, y una mejora en el mantenimiento de los vitrales garantizan una mayor durabilidad de este importante Patrimonio Cultural.

Agradecimientos

Expresamos nuestro agradecimiento a D. Fernando Suárez (I.C.R.B.C.) por su colaboración en el montaje y ejecución de los trabajos fotográficos. Asimismo, agradecemos a D. Carlos Muñoz de Pablos su colaboración en la aportación de muestras de vidrio histórico para esta investigación.

Bibliografía

- Belucci, R.; Buzzegoli, E., et al.: "Impiego di emulsioni quali supportanti di solventi in operazioni di pulitura dei dipinti". *Metodo e Scienza Operatività e Ricerca nel Restauro*. Florencia, Sansoni Editore Nuova S.p.A. 261-264. (1982).
- Burnstock, A.; Learner, T.: "Changes in the surface characteristics of artificially aged mastic varnishes after cleaning using alkaline reagents." *Studies in Conservation* **37**: 165-184. (1992).
- Caen, J.: "La conservación de vidrieras: recientes avances en Flandes (Bélgica) desde la creación del Departamento de Conservación en la Real Academia de Bellas Artes en 1988". Seminario sobre Conservación de Vidrieras Históricas Universidad Internacional Menéndez y Pelayo de Santander. 4-8 julio 1994. Santander.
- Caneva, G.; Nugari, M.: "Biology in the Conservation of Works of Art". ICCROM. Roma. pp. 103-106 (1991).
- Fernández Navarro, J.M.: "El vidrio". Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Centro Nacional del Vidrio. Madrid. pp. 590-598 (1991).

- Koestler, R.J.; Santoro, E.D. et al.: "Preliminary scanning electron microscopy study of microbiologically induced deterioration of high alkali low-lime glass". *Biodeterioration Research*. Nueva York, Plenum Publishing Corporation. 295-307 (1987).
- Muro, C. y col.: "Chemical evaluation of the stone biodeterioration mechanisms". 3rd International Conference on Non-Destructive Testing, Microanalytical Methods and Environment Evaluation for Study and Conservation of Works of Art., Viterbo. Italia. (1992).
- Newton, R. G.: "Caring for Stained Glass". EASA. Londres. pp. 6-24 (1987).
- Newton, R. G.; Davison, S.: "Conservation of glass". Butterworths (1989).
- Newton, R. G.; Fuchs, D.: "Chemical composition and weathering of some medieval glasses from York Minster". *Glass Tech.* **29**: 6-15 (1988).
- Nieto Alcaide, V.: "La vidriera y su evolución". Ed. La Muralla. (1974).
- Wolbers, R. C.: "Aspects of the examination and cleaning of two portraits by Richard and William Jennys". 16th Annual Meeting of the American Institute for Conservation. Nueva Orleans. (1988).

Figuras

- Figura 1. Corrosión del material vitreo. Vidrieras de la Catedral de León. A) Zona interior del vitral. B) Zona exterior del vitral.
- Figura 2. Agentes implicados en el deterioro del vitral
- Figura 3. Alteraciones en el vitral debidas al efecto de la humedad
- Figura 4. Agentes biológicos responsables de las alteraciones del material vitreo
- Figura 5. Alteraciones en vidrio correspondientes a la vidriera de la Catedral de Valpuesta de Burgos. A) Picaduras en vidrio con amarillo de plata. B) Picaduras con depósitos de hidróxido sódico e hidroxido potásico. C) Vidrio sometido a un tratamiento de limpieza con torunda humedecida en agua destilada y posterior secado.
- Figura 6. Desarrollo microbiológico en muestras de vidrio tratadas con diferentes sistemas de geles (agarosa e hidroxi-propil-methyl celulosa)-germicidas (lisozyrna y formaldehido).
- Figura 7. Aplicación del sistema gel-detergente para limpieza de vidrio con decoración en oro. 1) Vidrio antes del tratamiento de limpieza. 2) Vidrio con limpieza parcial.
- Figura 8. Eficacia del tratamiento de limpieza utilizando gel-enzima en vidrio del s.XIX.: 1/Vidrio antes de la limpieza.. 2/ Vidrio tratado: A) zona tratada con agua, B) zona tratada con gel, C) área tratada con gel-lipasa.

Artículo publicado en "Conservación de vidrieras históricas". Actas del Congreso Internacional celebrado en la U.I.M.P. de Santander (España) el 4-8 de Julio de 1994, pp. 5-15, Paul Getty Institute.