

Sistema emulsionado sin tensioactivos como alternativa al uso de un solvent gel

Paula Pérez Benito*

José Luis Regidor Ros 

Pilar Roig Picazo 

*Institut Universitari de Restauració del Patrimoni (IRP), Universitat Politècnica de València, Camí de Vera, s/n,
46022 Valencia, España*

**paupebe@bbaa.upv.es*

Resumen

Los geles son sistemas dispersos, con alta viscosidad, compuestos por una fase continua líquida y una fase dispersa sólida. El uso de geles en restauración de Bienes Culturales presenta dos claras ventajas: por una parte, el control del proceso de limpieza, ya que disminuye la difusión capilar y la evaporación del disolvente; por otra, una reducción de la toxicidad. El uso de *solvent gels* tuvo gran impacto en conservación, pero originó el problema de su eliminación de la red porosa del material sobre el que se aplica, además del uso de disolventes líquidos para su neutralización y aclarado. Por otro lado, son geles iónicos, razón por la cual no deberían emplearse en superficies que retengan humedad. En esta investigación se analiza el uso de un sistema emulsionado sin tensioactivos como alternativa a un *solvent gel* para eliminar los repintes que cubren las pinturas murales de la iglesia de los Santos Juanes en la ciudad de Valencia.

Palabras clave

Emulsión sin tensioactivos
Limpieza
Pintura mural
Solvent gel
Goma xantana

Sistema emulsionado sem tensioactivos como alternativa ao uso de um gel de solvente

Resumo

Os geles são sistemas, com elevada viscosidade, constituídos por uma fase líquida contínua e uma fase sólida dispersa. O uso de geles na conservação de Bens Culturais apresenta duas claras vantagens: por um lado, o controlo do processo de limpeza, uma vez que diminui a difusão capilar e a evaporação do solvente; por outro, a redução da toxicidade. O uso de geles de solventes teve grande impacto em conservação, mas originou o problema da sua eliminação da rede porosa do material em que se aplica, além do uso de solventes líquidos para a sua neutralização e limpeza. Por outro lado, são geles iónicos, pelo que não deveriam ser utilizados em superfícies higroscópicas. Neste estudo analisa-se o uso de um sistema emulsionado sem tensioactivos como alternativa a um gel de solvente para remover os repintes que cobrem as pinturas murais da igreja de Santos Juanes, em Valência.

Palavras-chave

Emulsão sem tensioactivos
Limpeza
Pintura mural
Gel de solvente
Goma xantana

ISSN 2182-9942



Emulsion system without surfactant as an alternative to the use of a solvent gel

Abstract

Gels are high viscosity dispersive systems formed of a liquid continuous phase and solid dispersed phase. Two main advantages appear with the use of gels for the conservation of the Cultural Heritage. Firstly, cleaning control due to the reduction in penetration and capillarity diffusion and also the evaporation solvent. The other advantage is toxicity reduction. The use of solvent gels had great impact on conservation, but caused the problem of its elimination from the porous network of the material in which they are applied and also the use of solvents for their neutralization and clearance. Moreover, these gels are ionic so they should not be used on surfaces that retain moisture. This study analyses the use of an emulsion system without surfactants as an alternative to solvent gels for cleaning the overpainting layers of the mural paintings of Santos Juanes church, in Valencia.

Keywords

Emulsion without surfactant
Cleaning
Mural paintings
Solvent gel
Xanthan gum

Introducción

La Real Parroquia de los Santos Juanes, conocida también como Iglesia de San Juan del Mercado de Valencia, emerge como consecuencia de la recristianización de los templos árabes de la ciudad tras la reconquista del rey Jaume I (1238), reconvirtiéndose en Parroquia la anterior Mezquita de la Boatella [1].

Dos graves incendios, uno en el siglo XIV y otro en el siglo XVI, ocasionaron graves daños que provocaron, ya con estilo gótico, su reedificación casi por completo. Pero será entre 1693 y 1702, cuando se produce la gran reforma barroca que le confiere la imagen actual. Para ello, se construyó una bóveda de cañón separada de la estructura gótica, “con sección sensiblemente parabólica, con definición de lunetos en su encuentro con los primitivos ventanales góticos” [2]. El pintor de Cámara Acisclo Antonio Palomino de Castro y Velasco fue el encargado de la ejecución de las pinturas murales al fresco de la bóveda de la nave central entre los años 1699 y 1701.

La Iglesia de los Santos Juanes sufre en 1936 otro gran incendio que dañó gravemente las pinturas murales de Palomino. Entre 1958 y 1963, dos tercios de la pintura mural fueron restaurados haciendo uso de la técnica de arranque a strappo, que consiste en arrancar del muro solo la película pictórica. Para ello, fueron encoladas con cola orgánica las telas de arranque y se fragmentó la pintura. Dichos arranques, fueron trasladados al taller de los hermanos Gudiol en Barcelona para su posterior restauración. Los procesos que abordaron fueron labores de limpieza, reintegración cromática y traslado a un nuevo soporte rígido, que consistió en la adhesión de la película pictórica a tableros de madera contrachapada mediante el uso de cola de contacto. Asimismo, desprotegieron la pintura con grandes cantidades de agua caliente y estucaron los faltantes con carbonato cálcico y cola orgánica. Los retoques cromáticos que efectuaron

invaden el original y presentan un brillo muy distinto al de la superficie al fresco original [1, 2].

De vuelta en Valencia, reubicaron las piezas en su emplazamiento original, clavando los paneles a unos tacos de madera insertados en la propia bóveda. A pesar de la forma plana de los paneles, intentaron acoplarlos de forma curva rellenando las uniones con estucos de cera. Ciertas áreas de pintura, como las del presbiterio, desaparecieron durante este proceso, encontrándose aún en la actualidad, en paradero desconocido [1, 2].

En 2004 comenzaron las labores de restauración de la sección no arrancada en la restauración de los años 60 (quinto y sexto luneto) por parte del equipo del Instituto de Restauración del Patrimonio de la Universitat Politècnica de València (IRP-UPV). En 2009, en una ampliación posterior del proyecto, fueron tratados seis paneles adyacentes en la zona de frontera. Uno de los procesos de limpieza llevados a cabo en estos paneles fue la eliminación de los repintes oleo-resinosos con el empleo de un solvent gel [3]. La restauración de los otros dos tercios de la pintura que fue recolocada en paneles, sigue aguardando a la espera de obtener financiación para abordar su ejecución.

La finalidad de esta investigación es la búsqueda de sistemas de limpieza de reducida toxicidad y que no dejen residuos tras su uso. Por consiguiente, se ha buscado una alternativa eficaz al uso del solvent gel citado anteriormente [3]. Los solvent gels fueron diseñados para limpiar pinturas de caballete, donde ofrecen resultados óptimos al tratar eficazmente muchas de las patologías que estas obras presentan. El problema surge al emplear estos geles en materiales porosos que contengan humedad, como es el caso concreto de las pinturas murales. Puesto que al entrar el gel en contacto con la superficie húmeda, éste puede sufrir una rotura de sus enlaces y disgregarse, dejando libre los materiales constituyentes que quedarán en la red porosa como residuo [1]. Si bien es cierto que

estas pinturas han perdido parte de ese carácter mural al ser arrancadas del muro y recolocadas en un nuevo soporte, el riesgo en la posible permanencia de residuos sigue siendo elevado.

Los sistemas sin tensioactivos son herramientas muy útiles y tremendamente versátiles, presentando una doble tecnología como agentes de limpieza, puesto que pueden albergar en su interior soluciones acuosas y disolventes orgánicos. El rango de acción es mayor y, por tanto, no es necesario utilizar disolventes tan tóxicos. Las sustancias a eliminar normalmente han sufrido un envejecimiento y, debido a éste, se vuelven algo más polares, de modo que las soluciones acuosas pasan a ser grandes aliados. Al mantener el agua controlada en el interior del gel particulado o de la emulsión sin tensioactivos se preservan las superficies sensibles a la misma.

Metodología y experimentación

En este estudio se muestra la eficacia de una emulsión sin tensioactivos para la eliminación tanto de los repintes que ocultan la gran cantidad de pintura original, como del barniz que impregna y da brillo a ciertas zonas de la superficie de los paneles de la bóveda de los Santos Juanes de Valencia.

Materiales

En la elaboración de la emulsión sin tensioactivos el Vanzan NF-C (CTS) se empleó como agente espesante al 2 % en agua destilada, mezclado en una proporción 2:1 con una solución acuosa tamponada a pH igual 8 (constituida por 0,5 % de ácido cítrico y 0,5% de ácido bórico ajustado a pH igual 8 con hidróxido de sodio) . Como disolventes se añadió alcohol bencílico (10 % w/w), limonene (10 % w/w) y acetona (10 % w/w).

La ciclometicona D5 se empleó saturando la superficie para rellenar los poros de la misma e impedir la penetración de la emulsión en la red porosa. Además fue utilizada como último aclarado tras la retirada del agente de limpieza.

Procedimiento experimental

En primer lugar, la pintura fue caracterizada químicamente mediante espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR). Se obtuvieron muestras tanto de los repintes como del barniz hallados sobre la superficie original. Las muestras se han extraído de la parte inferior del panel número 32 (Figura 1). Dicho panel fue elegido porque presentaba multitud de capas añadidas que pueden observarse claramente al ser iluminado con



Figura 1. Detalle del panel número 32 donde se realizaron las pruebas de limpieza con la emulsión sin tensioactivos. Rodeadas por formas de color azul se localizan las zonas donde se han realizado las pruebas.



Figura 2. Detalle del rostro del personaje iluminado mediante radiación UV. En rojo se señala el área precisa donde se aprecia la superposición de las tres capas y puede apreciarse, la sustancia que produce la fluorescencia amarillo-verdosa y por encima la que produce una fluorescencia más anaranjada.

radiación UV (Figura 2). Por consiguiente, este hecho permitía realizar una mayor cantidad de pruebas y caracterizar de una forma más completa la obra.

Las pruebas expuestas en este estudio corresponden con las que afectan en mayor medida al personaje principal que ocupa el panel, de modo que se muestran los resultados de las muestras M1A y M1D (muestras del repinte del rostro antes y después de las pruebas de limpieza), M4A y M4D (muestras del barniz antes y de después de las pruebas de limpieza).

El equipo empleado para llevar a cabo los análisis mediante espectroscopia FTIR, fue el espectrómetro Vertex 70, Bruker Optics, que presenta un sistema de reflexión total atenuada (ATR) y un detector FR-DTGS (sulfato de triglicina deuterada) con recubrimiento para estabilizar la temperatura. El número de barridos acumulados fue de 32 y la resolución de 4 cm^{-1} [4].

Al someter la superficie a la acción de la radiación ultravioleta, ésta responde mostrando varios colores claramente diferenciados:

- Fluorescencia amarilla-verdosa: corresponde con las zonas en las que hay presencia de estucos de cera de abejas. Esta sustancia está presente en la mejilla derecha del rostro del personaje, por debajo de un tono anaranjado y por encima del tono azulado. El informe analítico indica que el producto con

fluorescencia amarillo-verdosa es un compuesto lipídico de tipo ceroso; en concreto se trataría de cera de abejas (Tabla 1, Figura 2).

- Fluorescencia anaranjada: se encuentra en el repinte de la mejilla derecha del personaje principal. Presenta una forma ovalada definida y se halla por encima del estuco de cera que rellena la laguna o faltante. Corresponde con un repinte que intenta imitar el color tonal de la piel del rostro. Esta sustancia ha sido analizada como parte de la muestra M1A (Tabla 1, Figura 2).
- Fluorescencia azulada-blanquecina: coincide con las zonas de aplicación de un barniz de resina terpénica,

Tabla 1

Componentes mayoritarios y minoritarios presentes en las muestras M1A y M1D

Muestra	Componentes mayoritarios	Componentes minoritarios
M1A	Lípidos (cera), yeso/litopón, tierras, resina terpénica	Calcita, oxalatos y jabones metálicos (carboxilatos)
M1D	Calcitas, tierras	Lípidos (cera), yeso, oxalatos de calcio

Tabla 2

Componentes mayoritarios y minoritarios presentes en las muestras M4A y M4D

Muestra	Componentes mayoritarios	Componentes minoritarios
M4A	Resina terpénica	Calcita, silicatos/tierras, yeso
M4D	Calcita, tierras	Sustancia lipídica/resina, yeso, oxalatos de calcio

que podría corresponder con un barniz de resina damar (muestra M4A). Esta sustancia fue aplicada en gran parte del panel, concretamente cubriendo las tonalidades oscuras (Tabla 2, Figura 2).

La metodología seguida en todas las pruebas realizadas en los paneles *in situ* de la iglesia de los Santos Juanes de Valencia seguía el protocolo de actuación elaborado tras las pruebas realizadas en las probetas y en los restos de los paneles ya tratados en la última restauración (la pintura original que contenían estos paneles se encuentra recolocada en la bóveda). El procedimiento metodológico

empleado consistió en aplicar la ciclometicona D5 para rellenar los poros de la superficie e impedir, de ese modo, la penetración de los sistemas de limpieza en el interior de los mismos y evitar así el posible depósito del material disuelto. Tras impregnar la superficie con D5, se deja actuar unos minutos para que pueda establecerse en la red porosa. Posteriormente, se aplica a pincel la emulsión, que se trabaja sobre la superficie. Esta acción mecánica sirve para abrir las bolsas de la goma xantana y permitir la incorporación de la sustancia a eliminar en el interior del sistema. Es importante señalar que cuando la emulsión queda saturada hay que retirar y volver a coger nueva, consiguiendo así una limpieza efectiva.

En las fotografías (Figuras 3 y 4), realizadas tras el testado del sistema, puede apreciarse la efectividad de la mezcla en la retirada del estrato del repinte que produce fluorescencia de color anaranjado y, además, el sistema también es efectivo en la retirada del barniz que fluoresce de color azulado. Por tanto, el éxito de este agente de limpieza en este caso resultó doble, puesto que puede ser empleado para retirar dos tipos de sustancias de esta superficie pictórica.

Probada la eficacia de la emulsión en la eliminación de los repintes y del barniz en las pruebas realizadas en



Figura 3. Detalle del rostro después de la primera prueba de limpieza. En rojo se señala la zona tratada (fotografía tomada el 19/07/2018).

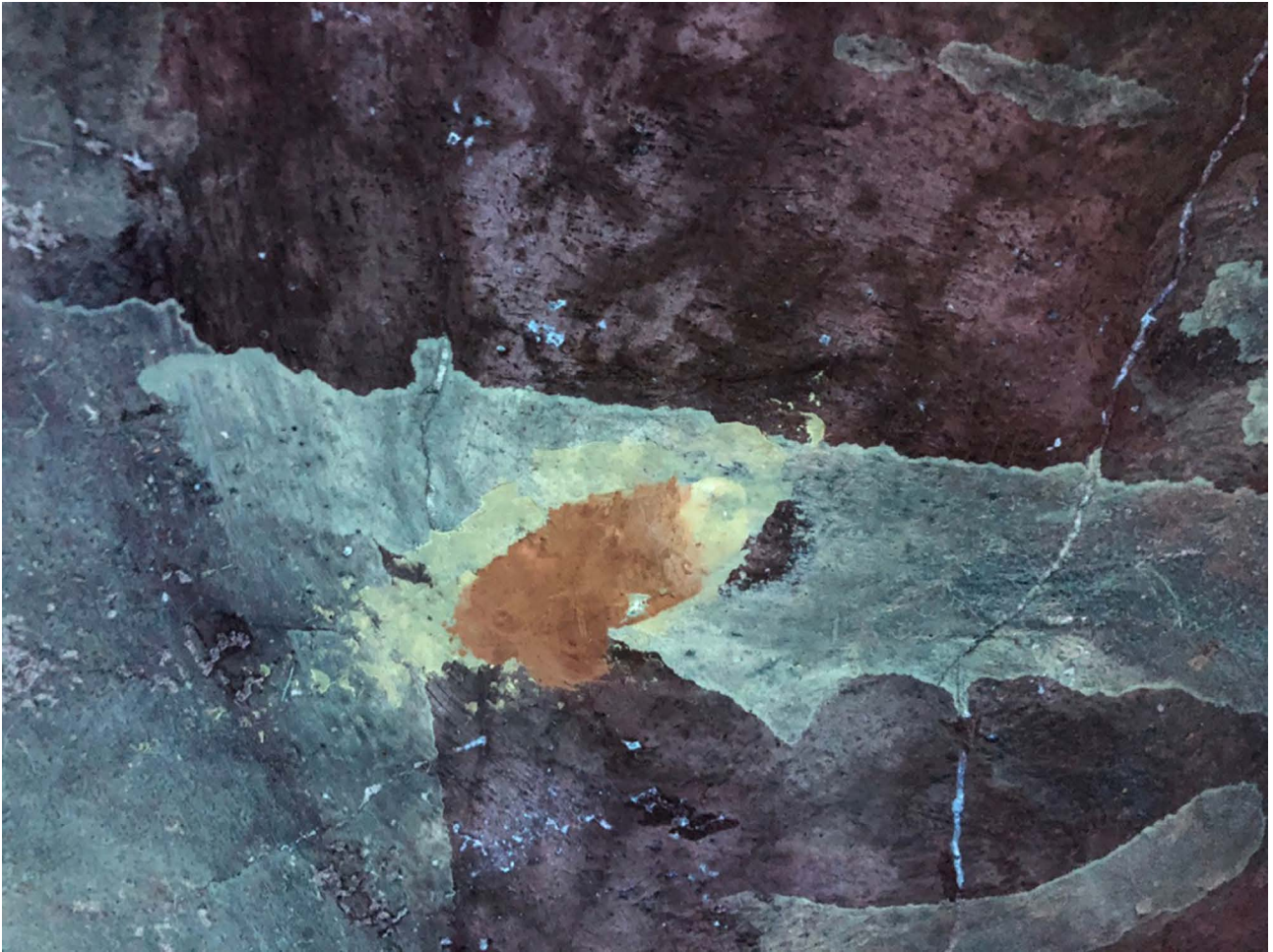


Figura 4. Detalle del rostro después de la prueba de limpieza con iluminación UV (fotografía tomada el 19/07/2018).

la mejilla del personaje principal, se decidió acometer una prueba más amplia en una zona con la presencia de dicho barniz. En el área superior de la mano del personaje se realizó una prueba con dicho sistema, siguiendo la metodología establecida con anterioridad. Los resultados son evidentes al observar la obra con radiación UV (Figura 5), que confirma visualmente la retirada del estrato.

Resultados y discusión

Las muestras M1A y M1D corresponden con el repinte y el estuco de cera situado en el rostro del personaje principal. La emulsión empleada, visualmente redujo significativamente tanto el repinte como el barniz de la zona. Este hecho se ve reflejado gráficamente, donde el espectro infrarrojo (espectro azul) y las bandas obtenidas reflejan que la presencia de estas sustancias se ha visto reducida drásticamente (Figura 6).

La caracterización química tras la limpieza revela que la fase mineral predominante pasa a ser la calcita y las tierras, componentes de la pintura original al fresco, mientras que de forma residual aparecen las sustancias que en la muestra M1A eran los componentes

mayoritarios. La Tabla 1 evidencia la eficacia del agente de limpieza, así como la metodología aplicada, puesto que se ha conseguido una reducción en el contenido de materia orgánica de 96 % [4].

Las muestras M4A y M4D corresponden con las muestras de barniz de resina terpénica, posiblemente de tipo damar. La emulsión sin tensioactivos redujo visualmente de modo significativo la presencia de la capa de barniz, quedando confirmada dicha merma en el espectro infrarrojo obtenido (espectro de color verde. Figura 7).

La caracterización química tras la limpieza revela que la reducción de materia orgánica asociada al recubrimiento protector ha resultado algo más moderada, ya que se ha obtenido una reducción de 62 %. Pero este hecho puede ser debido a que se decidió no eliminar por completo la capa del protector en la zona del testado para no influir en la futura limpieza de la zona afectada, puesto que se trata de un área castigada en la fase de limpieza de la restauración del siglo XX. Lo importante aquí es resaltar que el sistema de limpieza resulta eficaz en la eliminación del protector y que no se detectan residuos del proceso (Tabla 2).

Se realizó una prueba con un *solvent gel* de acetona y alcohol bencílico para observar las diferencias a la hora



Figura 5. Detalle de la zona superior de la mano una vez realizada la prueba de limpieza e iluminada con luz UV (fotografía tomada el 19/07/2018).

de trabajar la superficie y contrastar resultados. El gel elimina parte del repinte, sin embargo, la limpieza es muy lenta comparada con la emulsión sin tensoactivos y el resultado no es satisfactorio. Resultaba muy difícil retirar el gel de la superficie, teniendo que recurrir a múltiples aclarados debido a su tenacidad.

Conclusión

Los datos obtenidos en los análisis mediante espectroscopia FTIR revelan excelentes resultados, puesto que no se observa la presencia de ningún tipo de residuo de los sistemas de limpieza empleados [4]. Además, todas las pruebas realizadas posteriormente tras los testados, revelan una reducción drástica en la presencia de compuestos orgánicos atribuidos a sustancias aplicadas en la restauración del siglo XX (Tablas 1 y 2, Figuras 6 y 7).

El elevado riesgo de permanencia de residuos a consecuencia del empleo del *solvent gel*, debido a sus características constitutivas y a la rugosidad de la superficie tratada, refuerzan la hipótesis planteada acerca del uso de sistemas de limpieza sin tensoactivos.

Los sistemas diseñados en esta investigación para la retirada de sustancias hidrofóbicas de superficies murales realizadas al fresco son agentes de limpieza elaborados y formulados específicamente para las pinturas murales de la bóveda de la Real Parroquia de los Santos Juanes de Valencia. Todas las pruebas realizadas en las probetas y los paneles permitieron conseguir la combinación idónea de materiales capaces de eliminar este tipo de sustrato de dicha estructura pictórica. La versatilidad de las diferentes combinaciones y las múltiples posibilidades es lo que permite conseguir sistemas tremendamente adaptados a la problemática concreta y que, con reducida toxicidad, pueden resultar plenamente efectivos.

La búsqueda de productos eco-compatibles y no tóxicos debería ser una prioridad en el ámbito de la conservación y restauración de Bienes Culturales. Las múltiples modificaciones que se pueden realizar a los sistemas acuosos permiten retirar casi la totalidad de las sustancias de una superficie pictórica sin necesidad de recurrir a tratamientos potencialmente tóxicos o agresivos. Las recetas dadas no deben tomarse como algo restrictivo, sino servir de guía para crear y encontrar en cada momento el agente de limpieza ideal según el material a eliminar y el sustrato original a preservar.

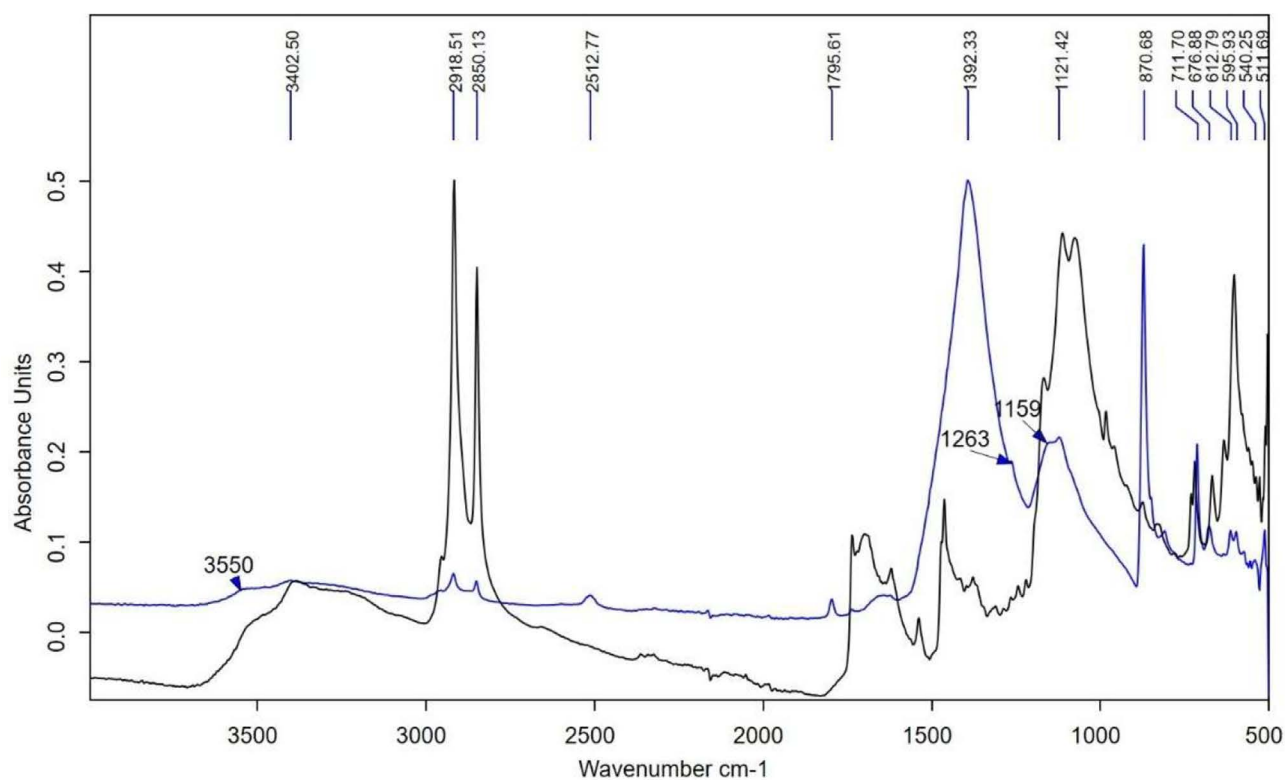


Figura 6. Espectro infrarrojo de las muestras M1A (negro) y M1D (azul).

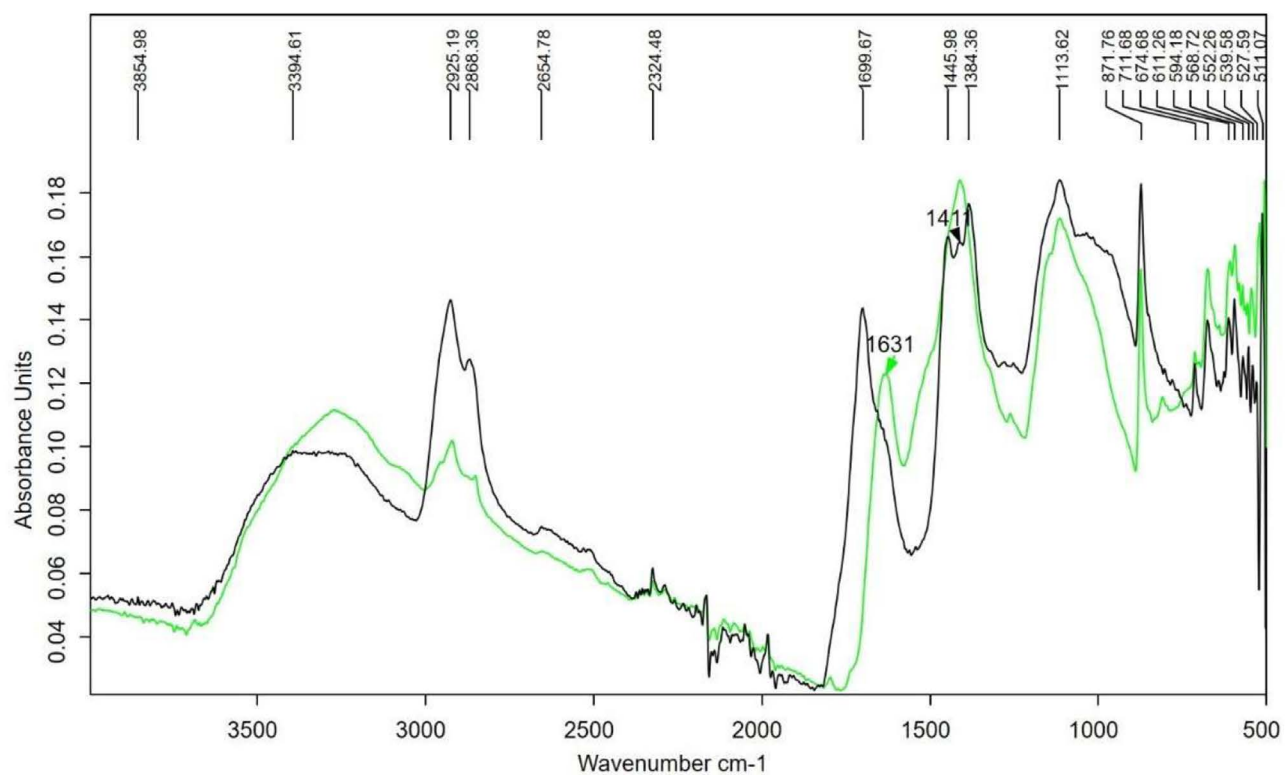



Figure 7. Espectro infrarrojo de las muestras M4A (negro) y M4D (verde).

Agradecimientos


Los autores quieren agradecer profundamente a la Consellería de Educación, Investigación, Cultura y Deporte de la Generalitat Valenciana por la concesión a Paula Pérez Benito de las Ayudas para la contratación de personal investigador de carácter predoctoral (DOCV núm. 7738, de 10.03.2016). Cofinanciadas por el Fondo Social Europeo (FSE) de acuerdo con el Programa Operativo de FSE 2014-2020 de la Comunitat Valenciana. Período de concesión de la ayuda 01/07/2016 hasta el 31/01/2019. Así como la concesión de la ayuda: Subvenciones para estancias de contratos predoctorales en centros de investigación fuera de la Comunidad Valenciana, Cofinanciadas por el Fondo Social Europeo (FSE) de acuerdo con el Programa Operativo de FSE 2014-2020 de la Comunitat Valenciana. (Período de disfrute 01/09/2017 al 01/12/2017). Quieren agradecer enormemente a la Universitat Politècnica de València la concesión a Paula Pérez Benito de la ayuda vinculada a los contratos pre-doctorales del Programa para la Formación de Personal Investigador (FPI) de la Universitat Politècnica de València – Subprograma 1. Convocatoria 2015 (Período de disfrute 01/02/2016 al 30/06/2016). Ambas ayudas permitieron y están permitiendo el desarrollo de la tesis doctoral, obteniendo resultados como el presentado en esta publicación. Por último, quieren agradecer la ayuda e interés continuo de Richard Wolbers y Joyce Hill Stoner durante la estancia predoctoral en el Museo Winterthur de Delaware, Estados Unidos.

ORCID

José Luis Regidor Ros

 <https://orcid.org/0000-0002-1361-5050>

Pilar Roig Picazo

 <https://orcid.org/0000-0003-2019-399X>

Referencias

- 1 Roig, P.; Bosch Reig, I., *La Iglesia de Los Santos Juanes de Valencia: Proceso de Intervención Pictórica 1936-1990*, Universidad Politécnica de Valencia, Valencia (1990).
- 2 Roig, P.; Nebot, E., *Restauración de Pintura Mural: Iglesia de los Santos Juanes de Valencia*, Universidad Politécnica de Valencia, Valencia (2007).
- 3 Regidor, J. L., 'Puesta en práctica de soluciones propuestas para las pinturas arracadas de Palomino en la Iglesia de Los Santos Juanes de Valencia', in *XVIII Congreso Internacional Conservación y Restauración de Bienes Culturales*, ed. A. M. López Montes, F. Collado Montero, V. Medina Flórez, T. Espejo Arias & A. García Bueno, Universidad de Granada, Granada (2011) 524-527.
- 4 Osete Cortina, L.; Doménech Carbó M. T., 'Informe analítico I-18-16', informe no publicado, Instituto de Restauración del Patrimonio, Valencia (2018).

Recibido: 2018-11-9

Revisto: 2019-2-18

Aceptado: 2019-3-9

Online: 2019-3-18



Esta obra está bajo una Licencia Creative Commons Atribución-NoComercial-SinDerivar 4.0 Internacional.
Para ver una copia de esta licencia, visite
<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/deed.es>.