

Protocolo de evaluación del riesgo en la intervención de limpieza en conjuntos escultóricos en piedra policromada

**Ana Laborde Markeze, María Antonia García Rodríguez,
Consuelo Imaz Villar y Noelia Yanguas Jiménez**

Instituto del Patrimonio Cultural de España (IPCE)

Livio Ferrazza

Colaborador externo del Instituto del Patrimonio Cultural de España (IPCE)

Pedro Pablo Pérez, DACITEC

Colaborador externo del Instituto del Patrimonio Cultural de España (IPCE)

Resumen: El Protocolo de evaluación del riesgo para la intervención de limpieza en conjuntos escultóricos en piedra policromada se desarrolla como línea de investigación del Instituto del Patrimonio Cultural de España (IPCE-MCD), dentro del Programa de puesta a punto y mejora de metodología y protocolos de conservación y restauración del Plan Nacional de Investigación en Conservación (PNIC). El objetivo es normalizar los ensayos para la evaluación del riesgo y la eficacia de los sistemas de limpieza en superficies pétreas policromadas, tanto de forma previa a la aplicación de los tratamientos como durante todo el proceso de restauración. La normalización debe servir como guía de referencia para la exploración de la modalidad de aplicación y de los parámetros idóneos para cada tipo de tratamiento de limpieza, definiendo previamente las zonas críticas de control.

Palabras claves: Protocolo, policromía, piedra, limpieza, evaluación.

Abstract: The Protocol of risk evaluation for cleaning sculptural ensembles in polychrome stone is developed under the National Plan of Conservation Research (PNIC) by the Spanish Institute of Cultural Heritage (IPCE-MCD), within the program of set up and improvement of methodology and protocols of conservation and restoration. The objective is to normalize the tests for risk evaluation and the efficacy of the cleaning systems on polychrome stone, prior to the application of treatments and throughout the restoration process. Standardization should serve as a reference guide for the exploration of the application mode and the appropriate parameters for each type of cleaning system, defining first the critical control zones.

Keywords: Protocol, polychromy, stone, cleaning, evaluation.

Introducción

Durante los últimos años, la investigación en los sistemas de limpieza ha avanzado considerablemente gracias a trabajos específicos desarrollados con ocasión de numerosas e importantes campañas de estudios, todas ellas asociadas a intervenciones de conservación y restauración. Dichos

sistemas han demostrado su eficacia ante el estado de conservación y de las alteraciones presentes en cada caso. Sin embargo, la mayoría de las propuestas desarrolladas hasta la fecha han estado orientadas a la limpieza de superficies policromadas sobre soportes orgánicos, fundamentalmente lienzo y madera, elaborándose protocolos de evaluación de los distintos tratamientos.

En lo que a la escultura policromada sobre piedra se refiere, hemos asistido recientemente a una progresiva toma de conciencia sobre la necesidad de considerar esta tipología artística como un campo específico de la conservación, en el que la limpieza de las superficies se considera como una importantísima intervención que plantea complejas cuestiones deontológicas y metodológicas.

La limpieza es, de forma simultánea, una necesidad estética enfocada hacia la recuperación de una imagen policroma y también de conservación, orientada a la eliminación de aquellos materiales nocivos que inciden y propician la degradación. Por tanto, de forma previa a esta operación irreversible, es preciso exponer las razones que, en cada caso específico, justifican tal intervención, tanto desde un punto de vista estético como de conservación. Por este motivo se han formado equipos interdisciplinarios de seguimiento para las intervenciones sobre monumentos pétreos policromados, orientados a determinar los objetivos de los tratamientos aplicados sobre la base de una diagnosis previa muy precisa. A partir del análisis e interpretación de los resultados obtenidos durante los estudios es posible diseñar proyectos de limpieza específicos, gracias a la aplicación de un protocolo normalizado de los ensayos y de evaluación del riesgo.

Basándonos en las consideraciones anteriores y gracias a intervenciones de gran relevancia de conservación y restauración acometidas en los últimos años por parte del Instituto del Patrimonio Cultural de España (IPCE-MCD), se ha desarrollado, en colaboración con otras instituciones públicas y empresas privadas, un protocolo en el que se establecen diferentes líneas metodológicas, estudiando la eficacia y el riesgo en la intervención de limpieza en conjuntos escultóricos de piedra policromada. Esta línea de investigación es parte del Programa de puesta a punto y mejora de metodología y protocolos de conservación y restauración del Plan Nacional de Investigación en Conservación (PNIC).

La finalidad del protocolo es normalizar los ensayos en obra y los estudios analíticos de laboratorio necesarios para la evaluación del riesgo y la eficacia de los sistemas de limpieza, tanto de forma previa a la aplicación de los tratamientos como durante todo el proceso de restauración. La normalización de las pruebas debe servir como guía de referencia a la hora de elegir la modalidad de aplicación y los parámetros idóneos para cada tipo de sistema ensayado, tanto de naturaleza física como química o mixta, definiendo previamente las zonas críticas de control.

Entre las obras de piedra policromada donde se han aplicado las metodologías de evaluación desarrolladas en el protocolo figuran la escultura de la Virgen Blanca de la colegiata de Santa María de Calatayud (Zaragoza) y el Pórtico de la Gloria de la catedral de Santiago de Compostela.

La Virgen Blanca es una imagen gótica que data del segundo cuarto del siglo XIV (figura 1). La escultura está labrada en piedra caliza policromada y dorada. A lo largo de la historia ha recibido numerosas intervenciones, de las que destacan tres repolicromías para adaptarla al cambio de gusto de cada época, repintes para ocultar desperfectos y reposición de elementos perdidos.

El Pórtico de la Gloria es de estilo románico final o protogótico, realizado por el taller del Maestro Mateo y sus colaboradores entre 1168 y 1188 por encargo del rey Fernando II de León. En cuanto a la intervención en este conjunto (figura 2), podemos afirmar que es uno de los proyectos de restauración más relevantes acometidos en nuestro país, que ha contemplado la recuperación de los valores materiales e inmateriales de una de las obras más emblemáticas del románico europeo y con proyección internacional. Se ha identificado la existencia de tres decoraciones al óleo que modificaron su imagen a lo largo de los siglos. De la primera policromía medieval se conservan pocos vestigios, documentados gracias al exhaustivo estudio realizado en cada



Figura 1. Imagen de la escultura en piedra policromada de la Virgen Blanca de la colegiata de Santa María de Calatayud (Zaragoza) y fase de restauración de la obra en el IPCE.

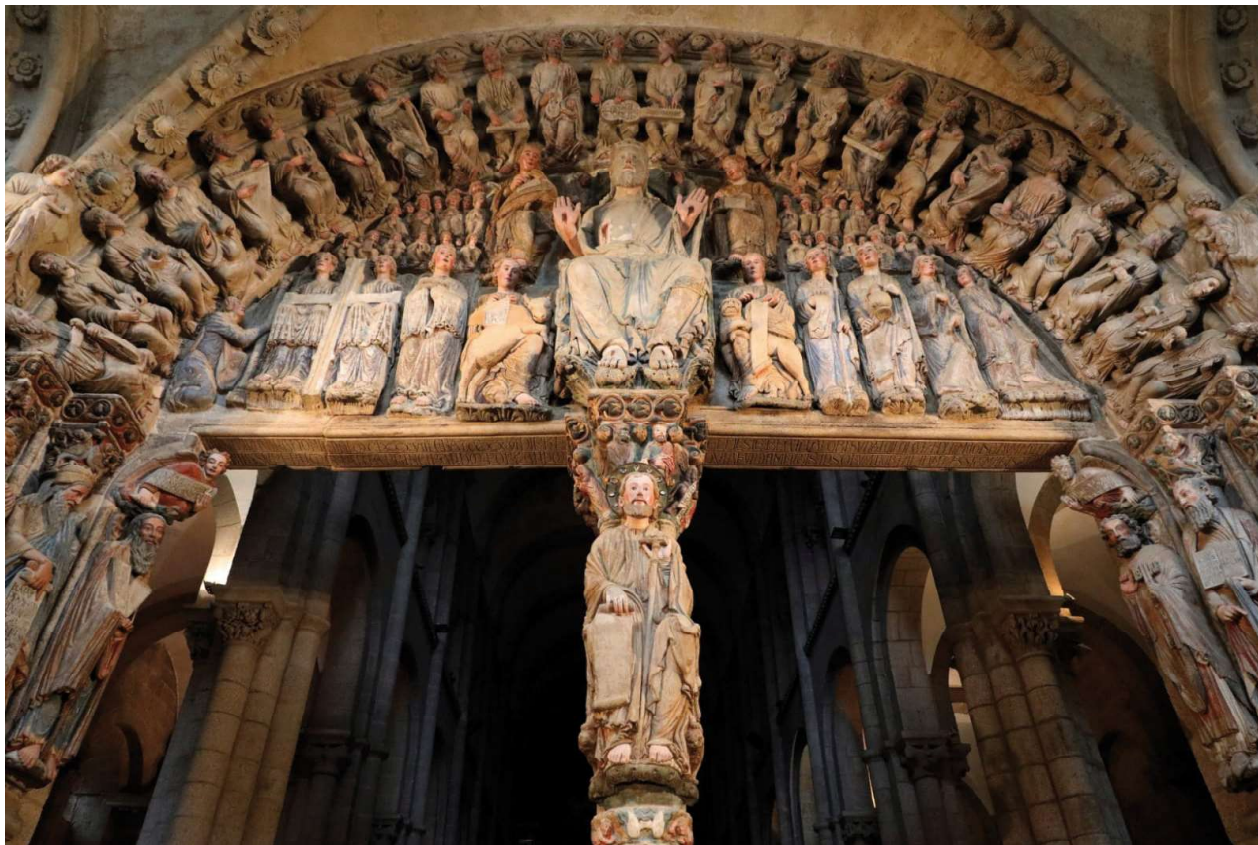


Figura 2. Detalle del Pórtico de la Gloria de la catedral de Santiago de Compostela después del tratamiento de restauración.

escultura con diversas técnicas de examen y análisis. Se ha podido apreciar la cuidada técnica y los ricos pigmentos empleados para su ejecución –lapislázuli, bermellón, oro puro–. La segunda policromía, datada en el siglo XVI, coincidiría con la modificación de la portada exterior y con un momento de importantes obras en el templo. Si bien los materiales utilizados no fueron tan exclusivos, se emplearon técnicas decorativas muy elaboradas a base de aplicaciones en metal de motivos florales que luego fueron dorados y cubiertos de lacas rojas transparentes de gran fineza. El tercer policromado se realizaría ya en el siglo XVII con colores más sombríos, y son los motivos que actualmente apreciamos en las zonas mejor conservadas. En el año 1651 Crispín de Evelino pinta de nuevo los rostros, manos y pies, como se recoge en un documento conservado en el archivo de la catedral. A partir de este momento aparecen numerosos retoques realizados en las zonas más degradadas, siempre con una intención reparadora.

Las policromías se encontraban en una situación crítica afectadas por procesos de degradación muy activos y agresivos relacionados con las filtraciones de agua desde el exterior del edificio, el elevado contenido de humedad del entorno y la inestabilidad ambiental, que propiciaban el desarrollo biológico y los movimientos de sales. También las limpiezas efectuadas en los siglos XIX y XX y los materiales empleados durante las últimas intervenciones –productos clorados, morteros de cemento, ceras, materiales acrílicos– habían contribuido a la aceleración del deterioro. Las capas de color presentaban una falta de adherencia al soporte, estaban frágiles, quebradizas, con microfracturaciones, levantamientos y en muchas zonas descohesionadas, con un avanzado grado de pulverulencia. La superficie aparecía además cubierta por depósitos de suciedad de considerable espesor, relacionados con el intenso uso religioso y turístico de la catedral y la falta de mantenimiento.

Metodologías de evaluación

El protocolo de evaluación de la eficacia y del riesgo de los sistemas de limpieza en superficies pétreas policromadas se articula principalmente en dos fases de trabajo.

La primera fase consiste en el estudio de los materiales y el diagnóstico del estado de conservación general de la obra. Mediante análisis, con o sin toma de muestra, se lleva a cabo la caracterización de los materiales de carácter histórico y de los empleados en las sucesivas intervenciones. Este estudio tiene que contemplar también la caracterización de los productos de alteración existentes, tanto en el soporte pétreo como en las capas pictóricas.

El estudio de los materiales constitutivos de una obra, así como el diagnóstico sobre el estado de conservación, parte de un minucioso examen visual de las superficies y de una documentación fotográfica y gráfica de carácter general. En esta primera fase de estudio es importante la caracterización exacta de la técnica pictórica de la policromía a intervenir –temple, óleo, técnica mixta– mediante la identificación de los aglutinantes orgánicos, tales como las colas proteicas o los aceites secantes, que permitirá determinar cuál es el procedimiento analítico más adecuado para la evaluación del riesgo asociado a cada sistema de limpieza.

Los resultados alcanzados posibilitarán entonces establecer las condiciones metodológicas de la segunda fase de trabajo, relativa a la evaluación de la eficacia y del riesgo de los procedimientos de limpieza para superficies pétreas policromadas. Esta fase se desarrollará mediante diferentes líneas de actuación. En cuanto a la metodología de trabajo a seguir, tendrá un carácter progresivo, desde una batería de análisis básicos no destructivos acometidos en obra hasta otros de mayor complejidad que se realizarán en el laboratorio y que precisarán de toma de muestras.

En cuanto a la aplicación de los sistemas de limpieza que evaluar, se realizará a partir de la selección de áreas específicas de ensayo en la obra. Estas áreas tienen que ser representativas de los diferentes estados de conservación y de los posibles sistemas que ensayar para cada si-

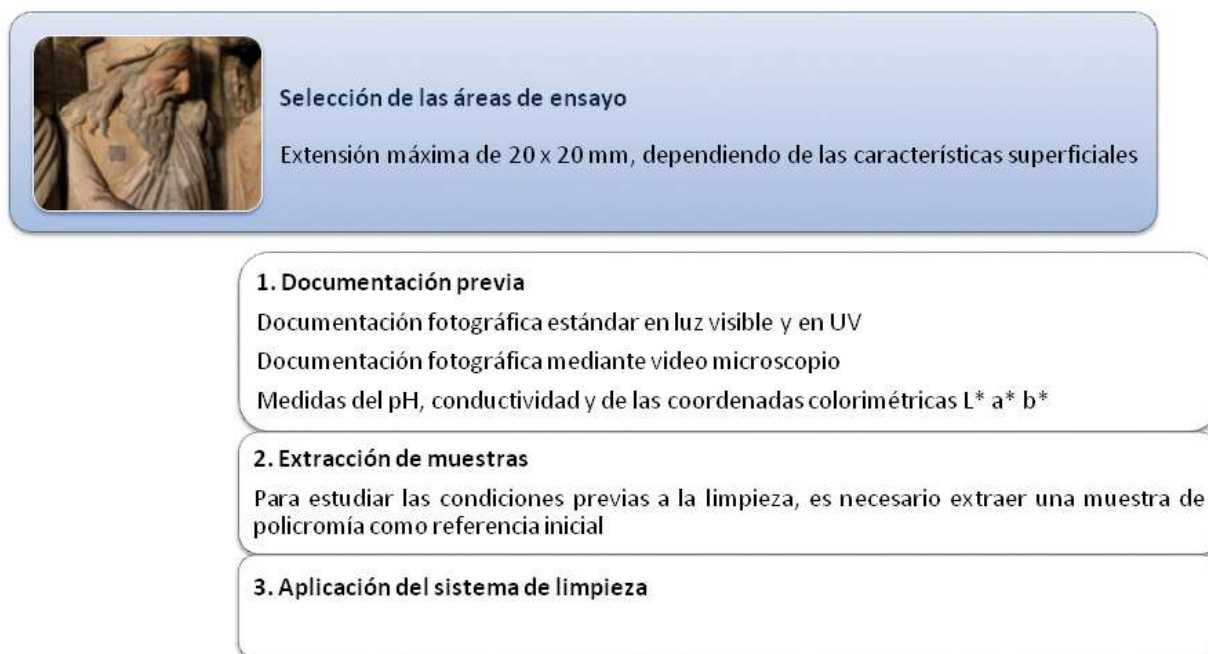


Figura 3. Metodología de estudio del área de ensayo.

tación. Igualmente, esta selección se realizará a partir de la experiencia del restaurador, de ensayos preliminares efectuados en zonas no representativas de la obra y de la puesta en común con el equipo que participa en la intervención. Las áreas de ensayo seleccionadas tendrán características de composición y superficiales similares entre ellas para poder realizar un estudio comparativo. En dichas áreas se probarán los tratamientos de limpieza propuestos para su evaluación. En cada área se aplicará un único sistema y también se realizará el ensayo en una zona donde no exista policromía –blanco–, que nos permitirá establecer el umbral del riesgo del tratamiento de limpieza aplicado.

En el esquema de la figura 3 se muestra el recorrido metodológico de esta fase de estudio. Algunas medidas contempladas en la documentación previa, así como la extracción de muestras, se pueden realizar basándose en las indicaciones establecidas en las normativas específicas^{1, 2}.

Tras la aplicación del sistema de limpieza, el restaurador puede disponer de una primera metodología de evaluación para determinar la incidencia del tratamiento ensayado, que se desarrolla mediante observaciones y medidas que se realizan directamente en el área de ensayo. Este estudio permite detectar si un determinado sistema de limpieza es demasiado agresivo, suponiendo un riesgo para la conservación de los materiales pictóricos. En este caso, el sistema propuesto se descarta sin la necesidad de proseguir con el estudio de evaluación con otras técnicas de análisis más complejas o con extracción de muestras.

¹ El procedimiento puede seguir las directrices de la norma UNE EN 15886:2011 referida a los métodos de ensayo para la medición del color de superficies porosas de materiales inorgánicos, trabajando con el iluminante estándar de referencia D65, que se identifica aproximadamente con la misma distribución relativa de poder espectral que la luz diurna, con una temperatura de color aproximada de 6500 K. Una vez obtenidos los valores, se calcula la diferencia de los parámetros L* a* y b*, y del cambio de color ΔE^* .

² Normas de referencia para la extracción de muestras como la UNE EN 16085:2012 Conservation of Cultural Heritage. Methodology for sampling from materials of Cultural Heritage. General rules.

Por el contrario, si el sistema ensayado se considera adecuado, se procede a la extracción de las muestras para la valoración en laboratorio, con la aplicación de la segunda línea de evaluación establecida por el protocolo.

Primera fase de evaluación

La primera fase de evaluación de la incidencia del sistema de limpieza en la superficie policromada se detalla en el esquema de la figura 4.

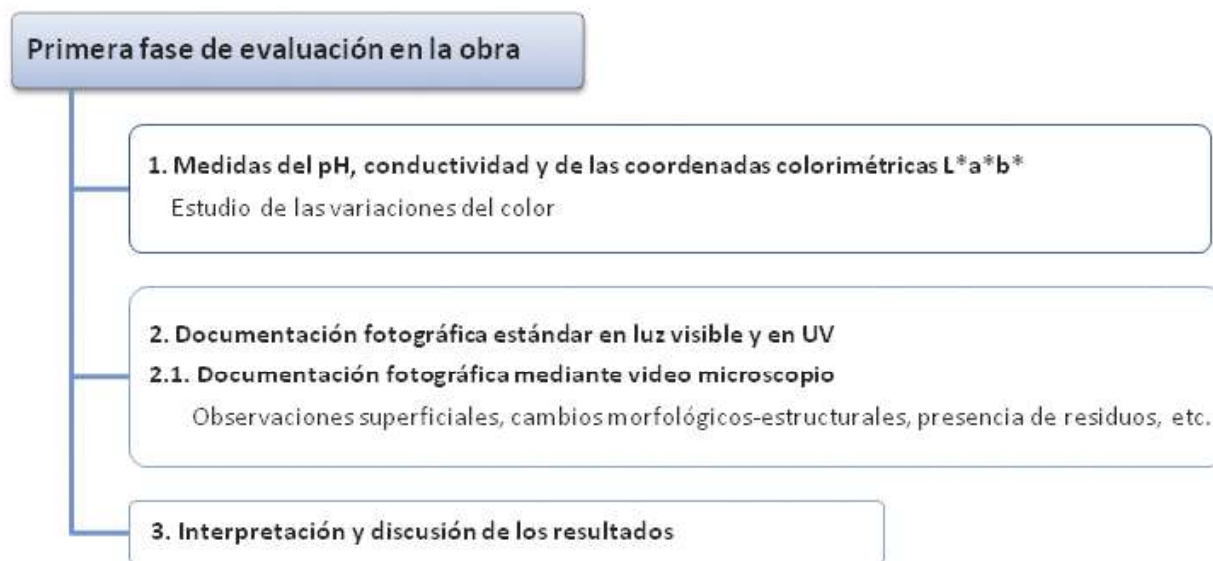


Figura 4. Primera fase de evaluación del tratamiento de limpieza que se realiza directamente sobre el área de ensayo.

La evaluación se efectuará mediante observaciones de la superficie. Se realizará la documentación fotográfica general y en detalle con macrofotografía y con vídeo microscopio, que son recursos necesarios para observar la incidencia del sistema de limpieza ensayado, siendo posible determinar:

- El grado de limpieza alcanzado mediante la observación de la eliminación total o parcial de las capas de recubrimientos, costras, depósitos.
- Los posibles daños mecánicos, con la observación de levantamientos o pérdidas en la capa pictórica. Igualmente es posible realizar observaciones de los materiales empleados en el tratamiento de limpieza, tales como geles, hisopos de algodón, esponjas, gomas, etc., para valorar la posible retirada de materiales que puedan corresponder a la capa de policromía.
- Las posibles alteraciones morfológicas de las superficies policromadas, con la observación de residuos de los materiales de limpieza como geles, fibras de algodón, residuos de esponjas, etc. También las debidas a la acción mecánica del tratamiento, como es el caso de estrías, abrasiones, fracturaciones, etc.
- El control de los cambios físicos y/o químicos de la superficie tratada mediante la medida del pH, la conductividad y de las coordenadas colorimétricas.



Figura 5. Aplicación del sistema de limpieza con hidrogel en el área de ensayo de una figura policromada del Pórtico de la Gloria.



Figura 6. Ejemplo de documentación con video microscopio del área de ensayo de la policromía sobre piedra. a) Antes del tratamiento de limpieza. b) Después del tratamiento de limpieza.

Como ejemplo de este primer estudio realizado directamente sobre la obra se muestra la evaluación del sistema de limpieza con hidrogel sobre la policromía rosada de una escultura del Pórtico de la Gloria (imágenes de la figura 5).

Las observaciones previas y posteriores al tratamiento con vídeo microscopio de la figura 6 permiten valorar el grado de limpieza alcanzado –retirada parcial o total de la capa filmógena superficial–, la posibilidad de producir algún cambio morfológico o daño estructural en la capa de policromía, así como determinar si hay presencia de residuos de gel o de algún componente de los materiales utilizados para el aclarado de la superficie.

Segunda fase de evaluación

La segunda fase de evaluación presenta una metodología que permite la valoración en laboratorio, mediante los análisis morfológico-estructurales y químicos de muestras de policromías y de los materiales de limpieza utilizados en el área de ensayo.

Con el estudio morfológico estructural cada muestra será inicialmente observada mediante microscopía estereoscópica, realizándose un examen general en el que se determinan las características de la muestra para poder compararlas con las de después de la limpieza. Esta comparación servirá para apreciar posibles cambios morfológicos en la superficie, eliminación de depósitos o

daños mecánicos. El estudio se completa mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y microanálisis elementales (EDX). El análisis de composición y textura detallado de las muestras mediante estas técnicas, antes y después de la limpieza, debe contemplar cuestiones tales como:

1. La composición química de la superficie, antes y después del tratamiento ensayado.
2. La presencia o ausencia de depósitos de suciedad superficial –partículas ambientales, restos biológicos, partículas de contaminación, productos secundarios de alteración, etc.–.
3. Los procesos de disolución o recristalización sobre los estratos pictóricos de compuestos originales o añadidos.
4. Las variaciones en la porosidad de la superficie objeto de la limpieza, en relación al estado inicial de la misma.
5. Las alteraciones físicas, sobre todo en el caso de limpiezas mecánicas, que pueden implicar procesos como estriados, rotura de granos, descohesión intergranular, microtritución, erosiones diferenciales, etc.
6. La formación de productos secundarios –recristalización de componentes originales, neoformación de fases minerales, generación de películas superficiales, etc.–, especialmente evidentes en el caso de limpiezas químicas.

La valoración continuaría mediante el estudio de secciones estratigráficas. Las muestras se observan inicialmente con un microscopio óptico provisto de luz reflejada y polarizada e iluminación ultravioleta, y posteriormente con el microscopio electrónico de barrido acoplado a un sistema de microanálisis (SEM-EDX). Estas observaciones permiten apreciar, respecto al estudio estratigráfico de la muestra de referencia, el nivel de limpieza alcanzado y las posibles alteraciones de tipo físico-químico y mecánico que el tratamiento de limpieza puede producir en las capas de policromía. En particular, mediante ambas técnicas microscópicas, se determinarán cuestiones tales como:

1. La composición química del estrato más superficial antes y después del tratamiento.
2. Las variaciones texturales de la muestra tratada con relación a la no tratada, tanto en superficie como en los estratos más internos, con especial atención a aspectos tales como la aparición de microfisuras superficiales o profundas, la descohesión intergranular, la erosión de granos constitutivos de las capas policromas, etc.
3. El espesor existente del estrato o estratos que quieren eliminarse con relación a la situación inicial.
4. Las modificaciones químicas, tanto a nivel de capas como de compuestos granulares –cargas, pigmentos–, prestando especial atención a fenómenos como la generación de productos secundarios –capas o granos–, la disolución de componentes originales, la removilización o modificación del aglutinante, etc.

La figura 7 representa la micromuestra de policromía de referencia antes del ensayo, procedente de una escultura del Pórtico de la Gloria. En la imagen de microscopía estereoscópica se observa un depósito superficial que también es evidente en las imágenes de la sección estratigráfica estudiada mediante microscopía óptica y microscopía electrónica. En concreto, se pone de manifiesto la existencia de un depósito superficial de espesor variable sobre la capa de policromía de albayalde. En este caso los microanálisis EDX, junto con los análisis cromatográficos, han detectado en superficie la presencia de carbonato y sulfato de calcio, compuestos silicatados y orgánicos de naturaleza proteica.

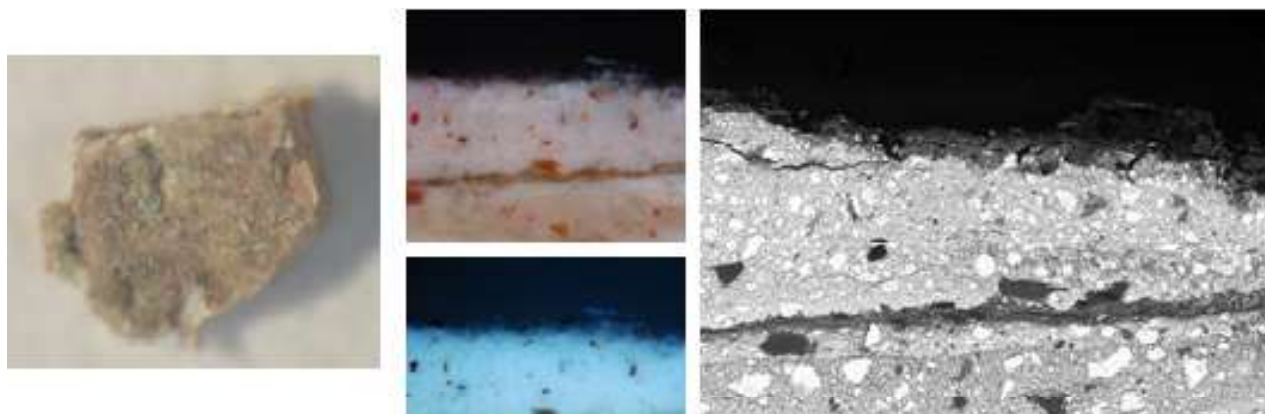


Figura 7. Imagen de la superficie de la muestra de policromía de referencia observada con microscopía estereoscópica y estudio estratigráfico con microscopía óptica y microscopía electrónica. Fotografía: Laboratorio de Materiales del IPCE.

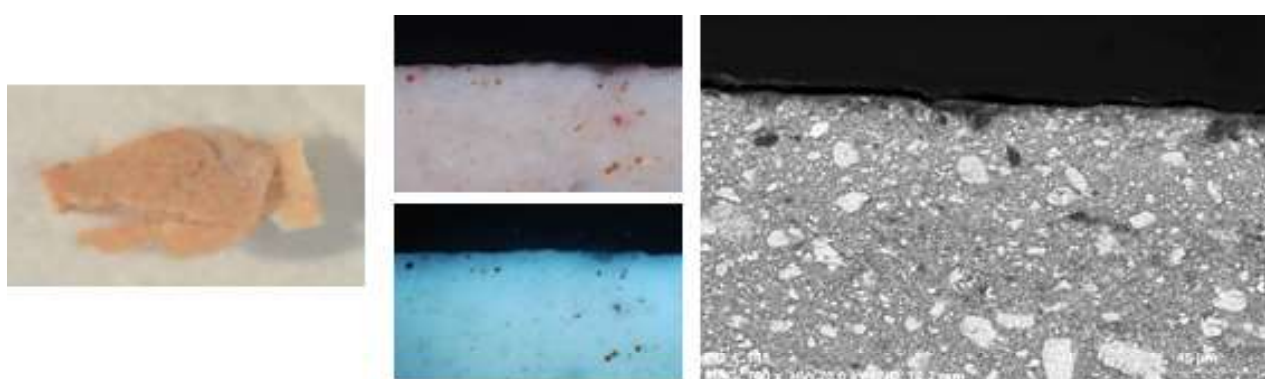


Figura 8. Imagen de la superficie de la muestra de policromía después del tratamiento de limpieza. El tratamiento permite conservar un fino estrato de depósito respetando la integridad de la policromía. Fotografía: Laboratorio de Materiales del IPCE.

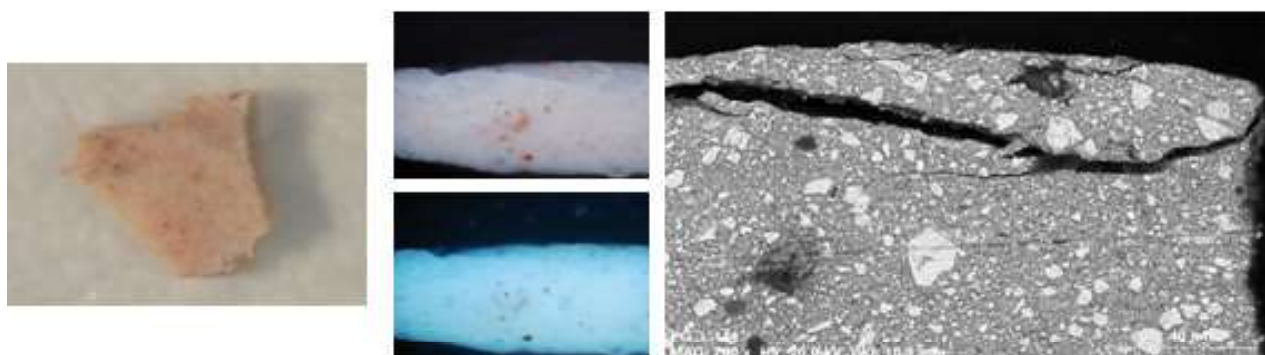


Figura 9. Imagen de la superficie de la muestra de policromía después del tratamiento de limpieza observada con microscopía estereoscópica y estudio estratigráfico. Se observa la completa retirada del depósito superficial y una pérdida parcial de la policromía. Fotografía: Laboratorio de Materiales del IPCE.

La figura 8 corresponde al estudio de la muestra de policromía extraída después de la prueba de limpieza con un sistema gelificado. La observación con microscopía estereoscópica muestra que se produce la eliminación de la capa superficial observada inicialmente en la muestra de referencia. El estudio estratigráfico confirma la retirada del depósito, respetando completamente la capa de policromía. El nivel de limpieza es adecuado, ya que permite conservar un fino estrato de la capa de recubrimiento que está en contacto con la policromía.

Por el contrario, en las imágenes de la figura 9 se muestra un caso en el que el nivel de limpieza alcanzado es excesivo. Se observa una retirada completa de la capa superficial, con afec-

ción parcial de la policromía. Mediante el estudio estratigráfico se aprecia cómo las partículas del pigmento quedan expuestas al exterior tras la remoción del depósito, produciéndose una pérdida parcial de la capa de color.

Análisis específicos

Riesgo de lixiviación de la capa de policromía al óleo

Este procedimiento analítico es aplicable únicamente a obras que presentan una policromía al óleo sobre piedra. Estos análisis tienen como finalidad la detección de compuestos orgánicos relacionados con la presencia de aglutinantes grasos, evaluando el riesgo de lixiviación de la capa pictórica durante la realización de las pruebas de limpieza. De esta manera es posible detectar si existe un mecanismo de extracción de algunos componentes orgánicos de bajo peso molecular presentes en la policromía. El procedimiento no es aplicable a tratamientos de limpieza donde se va a llevar a cabo la eliminación de capas de repolicromía.

En este estudio, mediante la técnica de cromatografía de gases acoplada a un espectrómetro de masas (GC-MS) se analizan los materiales utilizados en la limpieza, tales como geles, materiales de aclarado, etc., para la detección de los compuestos que constituyen los aglutinantes grasos, monitorizando la presencia del ácido azelaico y del ácido subérico como elementos indicativos de la lixiviación de algunos de los componentes de la capa pictórica. Es importante con este método utilizar un patrón interno (ISTD)³. En todas aquellas muestras en las que la relación del área del ácido azelaico respecto al área del ISTD supere el umbral establecido del blanco –muestra tomada en una zona donde no haya policromía– se concluye que existe un riesgo de lixiviación de algunos componentes de la capa pictórica.

En los cromatogramas de las figuras 10 y 11 se muestran los resultados obtenidos del estudio de evaluación del riesgo de lixiviación por parte de un sistema de limpieza con geles en la policromía del Pórtico de la Gloria, basados en la presencia de los marcadores seleccionados.

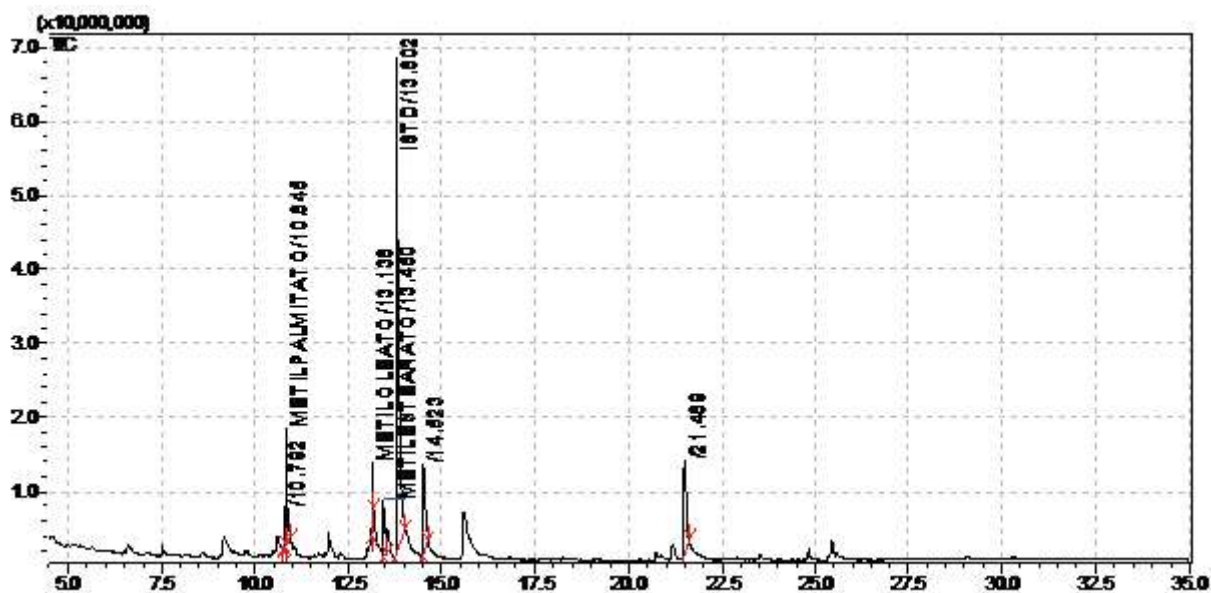


Figura 10. Cromatograma de la muestra de referencia (blanco) donde no se detecta la presencia del ácido azelaico.

³ Se utiliza como ISTD una disolución metanólica de 50 µg/ml de ácido nonadecanoico.

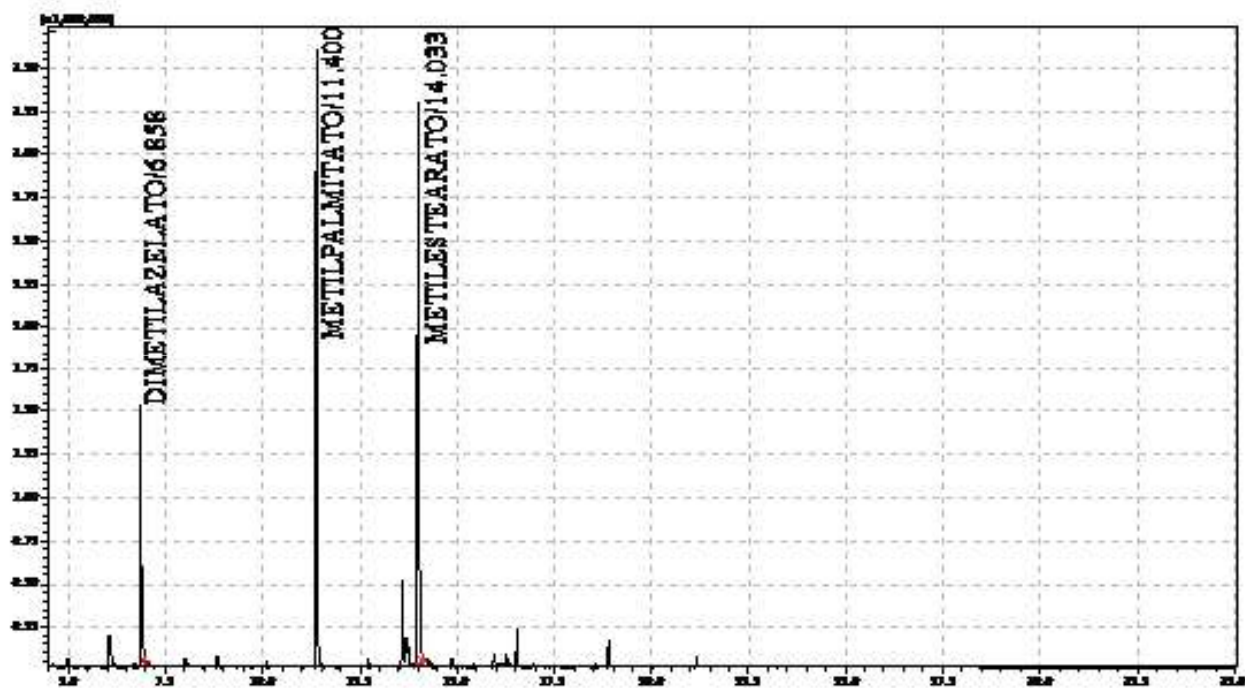


Figura 11. Cromatograma de la muestra de extracción del gel utilizado para la evaluación del sistema de limpieza.

Los análisis cromatográficos de las muestras de blanco –referencia inicial– indican la presencia de cantidades apreciables de ácidos grasos, especialmente ácido palmítico y ácido esteárico, sin detectarse ácido azelaico. De manera diferente, al analizar el extracto del gel aplicado en el tratamiento de limpieza, el análisis GC-MS determina la presencia de ácido azelaico, indicando la existencia de un posible mecanismo de lixiviación de la capa de policromía.

Análisis para la valoración de la permanencia de residuos en los sistemas de limpieza

El objetivo de este último método analítico es la detección sobre la capa pictórica de residuos relacionados con los materiales utilizados en los sistemas de limpieza, tales como geles, espesantes, agentes quelantes o residuos de los sistemas de aclarado, como hisopos de algodón, esponjas naturales o acrílicas. Estos materiales representan un riesgo para la conservación de los estratos de color por su posible interacción químico-física con los materiales constituyentes de la capa de policromía o con los agentes medioambientales de deterioro, como la radiación visible y ultravioleta, la humedad, los factores biológicos, etc.

La detección de los componentes –marcadores– presentes en los materiales utilizados en el sistema de limpieza, tales como geles de Agar, geles de disolventes, hidrogeles de PVA/PVP, tensioactivos, quelantes, etc., se realiza mediante cromatografía de gases acoplada a un espectrómetro de masas (GC-MS) o mediante pirólisis acoplada a un sistema de gases-masas (PYR-GC-MS). Este procedimiento es aplicable a todas las técnicas pictóricas. De igual manera, otros materiales utilizados en los sistemas de limpieza pueden ser correctamente identificados mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) o mediante microscopía electrónica de barrido-microanálisis por dispersión de energías de rayos X (SEM-EDX).

El análisis se efectúa sobre los sistemas de aclarado empleados después de la limpieza –hisopos, esponjas–. Igualmente, es posible el análisis de muestras de policromías extraídas después

del tratamiento para la valoración de la presencia de residuos. En este último caso es aconsejable también disponer de muestras iniciales de referencia.

Conclusiones

La puesta a punto del protocolo supone la validación de un sistema que permita valorar de forma eficaz la incidencia de los tratamientos aplicados tanto de forma preliminar como a lo largo del proceso de intervención. Este aspecto es de gran importancia debido a la heterogeneidad en la composición y estado de conservación que habitualmente presentan los materiales pétreos policromados y a que las situaciones no permanecen constantes a lo largo de las actuaciones, permitiendo ajustar los tratamientos según las circunstancias de cada momento.

La posibilidad de convertir el protocolo en norma nacional a través de AENOR y en estándar europeo validado por el European Committee for Standardization garantizaría el impacto y utilidad del proyecto en el ámbito de la conservación de los bienes culturales, promoviendo asimismo las buenas prácticas y el control de calidad en las intervenciones de restauración en piedra policromada.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo del Plan Nacional de Investigación en Conservación (PNIC) y la colaboración de los investigadores Andrés Sánchez Ledesma (Arte-Lab S.L.) y Daniel Vázquez Moliní, del Grupo de Óptica Aplicada de la Universidad Complutense de Madrid. También a todos los restauradores que han participado en la intervención en el Pórtico de la Gloria de la catedral de Santiago de Compostela.

Risk Management Protocol for Cleaning Interventions on Polychrome Stone

Introduction

Research into cleaning systems has moved forwards considerably in recent years thanks to specific work carried out in numerous and important study initiatives, associated with conservation and restoration interventions. These systems have proven their effectiveness with regards the state of conservation and the alterations present in each case. However, most proposals developed have focused on the cleaning of polychrome surfaces on organic supports, mainly canvas and wood, producing protocols for evaluating the different treatments.

We have recently witnessed a progressive awareness of the need to consider this artistic typology as a specific field of conservation, one in which surface cleaning is considered an extremely important intervention posing complex ethical and methodological questions.

Cleaning is an aesthetic requirement focused simultaneously on recovering a polychrome image and on preservation, aimed at removing harmful materials that affect and foster degradation. Therefore, before starting in on such an irreversible operation, it is necessary to set out the reasons for intervention in each specific case, both from an aesthetic and conservation point of view. Interdisciplinary monitoring teams have therefore been formed for interventions on polychrome stone monuments, aimed at determining the objectives of the treatments applied on the basis of a very precise prior diagnosis. The analysis and interpretation of the results obtained during the studies can be leveraged to design bespoke cleaning projects by applying a standardised test and risk management protocol.

On the basis of the above considerations and thanks to major conservation and restoration interventions undertaken by the Instituto del Patrimonio Cultural de España (IPCE-MCD) in recent years, a protocol has been developed in collaboration with other public institutions and private enterprises that establishes different methodological lines, studying the efficacy and risk of cleaning interventions in polychrome stone sculptural works. This line of research is part of the programme for the improvement of conservation and restoration methodology and protocols of the National Conservation Research Plan (PNIC).

The purpose of the protocol is to standardise the on-site tests and in-lab analytical studies required to manage the risk and efficacy of cleaning systems, both prior to the application of treatments and throughout the restoration process. Test standardisation should serve as a reference guide when choosing the application modality and suitable parameters for each type of tested system, both physical and chemical or mixed, previously defining the critical control areas.

Polychrome stone works where the assessment methodologies developed in the protocol have been applied include the sculpture of the Virgen Blanca of the collegiate church of Santa María de Calatayud (Zaragoza) and the Pórtico de la Gloria in Santiago de Compostela cathedral.



Figure 1. Image of the polychrome stone sculpture of the Virgen Blanca of the collegiate church of Santa María de Calatayud (Zaragoza) and their restoration at the IPCE.

The Virgen Blanca is a Gothic image dating from the second quarter of the fourteenth century (figure 1). The sculpture is made from polychromed and gilded limestone. It has received numerous interventions throughout history, including three repolychromies to adapt it to changing tastes in each period, overpaintings to conceal flaws and the replacement of lost elements.

The Pórtico de la Gloria is in the late Romanesque or proto-Gothic style and was made at the workshop of master builder Mateo and his collaborators between 1168 and 1188 on commission from King Ferdinand II of Leon. With regards the intervention on this group of sculptures (figure 2), it is one of the most significant restoration projects undertaken in Spain, involving the recovery of the tangible and intangible values of one of the most emblematic works of European Romanesque with an international profile. Three oil decorations have been identified as changing its image over the centuries. Few remains have been conserved of the first medieval polychromy, documented thanks to an exhaustive study of each sculpture using various examination and analysis techniques. The meticulous technique and rich pigments used in its execution, i.e., lapis lazuli, vermilion, pure gold, etc., were still able to be seen. The second polychromy, dated from the sixteenth century, coincided with the modification of the exterior facade and a time of important works in the church. While the materials used were not particularly exclusive, highly elaborate decorative techniques were used, based on metal appliques of floral motifs that were then gilded and covered in very fine, transparent red lakes. The third polychroming work was done in the seventeenth century with darker colours and the motifs we can currently see in the best-preserved areas. In 1651, Crispín de Evelino repainted the faces, hands and feet, as set out in a document kept in the cathedral archive. From this time on, numerous touch-ups were done in the most degraded areas, always with the intention of making repairs.

The polychromes were in a critical situation affected by very active and aggressive degradation processes related to water leaks from outside the building, the high humidity content of the environment and climatic instability, which had led to biological development and salt movements.

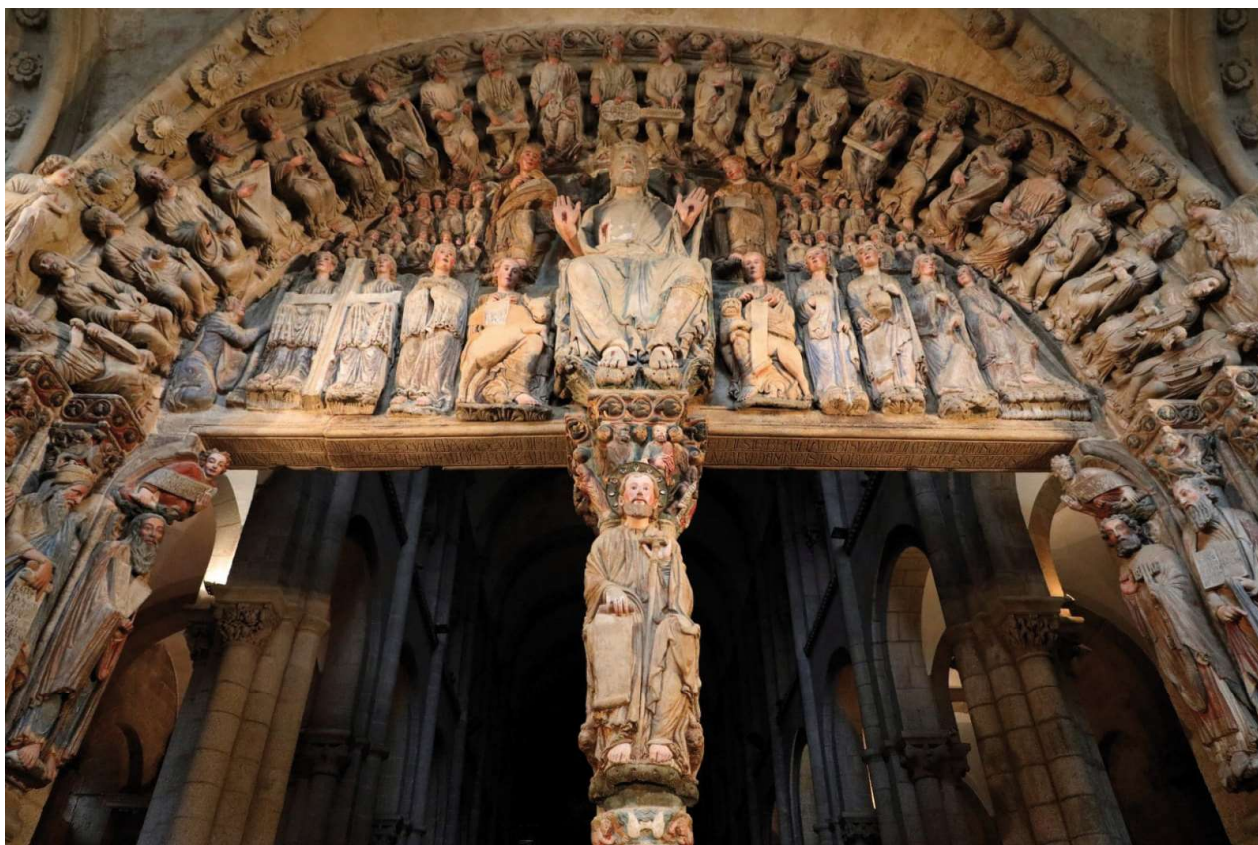


Figure 2. Detail of the Pórtico de la Gloria in Santiago de Compostela cathedral following the restoration treatment.

The cleaning works done in the nineteenth and twentieth centuries and the materials used during the most recent interventions –chlorinated products, cement mortars, waxes, acrylic materials – had contributed to accelerating the deterioration. The colour layers showed a lack of adhesion to the support, were fragile, brittle, with microfracturing, lifting and a lack of cohesion in many areas, with an advanced degree of pulverulence. The surface was also covered with dirt deposits of considerable thickness, related to the cathedral's intense religious and tourist use and lack of maintenance.

Assessment methodologies

The protocol for assessing the efficacy and risk of cleaning systems on polychrome stone surfaces is mainly articulated in two work phases.

The first phase consists of studying the materials and diagnosing the general state of conservation. Through analysis, with or without sampling, the historical materials and those used in subsequent interventions are characterised. This study must also consider the characterisation of existing alteration products, both in the stone support and the pictorial layers.

The study of the constituting materials, as well as the diagnosis of the state of conservation, starts from a thorough visual examination of the surfaces and general photographic and graphic documentation. In this first study phase, it is important to accurately characterise the pictorial technique of the polychromy to be worked on – tempering, oil, mixed technique – by identifying organic binders such as protein glues or desiccant oils, which will determine the most suitable analytical procedure for managing the risk associated with each cleaning system.

The results achieved will then make it possible to establish the methodological conditions of the second work phase, concerning the assessment of the efficacy and risk of cleaning procedures

for polychrome stone surfaces. This phase will be developed through different actions. As regards the work methodology to be followed, it will be progressive, from a battery of basic non-destructive analyses done on-site to others of greater complexity that will be performed in the laboratory and require sampling.

With regards the application of the cleaning systems to be evaluated, this will be done on the basis of the selection of specific test areas on-site. These areas must be representative of the different conservation states and potential systems to be tested for each situation. This selection will also be made on the basis of the restorer's expertise, preliminary tests run in areas not representative of the work and by pooling information with the team involved in the intervention. The selected test areas will have similar composition and surface features in order to be able to perform a comparative study. The proposed cleaning treatments will be tested in these areas for evaluation. A single system will be applied in each area and the test will also be done in an area where there is no polychrome ("white" or reference area), since this will allow us to establish the threshold of risk of the applied cleaning treatment.

Figure 3 shows the methodological path of this study phase. Some measures included in the background documentation, as well as sample extraction, can be done on the basis of the indications set out in the specific regulations.^{1, 2}

Following the application of the cleaning system, the restorer may have an initial assessment methodology to determine the incidence of the tested treatment, which is then developed by means of observations and measurements performed directly in the test area. This study makes it possible to detect whether a certain cleaning system is overly aggressive and poses a risk to the conservation of the pictorial materials. If this is the case, the proposed system is ruled out without continuing with the assessment study involving other more complex analysis techniques or sample extraction.

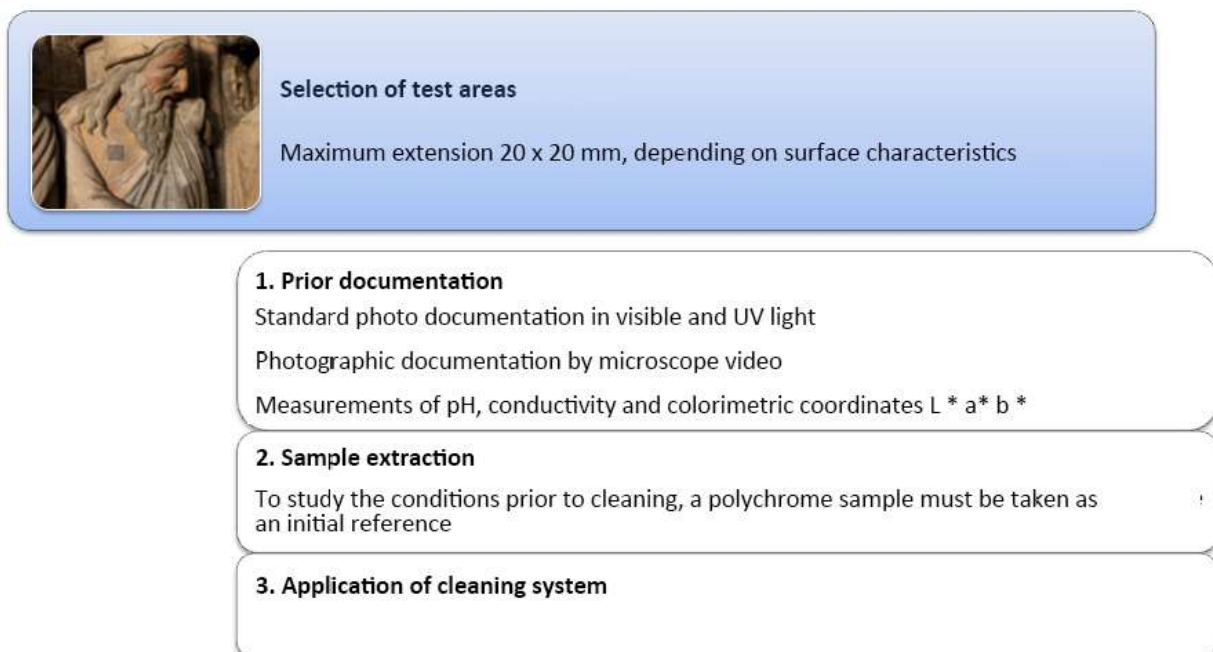


Figure 3. Test area study methodology.

¹ The procedure can follow the guidelines of standard UNE EN 15886:2011 for test methods to measure the colour of porous surfaces of inorganic materials, working with standard illuminant D65, identified with approximately the same relative distribution of spectral power as daylight, with a colour temperature of approximately 6500 K. Once the values are obtained, the difference in L* a* and b* parameters and colour change ΔE^* is calculated.

² Reference standards for sample extraction, such as the UNE EN 16085:2012 Conservation of Cultural Property. Methodology for sampling from materials of cultural property. General rules.

If, on the other hand, the tested system is considered adequate, samples are extracted for laboratory assessment, applying the second line of assessment established by the protocol.

First assessment phase

The first assessment phase of the incidence of the cleaning system on the polychrome surface is detailed in the diagram in figure 4.

The assessment will be done by surface observations. General and detailed photographic documentation will be produced using macrophotography and microscope video, resources required to observe the incidence of the tested cleaning system that makes it possible to determine:

- The degree of cleaning achieved by observing the full or partial removal of coatings, crusts and deposits.
- Possible mechanical damage with the observation of lifting or loss of pictorial layer. It is also possible to make observations on the materials used in the cleaning treatment, such as gels, cotton swabs, sponges, rubbers, etc., to evaluate the possible removal of materials that could be part of the polychrome layer.
- Possible morphological alterations of polychrome surfaces, observing residues of cleaning materials such as gels, cotton fibres, sponge residues, etc., and those owing to the mechanical action of the treatment, such as grooves, abrasions, fracturing, etc.
- Control of physical and/or chemical changes in the treated surface by measuring pH, conductivity and colorimetric coordinates.

As an example of this first study carried out directly on the work, we show the assessment of the hydrogel cleaning system on the pink polychrome of a sculpture in the Pórtico de la Gloria (images in figure 5).

Observations before and after the microscope video treatment of figure 6 made it possible to assess the degree of cleaning achieved (partial or full removal of the surface film layer) and the possibility of producing morphological changes or structural damage to the polychromy layer. We

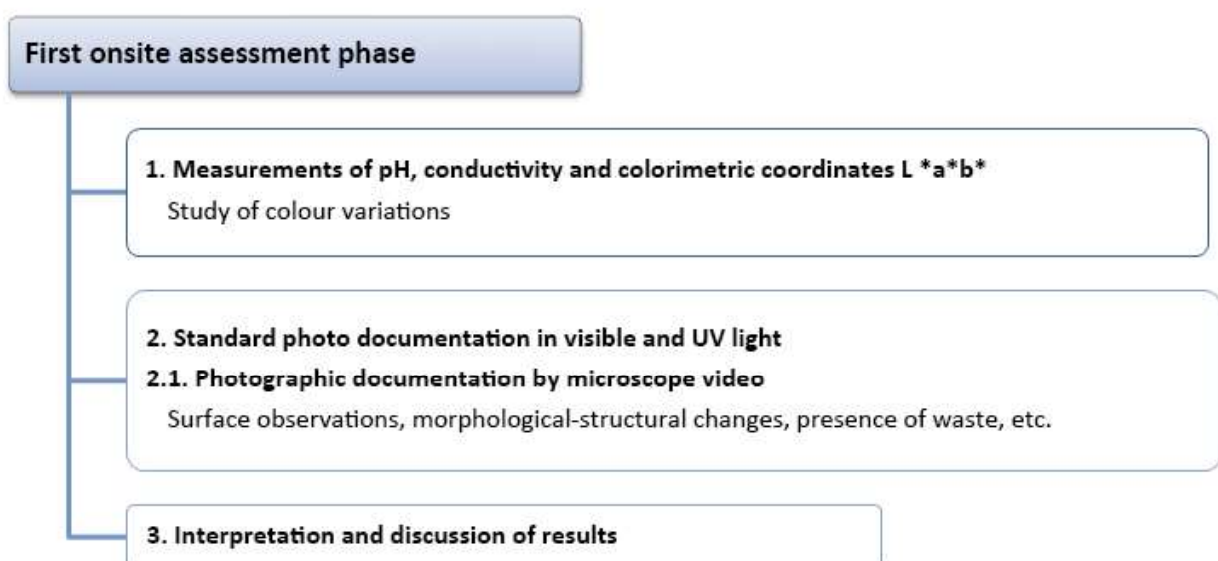


Figure 4. First assessment phase of the cleaning treatment performed directly on the test area.



Figure 5. Application of the cleaning system with hydrogel in the test area in a polychrome figure of the Pórtico de la Gloria.



Figure 6. Example of microscope video documentation of the stone polychromy test area a) Before the cleaning treatment. b) After the cleaning treatment.

were also able to determine whether residues of gel or any component of the materials used for surface rinsing were present.

Second assessment phase

The second assessment phase presents a methodology that allows for in-lab appraisal using structural, morphological and chemical analyses of polychrome samples and the cleaning materials used in the test area.

With the structural and morphological study, each sample will initially be observed using stereoscopic microscopy, with a general examination being performed to determine the sample characteristics in order to compare them with those after the cleaning treatment. This comparison will serve to detect possible morphological changes on the surface, removal of deposits or mechanical damage. The study is completed by scanning electron microscopy (SEM) and EDX microanalysis. A detailed analysis of the composition and texture of the samples using these techniques before and after cleaning should cover issues such as:

1. The chemical composition of the surface before and after the tested treatment.
2. The presence or absence of surface dirt deposits – environmental particles, biological remains, contamination particles, secondary alteration products, etc.

3. Dissolution or recrystallisation processes on the pictorial strata of original or added compounds.
4. Changes in porosity of the surface being cleaned in relation to its initial condition.
5. Physical alterations, particularly in the case of mechanical cleaning, which may involve processes such as grooves, grain breakage, intergranular decohesion, micro-crushing, differential erosions, etc.
6. Secondary product formation, e.g., recrystallisation of original components, new mineral phase growth, surface film generation, etc., particularly evident in the case of chemical cleaning treatments.

Assessment would continue by studying stratigraphic sections. The samples are initially observed using an optical microscope with reflected and polarised light and ultraviolet illumination, and subsequently using a scanning electron microscope with energy dispersive x-ray spectroscopy (SEM-EDX). These observations reveal, with regards the stratigraphic study of the reference sample, the level of cleaning achieved and the potential alterations of a physical/chemical and mechanical type that the cleaning treatment may produce in the polychromy layers. In particular, both microscopic techniques can be used to determine questions such as:

1. The chemical composition of the most superficial stratum before and after treatment.
2. The textural variations of the treated sample in relation to the untreated sample, both on the surface and in the most internal strata, with special attention to aspects such as the appearance of surface or deep microfissures, intergranular decohesion, erosion of grains constituting the polychrome layers, etc.
3. The existing thickness of the stratum or strata to be removed in relation to the initial situation.
4. Chemical modifications at both layer and granular compound levels (fillers, pigments), with special attention to phenomena such as the generation of secondary products (layers or grains), the dissolution of original components, the remobilization or modification of the binder, etc.

Figure 7 shows the reference polychromy microsample prior to testing, taken from a sculpture in Pórtico de la Gloria. In the stereoscopic microscopy image we can see a surface deposit that is also evident in the images of the stratigraphic section studied using optical microscopy and electron microscopy. Specifically, it reveals the existence of a surface deposit of variable thickness on the polychromy layer of lead white. In this case, the EDX microanalyses, together with the chromatographic analyses, detected the presence of calcium carbonate and sulphate, silicate compounds and organic compounds of a protein nature on the surface.

Figure 8 shows the study of the polychromy sample extracted after the cleaning test with a gel system. Viewing it with a stereoscopic microscope showed that the surface layer initially observed in the reference sample had been removed. The stratigraphic study confirmed the removal of the deposit, fully respecting the polychromy layer. The cleaning level was adequate since it enabled the preservation of a fine stratum of the coating layer in contact with the polychrome.

By contrast, the images in figure 9 show a case where the cleaning level achieved was excessive. The surface layer has been completely removed, partially impacting the polychromy. The stratigraphic study shows that the pigment particles were exposed to the exterior following removal of the deposit, causing a partial loss of the colour layer.

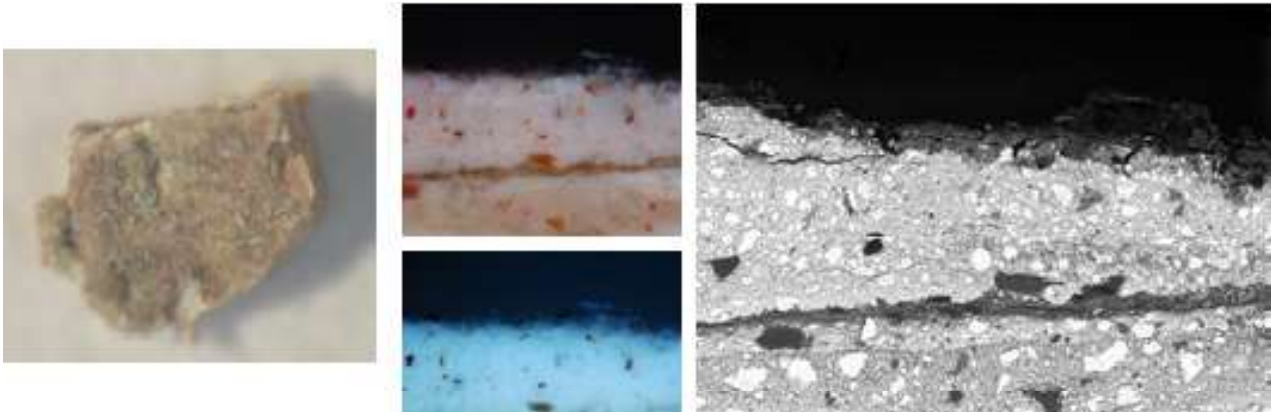


Figure 7. Image of the reference polychrome sample surface observed with a stereoscopic microscope and a stratigraphic study with an optical microscope and scanning electron microscope. Photograph: IPCE Materials Laboratory.

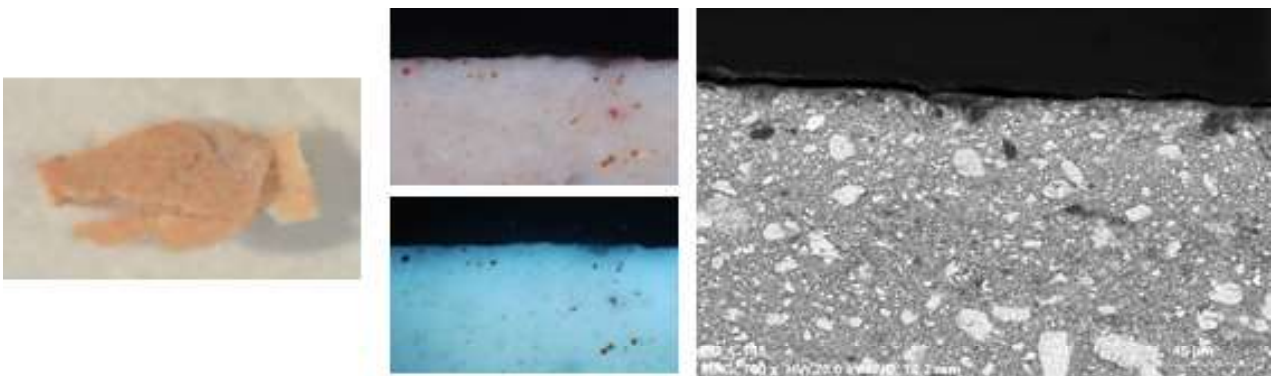


Figure 8. Image of the surface of the polychromy sample after the cleaning treatment. The cleaning treatment made it possible to conserve a thin layer of deposit, respecting polychrome integrity. Photograph: IPCE Materials Laboratory.

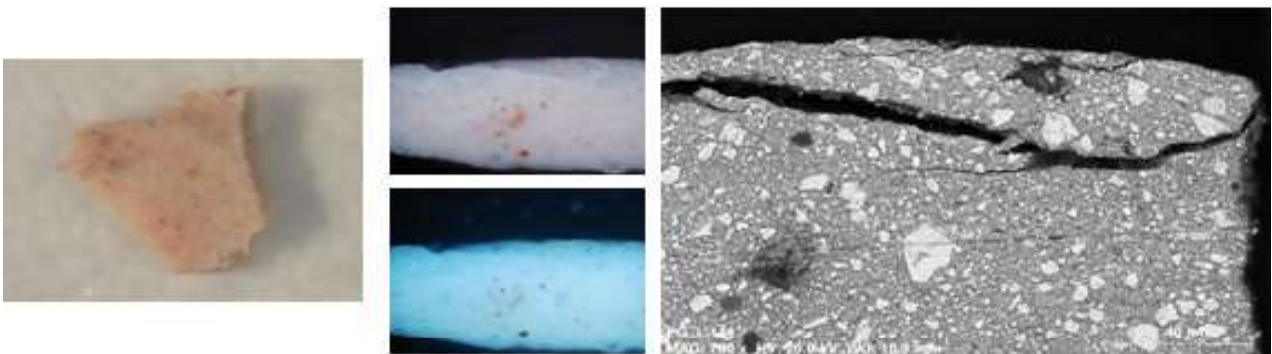


Figure 9. Image of the polychrome sample surface after the cleaning treatment observed with a stereoscopic microscope and stratigraphic study. The complete removal of the surface deposit and a partial loss of polychromy are observed. Photograph: IPCE Materials Laboratory.

Specific analyses

Risk of the oil polychrome layer leaching

This analytical procedure is only applicable to works with oil polychrome on stone. The purpose of these analyses is to detect organic compounds related to the presence of fatty binders, assessing the risk of the pictorial layer leaching during cleaning tests. It is thus possible to detect whether there is a mechanism for extracting some low molecular weight organic components present in

polychromy. The procedure does not apply to cleaning treatments which will involve the removal of repolychromy layers.

In this study, the gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) technique is tapped to analyse the materials used in the cleaning treatment, such as gels, rinsing materials, etc., to detect the compounds that make up the fatty binders, monitoring the presence of azelaic acid and suberic acid as elements indicative of leaching of some of the pictorial layer components. It is important to use an internal standard (ISTD)³ with this method. In all the samples where the ratio of the azelaic acid area to the ISTD area exceeded the established white threshold, i.e., the sample taken in an area with no polychromy, we concluded there was a risk of leaching of some pictorial layer components.

The chromatograms in figures 10 and 11 show the results obtained from the leaching risk assessment study involving a gel-based cleaning system in the polychromy of the Pórtico de la Gloria, based on the presence of the selected markers.

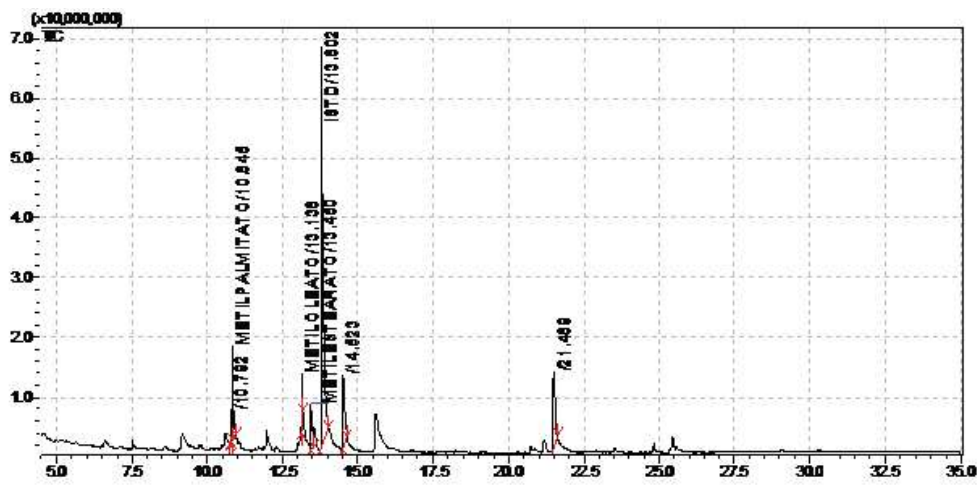


Figure 10. Chromatogram of the reference sample (white) where the presence of azelaic acid was not detected.

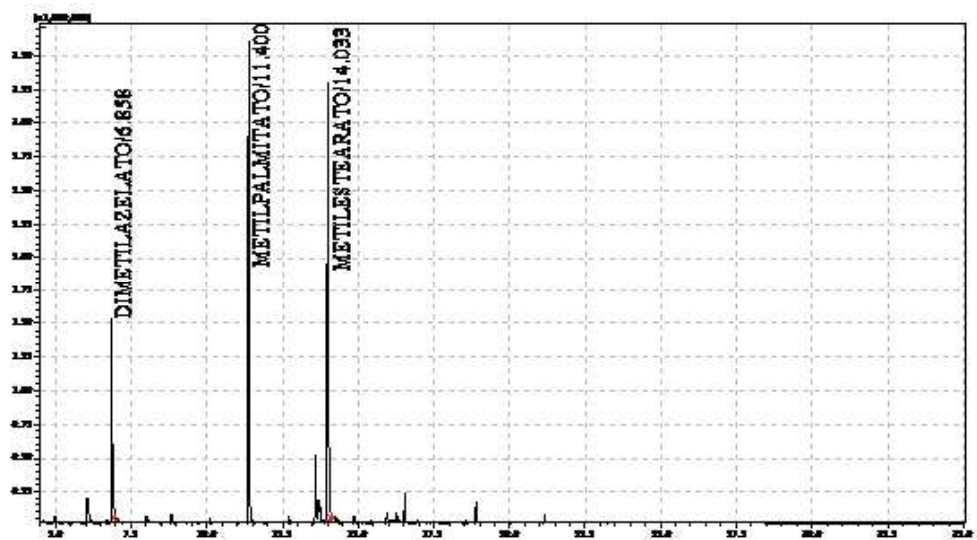


Figure 11. Chromatogram of the gel extraction sample used to assess the cleaning system.

³ A methanolic solution of 50 µg/ml nonadecanoic acid was used as the ISTD.

Chromatographic analyses of the white samples – initial reference – indicated the presence of appreciable amounts of fatty acids, especially palmitic acid and stearic acid, without detecting azelaic acid. By contrast, when the gel extract applied in the cleaning treatment was analysed, the GC-MS analysis determined the presence of azelaic acid, indicating the existence of a possible leaching mechanism of the polychromy layer.

Analysis to assess the permanence of residues in cleaning systems

The aim of this last analytical method is to detect residues related to the materials used in cleaning systems on pictorial layers. These residues include gels, thickeners, chelating agents or rinsing system waste such as cotton swabs and natural or acrylic sponges. These materials represent a risk to the conservation of colour strata due to their possible chemical-physical interaction with the materials forming the polychromy layer or with environmental agents of deterioration such as visible and ultraviolet radiation, humidity, biological factors, etc.

The detection of the components, i.e., markers, present in the materials used in the cleaning system, such as Agar gels, solvent gels, PVA/PVP hydrogels, surfactants, chelators, etc., is carried out by pyrolysis gas chromatography mass spectrometry (Pyr-GC-MS). This procedure is applicable to all pictorial techniques. Similarly, other materials used in the cleaning systems can be correctly identified by Fourier Transform-Infrared Spectroscopy (FTIR) or by scanning electron microscope-energy dispersive x-ray spectroscopy (SEM-EDX).

The analysis is performed on the rinsing systems used after cleaning – swabs, sponges, etc. It is also possible to analyse polychromy samples extracted after treatment to assess the presence of residues. In this case it is also advisable to have initial reference samples.

Conclusions

The reshaping of the protocol involved validating a system that allows to evaluate the incidence of applied treatments to be effectively assessed both before and throughout an intervention process. This aspect is of great importance due to the heterogeneity in the composition and state of conservation usually present in polychrome stone materials and the fact that situations do not remain constant throughout actions, allowing treatments to be adjusted according to the circumstances of each moment.

The possibility of making the protocol a national standard through the Asociación Española de Normalización y Certificación-AENOR and a European standard validated by the European Committee for Standardization would guarantee the impact and utility of the project in the field of cultural property conservation and also promote good practices and quality control in polychrome stone restoration interventions.

Acknowledgements

The authors thank the National Conservation Research Plan (PNIC) for its support and the collaboration of the researchers Andrés Sánchez Ledesma (Arte-Lab S.L.) and Daniel Vázquez Moliní of the Applied Optics Group of the Universidad Complutense de Madrid. Also to all the restorers involved in the intervention on the Pórtico de la Gloria in Santiago de Compostela cathedral.

Bibliografía / Bibliography

Alegre, F.; Arbués, J., y Rincón García, W. (2014): «El museo de la colegiata de Santa María de Calatayud», *Artigrama*, n.º 29, pp. 189-212.

- Bustamante, R., y Alonso, F. J. (2012): «Normalización del análisis de la piedra y conservación del patrimonio cultural», *VII Congreso geológico de España*. Disponible en: <https://www.researchgate.net/publication/237009458_Normalizacion_del_analisis_de_la_piedra_y_conservacion_del_patrimonio_cultural>.
- Carbó Alonso, F. (2010): *El Pórtico de la Gloria. Misterio y sentido*. Encuentro.
- Colombini, M. P., y Modugno, F. (2009): *Organic Mass Spectrometry in Art and Archaeology*. New York: Wiley-Blackwell.
- Cortazár García de Salazar, M., y Sánchez Ledesma, A. (2017): «Estudio de la secuencia de policromías y de la composición de los materiales empleados en las decoraciones del conjunto escultórico del Pórtico de la Gloria de la Catedral de Santiago de Compostela», *Informes y trabajos*, 15, pp. 114-170.
- Cremonesi, P., y Signorini, E. (2012): *Un approccio alla pulitura dei dipinti mobili*. Il Prato.
- Doherty, T., y Stavroudis, C. (2012): «Desarrollando sistemas de limpieza para pinturas sensibles al agua mediante ajuste del pH y de la conductividad», *Conservación de Arte Contemporáneo, 13ª Jornada*. Madrid: Museo Nacional Centro de Arte Reina Sofía, pp. 39-46.
- Graham, I. (1953): «The Effects of Solvents on Linoxyn Films», *Journal of the Oil and Colour Chemists' Association*, n.º 36, pp. 500-506.
- Lluveras, A.; Bonaduce, I., y Andreotti, A. *et al.* (2010): «GC/MS Analytical Procedure for the Characterization of Glycerolipids, Natural Waxes, Terpenoid Resins, Proteinaceous and Polysaccharide Materials in the same Paint Microsample Avoiding Interferences from Inorganic Media», *Analytical Chemistry*, vol. 82, n.º 1, pp. 376-386.
- Matteini, M., y Moles, A. (2001): *La química en la restauración: los materiales del arte pictórico*. San Sebastián: Nerea.
- Milles, J. S., y White, R. (1987): *The Organic Chemistry of Museum Objects*. London: Butterworths.
- Ministerio de Cultura y Deporte: *Los Planes Nacionales*. Disponible en: <<http://www.mecd.gob.es/planes-nacionales/planes-nacionales.html>>.
- Pérez, P. P.; García, M.^a A., y Ferrazza, L. (2017): «Aportación de los estudios científicos a la restauración del Pórtico de la Gloria de la Catedral de Santiago de Compostela: análisis de las alteraciones», *La Ciencia y el Arte VI. Ciencias experimentales y conservación del patrimonio*. Madrid: Secretaría General Técnica de la Subdirección General de Documentación y Publicaciones, Ministerio de Educación, Cultura y Deporte, pp. 134-151.
- Sánchez Ledesma, A.; Muro García, C., y Gayo García, M. D. (2012): «Protocolo para la evaluación del riesgo de sistemas de limpieza con disolventes orgánicos en superficies pintadas al óleo». *Conservación de Arte Contemporáneo, 13ª Jornada*. Madrid: Museo Nacional Centro de Arte Reina Sofía, pp. 317-328.
- Skoog, D. A., y West, D. M. (1989): *Análisis instrumental*. México: McGraw Hill.
- Tsuge, S.; Ohtani, H., y Watanabe, C. (2011): *Pyrolysis-GC/MS Data Book of Synthetic Polymers*. Amsterdam: Elsevier.
- Vázquez Varela, J. M. *et al.* (1996): *100 obras maestras da arte galega*. Vigo: Nigra Arte, pp. 76-77.