

ANÁLISIS DE LA VEJIGA DE ESTURIÓN COMO ADHESIVO EN CREACIONES ARTÍSTICAS Y SU EMPLEO EN CONSERVACIÓN Y RESTAURACIÓN DE BIENES CULTURALES

J. Bueno y E. Vázquez

*Departamento de Pintura, Universidad de Sevilla, C/Laraña, 3, 41003-Sevilla;
javierbueno@us.es; h_vazquez@hotmail.es*

La preparación del producto llamado comúnmente *isinglass* o ictiocola se obtiene a partir de distintas partes de peces siendo un producto utilizado desde la antigüedad en el campo artístico por su capacidad adhesiva. El producto obtenido a partir de la vejiga natatoria de esturiones es considerado un material de alta calidad que destaca por su eficacia a bajas concentraciones. Su alto precio, ya que la oferta en el mercado es mucho menor a la demanda, limita su utilización a restauraciones de obras de arte especialmente delicadas como documentos, pergaminos, iconos y otros bienes culturales.

Las colas naturales más utilizadas en la creación artística y restauración, son soluciones principalmente acuosas que pueden ser de origen vegetal (gomas y almidones) o animal. En el caso de las colas animales, estas se obtienen tras cocer en agua partes de estos animales que contienen colágeno (piel, los huesos o los tendones). Al cocerse y posteriormente al enfriarse, este colágeno se transforma en gelatina. El colágeno es insoluble en agua, pero con ayuda del calor, forma un gel por lixiviación. Se trata de una proteína termalmente inestable desnaturalizándose sobre los 29 °C, a esta temperatura pierde la estructura transformándose en gelatina. Los colágenos de pescado son fácilmente gelatinizados, fácilmente desnaturalizados y solubilizados por ácidos y álcalis, son atacados por tripsina y se disuelven mediante detergentes aniónico¹. Scicolone² hace una sutil diferenciación entre la cola y la gelatina, ya que aunque la cola es un adhesivo formado en gran parte por gelatina, el colágeno con el que se prepara la gelatina o la cola se encuentra asociado a otros materiales proteicos (queratina, elastina, etc.), materiales orgánicos no proteicos y sales inorgánicas, que pueden permanecer en mayor o menor medida en la cola. Así, la forma más impura es la cola (cola fuerte), y se emplea solamente como adhesivo; la forma más pura, la gelatina, se usa cuando se necesita un adhesivo o un aglutinante especialmente fino.

Estudios comparativos de la cola procedente de vejiga natatoria de esturión, con colas de vejiga natatoria de otros peces (lucio y carpa)³, dan el siguiente resultado: el esturión produce 10 o 15 veces más peso en *isinglass* por unidad de pez que el de las otras especies mencionadas, de las que solo se obtienen un 1 o 2 % de producción. En cuanto a la capacidad de adhesión, la cola obtenida del esturión era el adhesivo más homogéneo y de mayor fuerza. Las mayores diferencias entre los distintos adhesivos, se observaron al calentarse, una o dos horas a temperaturas más bajas 50-60°C. A temperaturas más altas, no hay diferencias notables, es decir, el adhesivo a partir de la vejiga natatoria de la carpa y el lucio, probaron ser tan útil como el pegamento del esturión. Sin embargo el uso en restauración de obras de arte en muchos casos requiere una temperatura de trabajo que no sea excesiva.

La cola de esturión ha tenido en los procedimientos artísticos diversas aplicaciones a lo largo de la historia: adhesivo de objetos delicados, fijativo, aditivo en la composición de temples, aislante textil, adhesivo de dorados e incluso para la fabricación de papel traslúcido. No obstante, este producto también ha sido empleado en el campo de la conservación- restauración como:

- Consolidante y fijativo⁴, junto a las colas de conejo y la *colletta*. es empleada hoy sobre todo para pinturas sobre tabla, siendo uno de los métodos tradicionales gracias a su excelente poder adhesivo. En pintura moderna la cola de esturión, frente a otras colas animales, es muy empleada ya que mancha menos las superficies de color delicadas y colores claros
- En refuerzos de soportes textiles de obras pictóricas en mal estado (reentelado). Desde el siglo XVIII, en los países bálticos (como la Unión Soviética y Alemania) se ha realizado el entelado con cola de esturión⁵, por considerarse más duradera y elástica que el resto de colas animales. Villarquide⁴ también recoge el uso de la cola de esturión para el entelado, añadiendo que es mezclada con miel y agua para su aplicación. En comparación con la gacha menciona que tiene menos consistencia espesa que una gacha, y al requerir una temperatura de aplicación muy baja (30°).

- Para la fijación de desprendimientos de capas pictóricas y sobre dorados (en reintegraciones de zonas perdidas o para la fijación de abolsamientos, aplicándose en este último caso una baja proporción de cola de esturión o siluro inyectada bajo la lámina de oro).
- En restauración de documentos en papel, para adherir refuerzos o rellenar agujeros mezclada con pulpa o fibras de papel.

En España contamos con varias piscifactorías repartidas por el territorio nacional que aunque comercializan el esturión, consideran la vejiga un producto residual. Este producto es importado a nuestro país principalmente desde una empresa de origen alemán. Se comercializa de dos maneras: como un preparado (polvo, una pasta o como un líquido altamente viscoso) o la propia vejiga desecada. La obtención y elaboración del producto requiere que las condiciones experimentales estén controladas. Esto hace que la colaboración entre los centros de investigación universitarios y especializados y una piscifactoría ha sido una labor fundamental ya que nos ha permitido conocer las condiciones medioambientales en las que se desarrollan los ejemplares y realizar un estudio comparativo entre un tipo de vejiga y preparados comerciales (de origen extranjero) y un tipo de vejiga natatoria de origen nacional.



Figura 1 y 2. Aspecto de la vejiga fresca procedente de Riofrío antes del proceso de secado. En la imagen de la derecha se ha eliminado la fina membrana negra que la envuelve.

En 2012 se inició un proyecto de investigación conjunto universidad-empresa en la que gracias a la colaboración entre la Universidad de Sevilla (US), la Universidad de Granada (UGR) y empresa *Caviar de Riofrío S.L.* se llevó a cabo una primera fase de la investigación para la caracterización, producción y comercialización de la vejiga del esturión producido en Riofrío (Granada) y su empleo como adhesivo orgánico en el campo patrimonial. No obstante, el pasado 2014 se amplió este estudio con una segunda fase de investigación a la que se han sumado otras instituciones como la Universidad de Almería (UAL), la Universidad de Pablo de Olavide (UPO) y el Instituto Valenciano de Conservación y Restauración (IVCR) (CEI. Convocatoria de ayudas económicas “Campus de excelencia internacional en Patrimonio, Patrimonium 10” para programas de generación de investigación de referencia internacional en materia de patrimonio cultural y natural. Financiación: 9000€. Duración: 23/10/2014-23/10/2015).

Coordinado desde la Universidad de Sevilla, la línea de investigación interdisciplinar desarrollada en este proyecto ha permitido llevar a cabo un completo análisis de tres productos:

- Vejigas frescas procedentes de una piscifactoría de Riofrío (Granada).
- Vejigas secas suministradas por una empresa nacional dedicada a la comercialización de productos de conservación y restauración de Bienes Culturales que importa estas vejigas de origen alemán.
- Cola de piel de esturión en polvo suministrado por una empresa nacional dedicada a la comercialización de productos de conservación y restauración de Bienes Culturales.

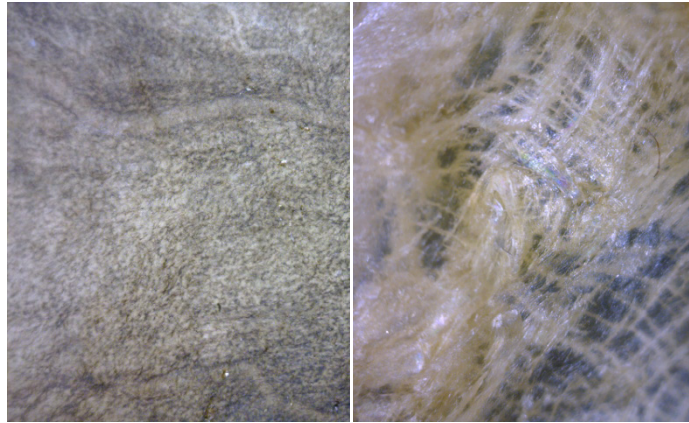


Figura 3 y 4. Macrofotografías de la superficie de los dos tipos de vejiga investigadas. La imagen de la izquierda procede de los esturiones criados en la piscifactoría de Riofrío y la imagen de la derecha pertenece a una marca comercial.

Cada una de las instituciones implicadas ha utilizado estos productos en los análisis que se exponen a continuación.

Universidad de Granada (UGR)

- Determinar la sistemática para la extracción y tratamiento de la ictiocola, siendo la toma de muestras igual en todos los casos.
- Desarrollar el protocolo de selección de la materia prima, las vejigas de esturión en sus distintos pasos: toma de muestras, preparación de muestras frescas, secado natural o acelerado en estufa, posible aplicación de biocidas preventivos, envasado y almacenaje y estudio de caducidad.
- Iniciar el estudio histológico y químico de la vejiga de esturión de la familia *ascipenserinae*. En los análisis realizados se han tenido en cuenta los siguientes parámetros:
 - Proteínas, cenizas, lípidos, humedad de acuerdo con la AOAC (2005).
 - Humedad: Desecación en estufa (Heraeus) a 105 °C hasta peso constante.
 - Cenizas: por incineración en horno mufla (Heraeus) a 500 ±5 °C hasta peso constante (24 h).
 - Lípidos: mediante el método Soxhlet por extracción con éter dietílico.
 - Proteínas: según el método Kjeldahl. La digestión con ácido sulfúrico en digestor Büchi y destilación con NaOH al 40%.
 - Determinación del contenido en aminoácidos según el método descrito por Church⁶.
 - Estudio Histológico de la vejiga natatoria, piel y tejido esquelético cartilaginoso con análisis por Microscopía Óptica. Tras la fijación de las muestras, éstas han sido tratadas mediante la técnica histológica realizando una tinción final con Hematoxilina-Eosina.
 - Estudio mediante Microscopía Electrónica; para conocer la ultraestructura de los diferentes tipos celulares presentes en las diferentes estructuras.
 - Examen con microscopía electrónica de transmisión (TEM); para ello porciones de las diferentes regiones de estudio han sido fijadas en glutaraldehído al 4% en tampón cacodilato⁷, postfijadas con OsO₄ al 1,5% en el mismo tampón, deshidratadas en acetona e incluidas en Epón-812⁸. Las secciones ultrafinas obtenidas a continuación, serán contrastadas con acetato de uranilo y citrato de plomo⁹ y visualizadas en un microscopio electrónico Zeiss-902 en el Centro de Instrumentación Científica (CIC) de la Universidad de Granada.
 - Examen con microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM); para ello y previa fijación con glutaraldehído al 4% y deshidratación en acetona, las muestras se han aclarado con acetato de amilo y se han desecado en el punto crítico con CO₂. Tras un ligero metalizado con oro se visualizarán con un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo GEMINI-1530 de LEO (CIC de la Universidad de Granada).

Universidad de Almería (UAL)

- Determinación del color con espectrofotómetro de color.
- Determinación de componentes minerales por espectrofotometría de masas.
- Determinación del contenido en colágeno por el método basado en la determinación del contenido en hidroxiprolina (método ISO 3496; BS 4401 parte 11)¹⁰ previa hidrólisis ácida de la muestra. Se han cuantificado las fracciones solubles del colágeno (ASC y PSC) y se ha estudiado la influencia del pH y la concentración de NaCl sobre su solubilidad.

Universidad Pablo de Olavide (UPO)

- Aplicación de la técnica de ADN Barcoding para la identificación de especies a las que corresponden diferentes muestras de vejigas de esturión.

Instituto Valenciano de Conservación y Restauración

Se iniciarán los siguientes procesos para el estudio de propiedades y comportamientos físicos, químicos, mecánicos y ópticos de films:

- Preparación del adhesivo en film para su testado:
 - Extracción a partir de las vejigas natatorias.
 - Secado del adhesivo.
 - Disolución % para testado.
 - Obtención de films.
- Al films resultante se le han aplicado las siguientes técnicas de análisis:
 - Colorimetría.
 - Ensayos mecánicos de tracción en condiciones estándar.
 - Brillo.
 - PH de la solución y en film.
 - Medición del grosor del film.

Agradecimientos. CEI, Alberto Domenzain (Piscifactoría Caviar de Riofrío, Granada). A los miembros del grupo de investigación, Dr. Fernando Infante del Rosal (US), Ramón Carmona Martos (UGR), Ana Sanz Rus (UGR), Cristina Trenzado Romero (UGR), Rosa M^a Ferrer-Martín (UGR), M^a Dolores Suárez Medina (UAL), Tomás Fco. Martínez Moya (UAL), M^a Isabel Sáez Casado (UAL), M^a José Sánchez-Muros Lozano (UAL), Fernando García Barroso (UAL), Dolores Segura Pachón (UPO), Gemma Contreras Zamorano (IVCR), M^a Teresa Pastor Valls (IVCR), Livio Ferrazza (IVCR).

¹ D. Hickman, T.J. Sims, C.A. Miles, A.J. Bailey, M. de Mari, M. Koopmans, *Journal of biotechnology*, **2000**, 79, 245-257.

² G. Scicolone, *Restauración de la pintura contemporánea*, Nerea, San Sebastián, **2002**, p. 177.

³ K. Geissinger, C. Krekel, *Zeitschrift für Kunsttechnologie und Konservierung*, **2007**, 21(2), 317-329.

⁴ A. Villarquide, *La pintura sobre tela II*. Nerea, San Sebastián, **2005**.

⁵ A. Calvo, *Conservación y restauración de pintura sobre lienzo*. Ediciones del Serval, Barcelona, **2002**.

⁶ F.C. Church, *J. Dairy Sci.*, **1983**, 66, 1219-1227.

⁷ M.L. Watson, *J. Biophys. Biochem. Cytol.*, **1958**, 25, 475-478.

⁸ C.N. Burke, C.W. Geiselman, *J. Ultrastructure Research*, **1971**, 36, 119-126.

⁹ E.S. Reynolds, *J. Cell Biol.*, **1963**, 17, 208-212.

¹⁰ ISO 3496; BS 4401 parte 11. International Organization for Standardization. ISO 3496-1978. *Meat and meat products- Determination of (-)-hydroxyproline content (Reference method)*, **1978**.