

## Caracterización de los materiales y de la técnica pictórica

*Este estudio se basa en la aplicación de diferentes técnicas analíticas e instrumentales, con la finalidad de determinar la técnica pictórica y los materiales de composición del pendón de la iglesia parroquial de San Miguel de Conques. De esta manera se pueden comprender las alteraciones observadas, ayudar a determinar las causas, decidir el proceso de restauración y los parámetros de conservación más adecuados, y a la vez nos permite obtener más datos de la forma de trabajar del artista.*

**Rosa Rocabayera Viñas.** Profesora de Biología, Física y Química de la ESCRBC. rrocbay@xtec.cat

**Lidia Balust Claverol.** Profesora de Conservación y Restauración de Pintura de la ESCRBC. lbalust@xtec.cat

### OBSERVACIÓN MACROSCÓPICA

La observación del estado de conservación de la pieza y los exámenes globales con luz UV, transmitida, rasante y reflectografía de infrarrojo (RIR)<sup>1</sup> se realizaron en el taller de segundo curso de Conservación y Restauración de Pintura y pusieron de manifiesto la importante degradación que sufría tanto a nivel de soporte como de capa pictórica. Especialmente interesante fue el examen con RIR ya que el reflectograma<sup>2</sup> obtenido mostró que el dibujo preliminar estaba realizado a carbón (dada la reflectancia de la muestra) y en forma de esbozo rápido, pero con más destreza y calidad que la propia pintura.

### ANÁLISIS DEL SOPORTE

El entramado de una tela puede estar constituido por diferentes tipos de fibras. Esto puede darse en cada uno de los hilos y en diferente cantidad, por lo que será necesario el estudio de éstos de forma individualizada. El objetivo de este análisis es la determinación del tipo de tela utilizada por el artista mediante el estudio de sus fibras.

El análisis del soporte se realizó mediante técnicas histológicas y microscópicas aplicadas a la identificación de fibras.

### Metodología

Primero se estudia la tipología del ligamento de la tela y a continuación se extrae un hilo para determinar la trama y la urdimbre. Cada uno de ellos debe ser estudiado por separado ya que pueden tener un origen distinto y, por lo tanto, se estudian como objetos únicos.

Las fibras son la unidad más sencilla de los hilos y, por ello, deberemos proceder a partir de éstos hasta llegar a determinar el origen de las fibras de la trama y de la urdimbre. La identificación de las fibras se realiza siguiendo un protocolo, según el cual las muestras de los hilos son tratadas para recuperar la morfología el máximo de natural posible y ser observadas en una preparación microscópica con luz polarizada y luz transmitida.

De la trama y la urdimbre se han separado dos muestras que han sido tratadas en húmedo para limpiar los restos de cola. Posteriormente, el tratamiento por ebullición permite hinchar la fibra y favorecer el resultado de la observación con el microscopio óptico para determinar su morfología característica.

### Resultados

El estudio puso en evidencia que se trata de una tela de fibra de lino con trama densa y con un tejido de tafetán sencillo, con una densidad de 14 hilos de trama por 13 hilos de urdimbre por cm<sup>2</sup>. Los hilos son un poco gruesos y presentan irregularidades y nudos en todo el tejido. La torsión de los hilos, tanto de la trama como de la urdimbre, presentaba una desviación en Z, aun-

que a causa de su estado de degradación la torsión no era muy pronunciada. Cada hilo presenta un solo cabo, pero los de la trama son un poco más gruesos porque tienen de 90 a 100 fibras, mientras que los de la urdimbre tienen entre 70 y 80.

La muestra manifestaba un envejecimiento general por oxidación que la oscurecía y debilitaba. A pesar de todo, se manifestaban las características típicas de la fibra, en su sección transversal y longitudinal, a microscopía óptica con luz transmitida y polarizada. La fibra vista longitudinalmente presentaba una estructura cilíndrica bastante regular, lisa en superficie y extensa en línea recta, con un diámetro aproximado de 20 micras y con nudosidades alternas. En sección transversal se apreciaba el canal interior de dimensiones reducidas y su morfología poligonal sólo visible en algunos casos a causa de su envejecimiento.

Hay que señalar también que se constató el ataque de hongos, que se observaban muy adheridos a las fibras.

### ANÁLISIS DE LAS POLICROMÍAS

#### Metodología

Se extrajeron varias muestras de zonas representativas, etiquetadas como microestratigrafías de 01 a 06. Las muestras recogidas fueron observadas a microscopía óptica estereoscópica para determinar sus características como fase previa a la embutición.

Las muestras embutidas en resina se cortaron y se pulieron para conseguir la estratigrafía y poner en evidencia su grosor y textura. A continuación se seleccionaron aquellas más idóneas para realizar láminas delgadas y estudiarlas mediante el microscopio óptico petrográfico a través de luz polarizada. Con dicho microscopio se utilizó luz transmitida y luz reflejada en campo oscuro. Estas observaciones permitieron ver las propiedades físicas de los componentes y pigmentos, así como mejorar el contraste entre fases y capas de policromía.

Posteriormente se estudiaron las muestras más representativas con microscopía electrónica de barrido (SEM), previamente tratadas con una fina capa de carbón y siguiendo la siguiente fase de trabajo:

- En primer lugar se hizo una observación general de cada muestra, reconociendo su microestructura y capas, mediante una imagen tipo *Back-Scattered-BSEI*. Dichas imágenes son conocidas como contraste de densidades, ya que los tonos claros y brillantes manifiestan alta densidad atómica y los tonos de color gris oscuro los componentes de baja densidad. El resultado permite observar mejor el contraste general entre las distintas capas y componentes, sobre todo las cargas y pigmentos.
- Sobre la imagen anterior se seleccionaron varias áreas significativas de cada capa y se realizó, cuando era conveniente, una imagen tipo *Back-Scattered-BSEI* de alta resolución y un análisis por puntos (multipuntual) para determinar la composición elemental de las partículas más representativas y frecuentes. Este microanálisis se realizó mediante espectroscopia atómica de rayos X tipo X-EDS.
- En algunas muestras se hizo un mapa de composición *mapping de Z*, que indica la distribución de tipo semicuantitativo de varios elementos en una zona de las anteriormente citadas, lo cual permite determinar tanto los componentes mayoritarios de cada capa en general como de la partícula de un pigmento concreto.

### Resultados

Nº Muestra	Color	Elementos	Pigmento
01	Rojo	S, Hg, Si, K, Al	Cinabrio, tierras
02	Amarillo	As, S	Oropimente
03	Marrón	Pb, Fe, Si, Ca, Al	Bianco de plomo, tierras

**Muestra 01.** Constituida por una matriz de granos de color rojo oscuro (tierras rojas) y partículas de rojo oscuro (cinabrio natural).

Pero hay que decir que la proporción de tierras rojas era mucho mayor que la del cinabrio.

El cinabrio, llamado también bermellón, es un pigmento muy antiguo, que los egipcios ya utilizaban y era conocido en la antigüedad también con el nombre de *minium*.<sup>3</sup>

Es un pigmento de color rojo vivo que, a causa de su composición (sulfuro de mercurio natural), es muy tóxico; pero era uno de los pigmentos más apreciados y caros de la antigüedad y, por eso, probablemente se encuentra en tan poca cantidad en esta mezcla.

Cennino Cennini cuando habla de este pigmento dice: "Rojo es un color que se llama cinabrio; y este color se hace con alquimia, trabajando con alambique; del cual, como sería muy largo de explicar su receta, lo dejo estar. ¿La razón? Porque si quieres cansarte encontrarás muchas recetas, especialmente haciendo amistad con frailes,"<sup>4</sup> en alusión a la compleja forma de obtención de este pigmento.

El mismo Cennini, aconseja también: "Compra cinabrio entero, nunca triturado o molido. La razón: que la mayoría de las veces se adultera con minio o con ladrillo triturado". Al parecer, desde la antigüedad, este pigmento fue uno de los más adulterados o falsificados, como lo corrobora el mismo Plinio en su *Historia Natural*, diciendo que se mezclaba con minio de plomo y diferentes almágres.<sup>5</sup>

No es muy resistente a la luz, ya que ennegrece expuesto al sol. En un principio se creía que la causa eran los rayos ultravioletas,<sup>6</sup> pero después de realizar unas pruebas empíricas, parece ser que la luz solar más rica en infrarrojos es la que ocasiona más degradación al pigmento, contrariamente a lo que era de esperar.<sup>7</sup>

En nuestro caso, se encuentra muy degradado a causa, probablemente, del efecto de la luz y de las malas condiciones de almacenaje.

**Muestra 02.** Es una capa muy fina constituida por partículas muy trituradas de un color que parece amarillo.

En esta capa, la identificación de arsénico hizo pensar en la presencia de oropimente.

El oropimente –también llamado "amarillo real", entre muchos otros nombres– es un pigmento muy tóxico debido a su composición de trisulfuro de arsénico  $As_2S_3$ .<sup>8</sup> Plinio, consciente de su naturaleza letal, lo llamaba *arrhenicum*, de donde deriva la palabra "arsénico".<sup>9</sup>

El nombre "oropimente" aparece a mitad del siglo XII y proviene del latín *auripigmentum*, palabra compuesta de *aurum*, que significa oro y *pigmentum*, color o pigmento.<sup>10</sup>

Se trata de un amarillo antiguo citado ya por Plinio y Vitruvio, y que hace poco se pudo identificar en una mortaja egipcia, restaurada en la ESCRBCC y datada a inicios del siglo I dC.<sup>11</sup> Actualmente se encuentra totalmente en desuso, pero aún figura en una lista de colores disponibles para acuarela en 1901.<sup>12</sup>

En nuestra pieza se encuentra mezclado con otro pigmento que no se ha podido identificar.

**Muestra 03.** Capa pictórica de poco grueso, de granulometría fina donde se observa la presencia de blanco de plomo mezclado con tierras rojas.

El blanco de plomo –también llamado *cerussa* o blanco de plata, entre otros– ha sido uno de los pigmentos más utilizados en la pintura. Etimológicamente, la palabra *plomb* aparece a finales del siglo XII, del latín *plombum*, y toma su forma actual en el siglo XV.<sup>13</sup>

Se trata de un carbonato básico de plomo y, debido a esta composición, es muy tóxico.

Aunque se puede encontrar en estado natural de carbonato (*cerussita*), normalmente es el resultado de un proceso químico, y por eso podemos decir que es uno de los pigmentos artificiales más antiguos que se conocen. A pesar de eso, en muchas ocasiones se encuentra mezclado o adulterado con otras cargas.<sup>14</sup>

Es un pigmento tan antiguo que se conoce una escultura que lo contiene, encontrada en Abydos (Alto Egipto) y datada el año 3800 aC.<sup>15</sup> Pero también sabemos que fue uno de los pigmentos principales de la paleta de los pintores, de modo que hacemos nuestras las palabras de Philip Ball cuando dice: "Es difícil imaginar la historia del arte sin el plomo blanco, puesto que las otras opciones primitivas (greda y hueso molido) no pueden dar aquella opacidad marfileña que todo artista necesita. Hasta el siglo XIX el plomo blanco no fue sustituido por nuevos productos sintéticos; antes de eso fue el único pigmento blanco de la paleta europea para la pintura de caballete al óleo. ¿Cómo podría haberse logrado el brillo de los claroscurros renacentistas más que con esta sustancia de fabricación química? ¿Dónde más habrían podido encontrar los maestros flamencos del barroco un blanco que oponer a sus intensos negros? Y por añadidura, la ubicuidad de este pigmento nos deja ver los trucos de los viejos maestros. El plomo absorbe fuertemente los rayos X, de manera que éstos revelan los bocetos blanqueados en las etapas preliminares de una obra".<sup>16</sup>

Finalmente, hay que decir que en la pieza que nos ocupa, este pigmento se encuentra aplicado con una técnica de temple, aunque muchos estudiosos lo aconsejan solamente en la técnica del aceite, porque consideran que en técnicas de temple o fresco, se puede encontrar en contacto con la cal que lo oscurece.

## Conclusiones

Todos los pigmentos encontrados en esta pintura, aparte de tóxicos, tienen en común la característica de que se utilizaron desde la antigüedad hasta finales del siglo XIX y, por lo tanto, es muy difícil aventurar una datación exacta.

El hecho de que se trate de un estandarte procesional y de que esté realizado con una calidad artística no demasiado afortunada, parece que se contradice con la calidad de los pigmentos utilizados, sobre todo con el cinabrio y el oropimente, que son dos pigmentos bastante caros. Por eso, creemos que sería interesante continuar investigando los materiales de composición de esta pieza, para poder llegar a una conclusión más certera.

## ANÁLISIS BIOLÓGICO

### Metodología. Toma de muestras

Se decidió realizar una recogida de muestras, allí donde se manifestaban manchas oscuras, identificadas a simple vista como ataque de hongos, para poder identificar el agente de alteración y determinar su fenomenología.

### Procedimiento

Se recoge el material mediante técnicas axénicas en diferentes zonas. En este caso la forma de tomar las muestras fue la determinada por el ICCROM con su norma estandarizada para cualquier muestra de origen orgánico. El método sirve para evaluar de manera cuantitativa y cualitativa el contenido microbiológico.

Para recoger la muestra de la superficie de la capa pictórica se utilizan hisopos humectados en solución salina.

Cuando llega el contenido de los muestreadores al laboratorio, es homogeneizado y sembrado de manera controlada inoculando un volumen determinado (0,5 ml) en cada placa para poder así evitar un desarrollo excesivo. De cada tubo se realizan dos siembras en placa con medio de cultivo MEA.

Posteriormente, las observaciones microscópicas nos permiten determinar las características taxonómicas. Los diferentes materiales recogidos se observan con la ayuda del microscopio binocular o estereoscopio, que nos permite seleccionar las muestras más adecuadas para su estudio posterior. Bajo la lupa binocular son observadas las placas de cultivo; de esta manera se puede controlar el número de colonias, características, forma, color, aspecto, etc. También permite aislar las colonias y hacer las preparaciones para ser observadas al microscopio.

Por otro lado, el microscopio óptico (Jenaval, ZEISS), que permite trabajar hasta 1000 aumentos, es imprescindible para identificar las especies a partir de las medidas y morfologías observadas en cada caso. En algunos casos, la observación se ha de complementar con contraste interferencial (Leitz DMRB-Leica).

## Resultados

En las muestras tratadas se encontraron hongos de la familia de las dematiaceas y actinomicetos.

Concretamente se pudieron detectar tres tipos diferentes de hongos *Alternaria alternata*, *Penicillium sp.* y *Chaetomium sp.*

Tanto el *Penicillium sp.* como el *Chaetomium sp.* son hongos que se alimentan de celulosa. Ambos provocaron pequeñas manchas negras en zonas dispersas de los pliegues del perímetro de la tela y se presentaban en diversas fases de su desarrollo causando la pudrición de la tela.

El *Penicillium sp.* es un hongo saprofito deteriorador de materia orgánica de naturaleza diversa, y en nuestro caso, es probable que se alimentara de la cola utilizada como aglutinante de la pintura. La suciedad y la humedad son los condicionantes del desarrollo de estos hongos, pero en cualquier caso han encontrado los nutrientes idóneos para su crecimiento.<sup>17</sup>

La *Alternaria alternata* es un hongo capaz de deteriorar materia orgánica de naturaleza diversa. Estos organismos pertenecen a los actinomicetos que tienen melanina en su contenido celular y, por lo tanto, pueden soportar condiciones extremas.

Estos microorganismos tienen como hábitat prioritario el suelo y pueden ser distribuidos por el viento bajo forma de partículas aerovagantes y, por ello, pueden contaminar soportes con la presencia de nutrientes, siempre que haya humedad suficiente. Aunque normalmente es en la parte trasera del cuadro donde se desencadena el crecimiento fúngico, en esta ocasión el ataque procede de la parte externa de la capa pictórica, penetrando hacia el interior. Esto es síntoma de una humedad muy elevada en el ambiente.<sup>18</sup> Los cúmulos de polvo presentes en la superficie de la pieza dan pie a la interpretación de que este tipo de suciedad, largamente depositada sobre el estrato pictórico, puede haber colaborado en la infección, sin olvidar las condiciones ambientales de humedad relativa elevada que el mismo polvo, como material higroscópico que es, puede haber potenciado.

Por otro lado, los micromicetos son susceptibles de generar enzimas de tipo proteasa y descomponer fácilmente aquellas sustancias que contienen algún tipo de proteína. El crecimiento biológico, además de crear alteraciones cromáticas, puede cambiar la porosidad del material pictórico. Puesto que las proteínas forman parte de la capa pictórica, es razón suficiente para que los organismos penetren y degraden este material.

Afortunadamente, el ataque de estos hongos se encontraba en una fase muy inicial y se pudo parar a tiempo su desarrollo que, por otra parte y tal como se comprobó en una muestra de fibras afectadas vistas al microscopio óptico, era muy agresivo y perjudicial para la conservación del tejido.

## FOTOGRAFÍAS

1. Imagen de la cara A del pendón vista con IR, mediante Videcón (Fotografía: Lúdia Balust).
2. Hilo de la tela teñido de color rojo, visto con lupa binocular a 40x (Fotografía: Rosa Rocabayera).
3. Fibra de lino vista con microscopio óptico de transmisión, 100x (Fotografía: Rosa Rocabayera).
4. Estratigrafía de una muestra de color rojo vista con lupa binocular a 40x (Fotografía: Rosa Rocabayera).
5. Mapa de distribución de elementos de la muestra 01, correspondiente al color rojo, (EDX-Mapping SEM) (Fotografía: Servicio de Microscopía Electrónica de la UAB).
6. Espectro de elementos del pigmento rojo (cinabrio), con XEDS (Fotografía: Servicio de Microscopía Electrónica de la UAB).
7. Detalle de un ataque de hongos localizado en la parte inferior de la cara B del pendón (Fotografía: Lúdia Balust).
8. Imagen de los diferentes tipos de hongos tomada con microscopio óptico de transmisión a 100x (Fotografía: Rosa Rocabayera).
9. Imagen en microscopio electrónico (imagen de secundarios SEI-SEM) a 100x, de una muestra donde se observa la capa pictórica sobre las fibras de lino, invadidas por hifas de hongos (Fotografía: Rosa Rocabayera).

## NOTAS

<sup>1</sup> La radiación reflejada por una obra delante de una lámpara incandescente se detecta mediante un sistema sensible a la radiación infrarroja (2000 nm aproximadamente de longitud de onda), llamado Videcón.

<sup>2</sup> Imagen obtenida con Videcon y reflejada en una pantalla.

<sup>3</sup> Nombre que, según Antoni Pedrola, podría relacionarse con la palabra miniatura, referente a los manuscritos medievales. Para más información ver Antoni PEDROLA, *Materials, procediments i tècniques pictòriques*, Barcelona: Barcanova, 1990, p. 62.

<sup>4</sup> Cennino CENNINI, *El libro del arte*, Madrid: Akal, 1982, cap. XL, p. 67-68.

<sup>5</sup> Ver la nota 4 del capítulo XL del libro de Cennino CENNINI, *El libro...*, p. 68.

<sup>6</sup> Antoni PEDROLA, *Materials...*, p. 62.

<sup>7</sup> Antoni PALET, *Tratado de pintura*, Barcelona: Edicions de la Universitat de Barcelona, 2002, p. 109.

<sup>8</sup> Para más información sobre este pigmento ver Elisabeth WEST FITZHUGH, "Orpiment and Realgar", en *Artists' Pigments. A Handbook of Their History and Characteristics*, 3, Washington: National Gallery of Art, 1997, p. 47-79.

<sup>9</sup> Philip BALL, *La invención del color*, Madrid: Turner, 2001, p. 139.

<sup>10</sup> Tal como se explica en François PEREGO, *Dictionnaire des matériaux du peintre*, París: Belin, 1990, p. 520.

<sup>11</sup> Ver el artículo de Anna TORRENTS y otros, "Estudi dels pigments d'una mortalla egípcia: caracterització i possible degradació", *Unicum* (Barcelona), 4 (2005), p. 52-55.

<sup>12</sup> François PEREGO, *Dictionnaire des...*, p. 521.

<sup>13</sup> François PEREGO, *Dictionnaire des...*, p. 94.

<sup>14</sup> Ver Antoni PEDROLA, *Materials...*, p. 53

<sup>15</sup> François PEREGO, *Dictionnaire des...*, p.94.

<sup>16</sup> Philip BALL, *La invención...*, p. 90.

<sup>17</sup> Para más información ver F. FLIEDER y CH. CAPDEROU, *Sauvegarde des collections du Patrimoine*, París: CNRS Editions, 1999, p. 32.

<sup>18</sup> G. MAGAUDA, *Il Biodeterioramento dei Beni Culturali*. Borgia, 1994.