

## Alteraciones en las hojas de plata aplicadas sobre madera policromada de época medieval

En muchos retablos y tallas de época medieval encontramos motivos dorados y plateados realizados mediante aplicación de una fina hoja de metal. Cuando el metal es plata, con el tiempo aparece ennegrecida o ha ido desapareciendo dejando visible las capas de preparación de debajo, a menudo de tono rojo terroso (bol), a no ser que haya estado lo bastante bien protegida de la atmósfera mediante capas de barniz o resinas. A pesar de ser un fenómeno que lo tenemos bien observado, no hay muchos estudios que describan los procesos y productos que se producen. A partir del estudio analítico de muestras de diversas piezas de la época, vamos definiendo mejor este fenómeno y observando los diferentes factores que influyen en él. En este artículo se muestra un ejemplo y se exponen algunos de los factores que intervienen en la degradación de la plata y los productos de alteración que se producen.

**Nati Salvadó i Cabré** Doctora en Química por la Universidad de Barcelona Dpt. de Ingeniería Química, EPSEVG, Universidad Politécnica de Cataluña, Vilanova i la Geltrú  
nativitat.salvado@upc.edu

**Salvador Butí i Papiol** Doctor en Química por la Universidad de Barcelona Dpt. de Ingeniería Química, EPSEVG, Universidad Politécnica de Cataluña, Vilanova i la Geltrú  
salvador.butii@upc.edu

**Trinitat Pradell i Cara** Doctora en Física por la Universidad de Barcelona Grupo de Análisis de Materiales de Patrimonio Cultural AMPC. Dpt. Física e Ingeniería Nuclear, ESAB, Universidad Politécnica de Cataluña, Castelldefels  
trinitat.pradell@upc.edu

### INTRODUCCIÓN<sup>1</sup>

La alteración de las hojas de plata utilizadas en madera policromada en época medieval, ya sea en tallas o en retablos, para simular armas, armaduras, utensilios metálicos u oro, recubriéndolas con resinas, es un fenómeno evidente y muy generalizado. Muchas veces la plata ha desaparecido totalmente y en su lugar se pueden ver las coloraciones de las preparaciones, a menudo rojizas, del bol utilizado.

Desde un punto de vista químico se acepta generalmente que el proceso de alteración es causado por la formación de sulfuro de plata, sustancia que da un aspecto ennegrecido al metal. No obstante, hay muy pocos estudios realizados y publicados sobre los mecanismos de corrosión de la plata y en todo caso hablan de monedas u objetos ornamentales. La plata utilizada en obras de arte policromadas, depositada en láminas muy finas es, en muchos aspectos, una situación muy diferente.<sup>2</sup>

Tras haber analizado numerosas muestras de plata y plata corlada, hemos podido observar que los compuestos de alteración de la plata que se encuentran, tanto si



Imagen de la talla de san Juan de Arties (Fotografía: CRBMC). [Pág. 128]

<sup>1</sup> Este artículo ha sido traducido del original en catalán por Anna González Rueda, alumna de tercer curso de la especialidad de Conservación y Restauración de Pintura de la ESCRBC.

<sup>2</sup> D. THOMPSON, *The Materials of Medieval Painting*, Nueva York: Dover Publications, 1956; F. BRUNELLO, *Cennino Cennini, Il Libro dell'Arte*, Vicenza: Neri Pozza, 1997; T. GRAEDEL, "Corrosion Mechanism for Silver Exposed to the Atmosphere". *J. Electrochem. Soc.*, 139 (1992), p.1963-1970; C. LEYGRAF, T. GRAEDEL, *Atmospheric Corrosion*, Nueva Jersey: Electrochemical Society Series, Inc. Pennington, 2000.

existen como no restos de plata metálica, no son exclusivamente sulfuros, sino que también, y de forma más abundante e incluso exclusiva en algún caso, aparecen cloruros. Esto nos ha animado a llevar a cabo un estudio más profundo y sistemático del tema, con el fin de aportar datos que nos puedan explicar los mecanismos químicos y físicos que producen estas alteraciones tan frecuentes en las hojas de plata en la pintura antigua.

#### ALTERACIONES EN LAS HOJAS DE PLATA APLICADAS SOBRE MADERA POLICROMADA DE ÉPOCA MEDIEVAL

Las hojas de plata se encuentran depositadas sobre diversos materiales con la ayuda de sustancias adhesivas. A menudo están aplicadas sobre un bol, aunque, algunas veces, el adhesivo está directamente en contacto con la capa de preparación, normalmente de yeso con cola animal. La conservación de las láminas de plata está muy relacionada con el contacto que éstas tienen con la atmósfera. En el caso de que estén protegidas por una capa de pintura o una capa de corladura bien conservada, la lámina de plata puede estar en buen estado de conservación. En el caso de que el barniz o la corladura hayan desaparecido y se haya producido contacto con el aire a través de un cuarteado, la plata metálica ha desaparecido y sólo quedan, aunque no siempre, los productos de alteración. En estos productos de alteración la sustancia que predomina es el cloruro de plata.

El proceso de oxidación de la lámina de plata comporta el paso de la plata metálica a plata (I) por la acción de la atmósfera y, en este paso, es necesaria la intervención del oxígeno. La elevada capacidad de reacción de la plata (I) con los sulfuros y la gran estabilidad de los cloruros y óxidos de plata, condicionan la formación de los diferentes compuestos. La formación de cloruros y sulfuros necesita la presencia en la atmósfera de sustancias como el sulfuro de hidrógeno, sulfuro de carbonilo y cloruros, principalmente el de sodio. Estas sustancias forman parte, en concentraciones variables y proporciones diversas, de la atmósfera de los museos<sup>3</sup> y provienen principalmente de la descomposición de la materia viva en el caso de las que contienen azufre y del spray marino con respecto a los cloruros. El cloro y el azufre también se encuentran en los materiales que se utilizan como adhesivos, como la yema de huevo o las colas animales.



Se detectan cloruros de plata tanto en el cuarteado, donde pueden crecer más fácilmente, como en las zonas de contacto entre las láminas de plata y el adhesivo. En estas zonas, la presencia de cloruros únicamente se puede explicar a partir de los materiales que forman los propios adhesivos o las capas de preparación.


Utilizando técnicas analíticas como la micro-difracción de rayos X con luz sincrotrón, ha sido posible relacionar el cloruro de plata que se produce con la estructura cristalina de clorargirita y la de sulfuro de plata con la de acantita y argentita en diferentes muestras. En este caso, se ha podido detectar la presencia de sustancias intermedias en el mecanismo de formación, como el  $\text{Ag}_3\text{S}_4$ .<sup>4</sup> Actualmente se están realizando estudios para ver si se pueden detectar algunos óxidos de plata, ya que con las técnicas utilizadas hasta ahora no es posible, probablemente, por su naturaleza amorfa.

La formación de cristales de cloruro de plata en el cuarteado y en la parte inferior de las láminas de plata, comporta la aparición de tensiones, ya que al crecer los cristales ocupan más espacio y presionan todo su entorno produciendo rotura en las zonas más débiles. Contrariamente, la presencia de otros compuestos de reacción como los carboxilatos de calcio, quedan mucho más diluidos en la masa del adhesivo

y tienen un efecto mucho menor sobre la estabilidad de las láminas de plata.

Presentamos un ejemplo de alteración de plata en una talla de san Juan, restaurada hace unos años, procedente de la iglesia de Santa María de Arties en el Valle de Aran. La imagen está recubierta por una lámina fina de plata, sobre la cual hay aplicadas algunas capas de barniz que le dan una coloración dorada. Los análisis realizados indican que el adhesivo utilizado para fijar la lámina de plata sobre la capa de preparación fue yema de huevo. En esta zona se han detectado, utilizando las técnicas de microespectroscopía de infrarrojos y de difracción de rayos X, la presencia de carboxilatos de calcio y de oxalatos de calcio. Estas sustancias provienen de la alteración del adhesivo y de la reacción de sustancias que se van produciendo a consecuencia de esta alteración, como por ejemplo la reacción entre los ácidos grasos libres y los iones calcio procedentes del yeso de la capa de preparación.<sup>5</sup>

La lámina de plata se encuentra más o menos alterada dependiendo del estado de la corladura y de la presencia de motivos negros que le ofrecen una protección adicional. En la figura 1 se pueden ver imágenes obtenidas por microscopía óptica con diversas iluminaciones, que permiten observar la disposición de la lámina de plata sobre una capa de preparación de yeso y las capas de barniz que le ofrecen protección, a la vez que le dan la coloración amarillenta que hace que la imagen parezca dorada  [pág. 130-131]. En la superficie, si seguimos la línea del craquelado, se pueden observar unas eflorescencias  [pág. 132] que, analizadas por SEM-EDS y difracción de rayos X, se ha visto que estaban formadas mayoritariamente por cloruro de plata.

En el conjunto de imágenes de microscopía electrónica que se pueden ver en la figura 3, se observa claramente cómo, en el punto de contacto de una grieta con la lámina de plata, se producen cristales de cloruro de plata  [pág. 133]. Estas imágenes han sido obtenidas con un microscopio electrónico de rastreo (SEM-EDS) JEOL JSM-840, con microanalizador EDS Link AN 1000EDS/PCXA LINK. 25keV, InA y detector de electrones secundarios y de retrodispersados.

En la figura 3 también se puede observar cómo estos cristales pueden crecer y aflorar en la superficie en los puntos donde la capa de barniz está estropeada. A pesar de ello, en el caso de que la capa protectora siga realizando aún su papel, circunstancia que en la obra presentada se da por debajo de la línea negra que perfila el asiento (negro de carbón), la lámina de plata se puede conservar en su estado de metal. En estas zonas también se detecta la presencia de cristales de cloruros de plata. En las grietas también se ha detectado la presencia de sulfuros.

Se han realizado análisis de diversas obras de arte de época medieval con recubrimientos de plata, tanto en tallas y molduras como en superficies planas de los retablos y los resultados concuerdan con los presentados en el ejemplo. Por lo tanto, y con los datos de que disponemos hasta la actualidad, se puede afirmar que el material de alteración más frecuente de las láminas de plata es el cloruro de plata en su forma de clorargirita, aunque también se detecta la presencia de sulfuros. Sin embargo, en el caso de que la lámina de plata esté bien protegida, el único material que hemos podido detectar es el cloruro de plata.

El cloruro de plata es de color blanco pero, por la acción de la luz, produce finas partículas de plata metálica que, posiblemente, son las responsables de la coloración ennegrecida que algunas veces presenta la superficie.<sup>6</sup>

<sup>3</sup>H. ANKERSMIT, N. TENNENT, S. WATTA, "Hydrogen Sulfide and Carbonyl Sulfide in the Museum Environment-Part 1", *Atmospheric Environment*, 29 (2005), p. 695-707.

<sup>4</sup>R. GUAN, Yu YD, "A TEM Study of  $\text{Ag}_3\text{S}_4$  Formed in the Early Stage Sulfidization of Silver", *Scripta Metallurgica et Materialia*, 24 (1990), p. 869-872.

<sup>5</sup>N. SALVADÓ, S. BUTÍ, J. NICHOLSON, H. EMERICH, A. LABRADOR, T. PRADELL, "Identification of Reaction Compounds in Micrometric Layers from Gothic Paintings Using Combined SR-XRD and SR-FTIR", *Talanta*, 79 (2009), p. 419-428.

<sup>6</sup>N. SALVADÓ, S. BUTÍ, A. LABRADOR, G. CINQUE, H. EMERICH, T. PRADELL, "SR-XRD and SR-FTIR Study of the Alteration of Silver Foils in Medieval Paintings", *Anal. Bioanal. Chem.* Accepted, online: November (2010).

## AGRADECIMIENTOS

A TdART Restauració, por su colaboración y por permitir la toma de muestras.

Para la investigación, los autores reciben apoyo del Ministerio de Ciencia e Innovación, proyecto "HAR2009-10790 subprograma arte".

## FOTOGRAFÍAS

**1** Imagen de la talla de san Juan de Arties y detalle de la misma, donde se pueden ver los motivos lineales de color negro. Imagen de microscopía óptica de la superficie de la muestra. Imagen de microscopía óptica de una sección pulida de la muestra obtenida por fluorescencia con luz UV y ampliación de la misma. Se pueden ver destacadas las capas de barniz. Imagen de microscopía óptica con luz visible de la misma sección donde se puede ver la lámina de plata (Fotografías: CRBMC y AMPC).

**2** Imágenes de microscopía electrónica de la superficie de la muestra. Las imágenes 2 y 4 son ampliaciones de las 1 y 3 respectivamente. Se pueden ver las eflorescencias de cloruro de plata. Las imágenes 1 y 2 han sido obtenidas de electrones secundarios y las 3 y 4 de electrones retrodispersados (Fotografías: AMPC).

**3** Imágenes de microscopía electrónica de una sección pulida de la muestra. a) Se observa una zona de la lámina de plata donde hay una grieta por donde puede penetrar el aire. b) Ampliación de la zona donde la grieta entra en contacto con la lámina de plata. En este punto se puede observar la formación de cristales de cloruro de plata. c) En la imagen se pueden ver cristales de cloruro de plata creciendo hacia el exterior por una grieta. d) Corresponde a la misma imagen anterior, obtenida de electrones retrodispersados, para mostrar con más brillo las zonas que contienen plata. e) Imagen obtenida con electrones retrodispersados de una zona marcada con un recuadro en la imagen d, donde se puede observar la lámina de plata inalterada y una zona próxima donde se están formando cristales de cloruro de plata. f) Ampliación de la imagen anterior obtenida de electrones secundarios. g) Imagen de electrones secundarios de una zona de la muestra, donde la lámina de plata está muy protegida e inalterada, aunque ya se puede observar la presencia de formaciones cristalinas de cloruros de plata. h) Corresponde a la imagen anterior obtenida de electrones retrodispersados (Fotografías: AMPC).

**4** Imagen de la talla de san Juan de Arties (Fotografía: CRBMC).