

# Compostos de reacció en pintura antiga: Carboxilats de metall

Des del moment de la seva realització una obra d'art evoluciona. Els canvis que experimenta poden ser físics però també químics; aquests comporten l'aparició de noves substàncies i la desaparició d'altres. Això necessàriament implica canvis en l'aparença de les peces. L'estudi i el coneixement d'aquests fenòmens ha de permetre una millor conservació i, quan és necessari, dissenyar metodologies adequades per a la restauració. Un tipus de compostos de reacció d'interès són els carboxilats de metall.

## **Reaction compounds of old painting: metal carboxyls**

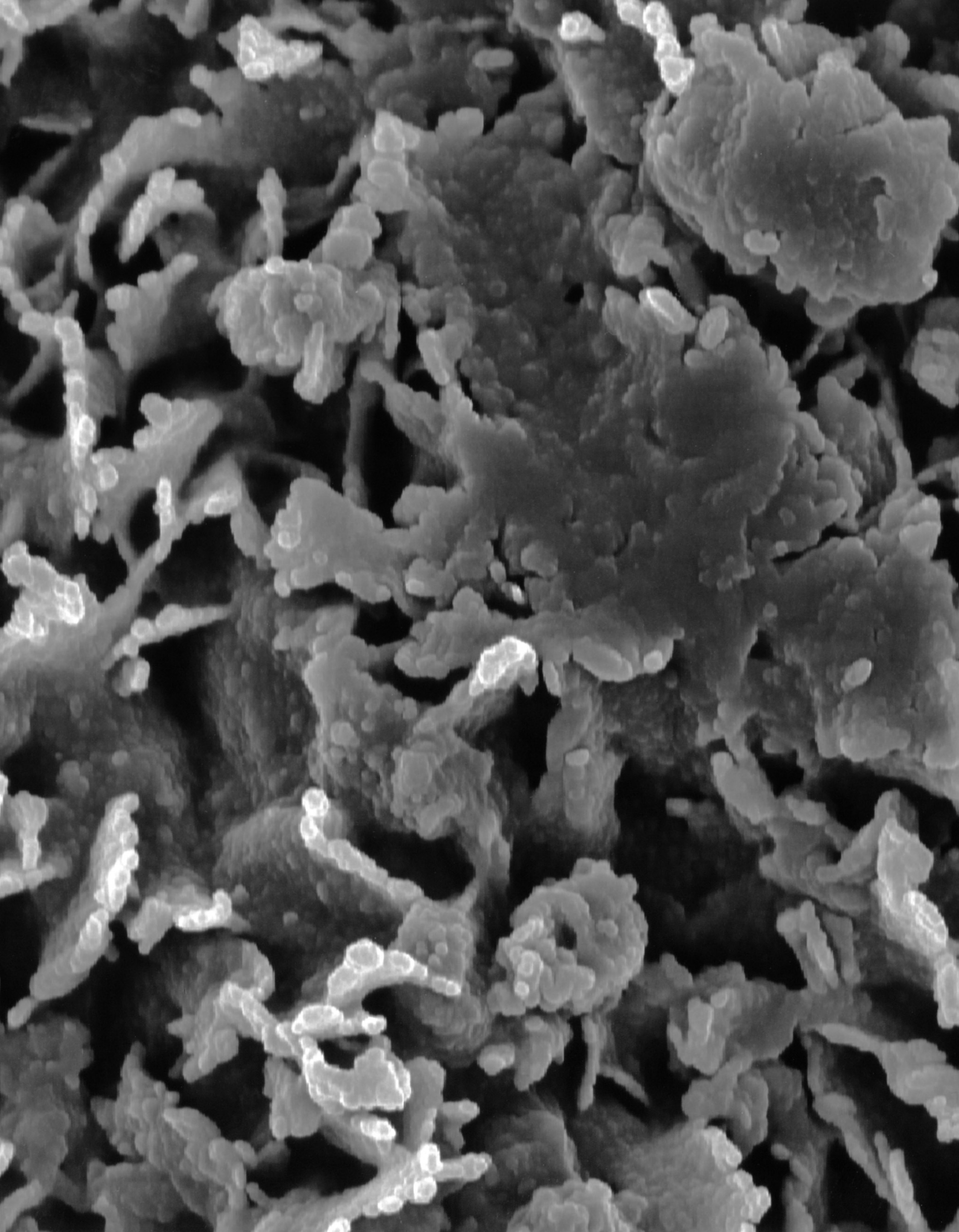
*From the moment an art piece is completed, it evolves. The changes undergone can be physical but they can also be chemical, in which case new substances appear and others disappear. This necessarily implies changes in the pieces' appearance. The study and knowledge of these phenomena should enable improved conservation and, when necessary, appropriately designed methodologies for restoration. One type of reaction compounds of interest are the metal carboxyls.*

**Nati Salvadó i Salvador Butí.** Doctors en Química per la Universitat de Barcelona. Grup d'Anàlisi de Materials de Patrimoni Cultural.

Departament d'Enginyeria Química, EPSEVG, Universitat Politècnica de Catalunya.

Doctors in Chemistry by the Universidad de Barcelona. Grupo de Análisis de Materiales de Patrimonio Cultural. Dpto. de Ingeniería Química, EPSEVG, Universitat Politècnica de Catalunya.

salvador.butí@upc.edu, nativitatsalvado@upc.edu.



## INTRODUCCIÓ

Les obres pictòriques són objectes materials creats per artistes a partir de primeres matèries primeres manipulades en més o menys grau, amb l'objectiu de transmetre un missatge mitjançant formes, colors, textures i relacions espacials. Des d'un punt de vista purament material, les obres pictòriques són també combinació de substàncies disposades d'una manera estudiada i ordenada sobre un suport.

Tots aquests materials evolucionen més o menys ràpidament amb el temps, en funció de les condicions ambientals i de conservació, i també de la interacció dels materials entre ells i amb el medi. Aquesta interacció comporta algunes vegades l'aparició de compostos de reacció que no es troben originàriament a l'obra d'art.

## COMPOSTOS DE REACCIÓ EN MATERIALS PICTÒRICS

La formació de compostos de reacció en els materials pictòrics pot tenir importants conseqüències en l'aspecte de les obres d'art, i també pot accelerar els processos d'envelliment natural. Això es manifesta principalment en canvis de color, de textura i de la capacitat d'adherència. El coneixement d'aquests compostos i el seu paper en l'alteració dels materials de les obres d'art és de gran interès per a la seva

imatge obtinguda amb SEM, on s'observen els cristalls que han aflorat a la superfície (imatges: Arxiu AMPC).

conservació i restauració. No obstant això, la identificació d'aquests compostos es troba condicionada per la quantitat de material disponible per les anàlisis i la baixa concentració en la qual habitualment estan presents.

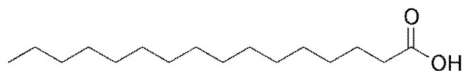
L'heterogeneïtat de les mostres, la disposició dels materials formant capes submil·limètriques, la particularment baixa concentració dels compostos de reacció, així com la petita quantitat de mostra disponible, són alguns dels factors que limiten les possibilitats analítiques en un estudi de policromies.

L'envelliment de medis aglutinants que contenen lípids en la seva composició produeixen àcids grassos lliures, els quals, conjuntament amb els ions metàl·lics provinents dels pigments i d'altres materials com ara guix, poden reaccionar produint carboxilats de metall **1**. Així, per exemple, en capes de pintura on hi ha presència de rovell d'ou o d'oli com a medis aglutinants, s'han pogut detectar i determinar aquests carboxilats. Aquest fet no ens ha de sorprendre ja que el rovell d'ou conté en la seva composició una part de proteïnes i una altra de lípids; aquests lípids són de naturalesa similar a la dels olis assecants els quals estan constituïts formalment bàsicament per lípids. A la figura 2 **2** es poden veure els espectres d'infraroig obtinguts de rovell d'ou envellit per un període d'uns deu anys (a). S'ha pogut separar i es mostra l'espectre de la



**ÀCID PALMÍTIC**

Àcid Hexadecanoic  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$

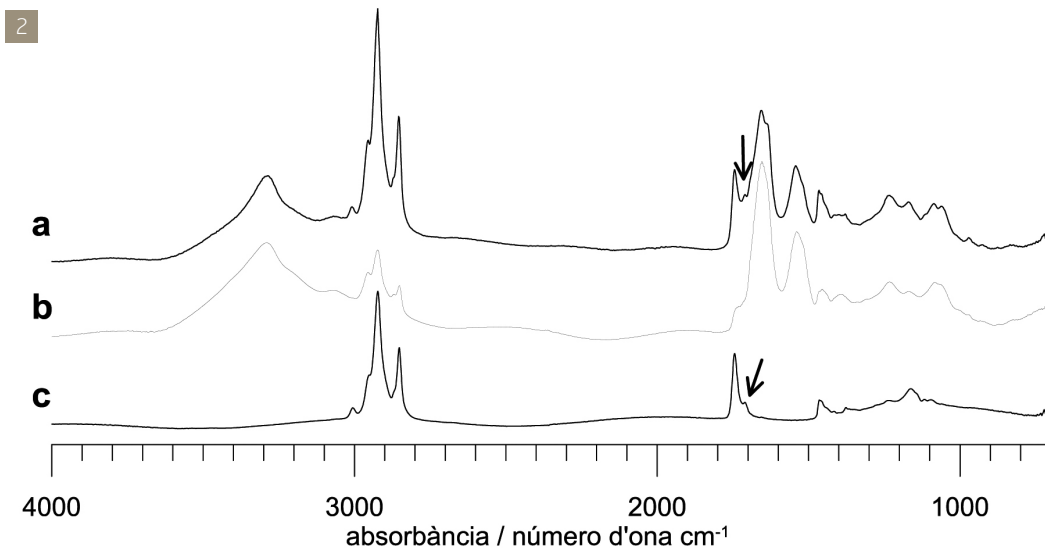


**ÀCID STEÀRIC**

Àcid Octadecanoic  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$



un exemple



[1] Esquema de la reacció entre els àcids grassos saturats i els ions metàl·lics per a formar carboxilats (Imatge: Arxiu Grup d'anàlisi de Materials de Patrimoni Cultural-AMPC).

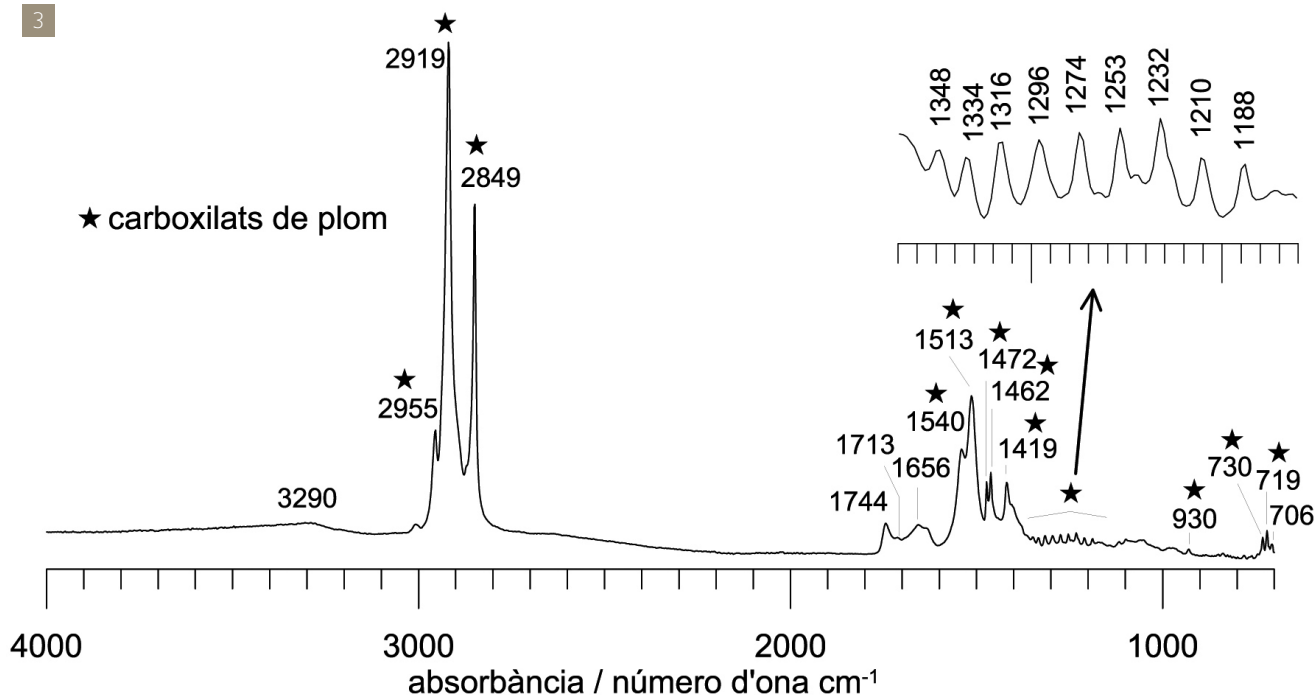
[2] Espectres SR-microFTIR, a) rovell d'ou envellit, b) part proteica aïllada del rovell d'ou i c) part lipídica aïllada del rovell d'ou. S'indica amb una fletxa la banda d'absorció corresponent als àcids grassos lliures (Imatge: Arxiu AMPC).

part proteica (b), i de la part de lípids (c). A la gràfica (c) es determina la presència d'àcids grassos lliures (indicat amb una fletxa) que s'han generat en el procés d'envelliment. En aquest cas, aquesta separació ha estat possible gràcies a la utilització de la tècnica microespectroscòpia d'infraroig utilitzant llum sincrotró.

Uns dels olis assecants més utilitzats són els de llino-sa o de nous. Els lípids d'aquests olis són bàsicament

triglicèrids que contenen, majoritàriament, dos àcids grassos poliinsaturats amb 18 àtoms de carboni, els àcids linoleic i linolènic, i un de monoinsaturat que és l'àcid oleic. A més d'aquests, contenen a l'entorn d'un 8% d'àcids grassos saturats tals com el palmític amb una cadena de 16 carbonis, i l'esteàric amb una de 18. El procés d'assecatment i envelliment comporta una polimerització oxidativa que deixa àcids grassos saturats lliures.

El rovell d'ou conté dues terceres parts de lípids i una tercera part de proteïnes, i conseqüentment el procés d'envelliment d'aquest material és diferent al de l'oli. Els lípids que conté estan formats per una tercera part de fosfolípids i les altres dues per triglicèrids. Dues terceres parts dels àcids que formen aquests triglicèrids són insaturats i una tercera part són àcids saturats



Espectre SR-microFTIR de carboxilat de plom aïllat d'una mescla de rovell d'ou i blanc de plom envellida per un període de deu anys. Es mostren les bandes d'absorció característiques d'aquesta substància (imatge: Arxiu AMPC).

com l'esteàric i el palmític. En el procés d'assecat i envelliment del rovell d'ou es produeixen, per tant, àcids grassos lliures similars als de l'oli assecant.

La presència de carboxilats de metall és especialment ben coneguda en la pintura a l'oli, on en alguns casos es poden trobar produint eflorescències o protrusions.<sup>1</sup> En presència de determinats metalls, aquesta formació està especialment afavorida per una alta proporció d'oli assecant. No obstant això, en estudis recents també s'ha pogut detectar la seva presència en pintura realitzada amb la tècnica al tremp d'ou.<sup>2</sup>

El segle XV és un període molt interessant en l'estudi d'aquestes substàncies ja que és un moment de canvi en què coexisteixen les diferents tècniques, tremp d'ou i oli. Fins i tot, hi ha pintors que en un mateix retaule utilitzen una tècnica mixta.

Un pigment que ha estat àmpliament utilitzat al llarg de la història, i que el trobem tant en tècnica del tremp d'ou com d'oli assecant, és el blanc de plom. El blanc de plom és carbonat bàsic de plom ( $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ ) i carbonat de plom ( $\text{PbCO}_3$ ), corresponent a les estructures cristal·lines hidrocerussita i cerussita. El contacte d'aquests compostos de plom amb els àcids grassos lliures provinents de l'envelliment dels lípids comporta la formació de carboxilats de plom, estearats i palmitats. Al laboratori s'han preparat mescles de blanc de plom amb diversos aglutinants que, un cop deixats envellir i analitzats, ens

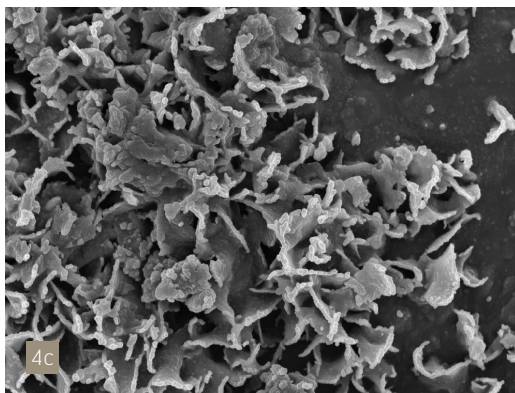
permeten detectar la presència de carboxilats de plom que s'aconsegueixen aïllar per mitjançant la tècnica microespectroscòpia d'infraroig utilitzant llum sincrotró. A la figura 3 <sup>3</sup> es mostra l'espectre d'un carboxilat de plom separat d'una mescla de blanc de plom i rovell, envellida per un període de més de deu anys on es poden observar les bandes característiques d'aquesta substància.

Els carboxilats de plom tenen un índex de refracció inferior que el del pigment, de manera que la seva presència modifica les propietats de la capa cromàtica donant una major transparència. Aquest fenomen és inevitable i irreversible, i forma part del conjunt de causes que fan que una obra d'art tingui un aspecte envellit a mesura que passa el temps.

En alguns casos, però, la formació d'aquestes substàncies comporta un creixement de cristalls que exerceixen una pressió a l'interior de la capa de pintura que pot arribar a provocar protrusions o, fins i tot, aflorar en superfície. Podem veure un exemple d'aquestes eflorescències en un quadre pintat a l'oli sobre fusta, "Oració a l'hort" d'Anton Raphael Mengs, (1774-1776), conservat al Museu de Lleida Diocesà i Comarcal. En el procés de restauració d'aquest quadre l'any 2006, es van observar distribuïdes per tota la superfície unes taques blanques <sup>4a</sup>. Moltes d'aquestes taques presentaven una forma circular i tenien un cert relleu <sup>4b</sup>. L'aflorament a la superfície s'havia produït aprofitant petites fissures o esquerdes i, fins i tot, migrant a través de la pròpia capa de vernís. L'anàlisi d'aquest material per microespectroscòpia d'infraroig per transformada de Fourier (FTIR), va indicar que es tractava de carboxilats de plom. I finalment, es pot veure una imatge obtinguda per microscòpia electrònica de rastreig (SEM) d'aquestes eflorescències. <sup>4c</sup>

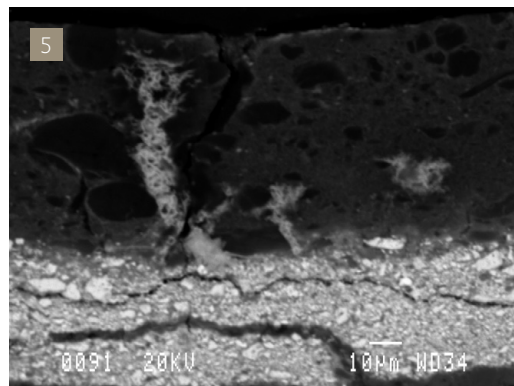
<sup>1</sup> Vegeu: C. L. HIGGITT; M. SPRING, D. R. SAUNDER, "Pigment-medium Interactions in Oil Paint Films Containing Red Lead or Lead-tin Yellow", *National Gallery Technical Bulletin*, (Londres), 24 (2003), p. 75-93.

<sup>2</sup> Vegeu: N. SALVADÓ, S. BUTÍ, J. NICHOLSON, H. EMERICH, A. LABRADOR i T. PRADELL, "Identification of Reaction Compounds in Micrometric Layers from Gothic Paintings Using Combined SR-XRD and SR-FTIR", *Talanta*, 79, 2 (2009), p. 419-428.; N. SALVADÓ, S. BUTÍ, F. RUIZ-QUESADA, H. EMERICH i T. PRADELL; "Mare de Déu dels Consellers, de Lluís de Dalmau. Una nova tècnica per una obra singular", *Butlletí del Museu Nacional d'Art de Catalunya*, (Barcelona), 9 (2008), p. 43-61.



“Oració a l’hort” d’Anton Raphael Mengs (1774-1776), pintura a l’oli sobre fusta, a) taques blanques distribuïdes per la superfície del quadre, b) detall d’algunes de les taques, c) imatge obtinguda amb SEM, on s’observen els cristalls que han aflorat a la superfície (Imatges: Arxiu AMPC).

En pintura de tremp d’ou, com el retaule del Conestable de Jaume Huguet del segle XV, exposat a la capella de santa Àgata del Palau Reial de Barcelona, també es pot veure la presència d’aquests compostos de reacció. A la imatge 5 <sup>5</sup>, corresponent a la secció transversal d’una mostra extreta d’un color carmí, es pot observar com el creixement dels carboxilats de capes



Imatge obtinguda amb SEM dels creixements dels carboxilats de plom cap a l’exterior. La capa superficial és de pigment laca carmí i correspon a la mostra presa del retaule del Conestable. Pintura realitzada el segle XV per Jaume Huguet amb la tècnica del tremp d’ou (Imatge: Arxiu AMPC).

més internes que contenen blanc de plom amb rovell d’ou com a aglutinant, ascendeixen per fissures de la capa de policromia més superficial de pigment laca carmí, arrossegant també aglutinant. La figura correspon a una imatge obtinguda amb SEM.

És evident que la detecció i la distribució dels compostos de reacció en les capes pictòriques, ens permet conèixer millor els processos d’envelliment de les pintures. Aquest coneixement ha de contribuir a una millor conservació i aportar informació per tal de dissenyar una bona estratègia de restauració en el cas que sigui necessari.

#### EQUIPAMENT

Microscòpia electrònica de rastreig (SEM-EDS).  
-JEOL JSM-840, microanalitzador EDS Link AN 1000EDS/PCXA LINK. 25 keV, 1nA. Detector d’electrons secundaris i de retrodispersats.

Microespectroscòpia d’infraroig amb llum sincrotró (SR-FTIR).

Nexus FTIR Nicolet Continuum MCT detector.  
-Línia 11.1 SRS de Daresbury. Regne Unit.

#### AGRAÏMENTS

Al Museu de Lleida Diocesà i Comarcal i a la Generalitat de Catalunya, Departament de Cultura i Mitjans de Comunicació, Centre de Restauració de Béns Mobles de Catalunya, per la col·laboració i per permetre la presa de mostres.

Per la seva recerca els autors reben suport del *Ministerio de Ciencia e Innovación*, projecte HUN2006-62642.