

# Estudi, caracterització i tractament de *foxing* sobre papers del segle XX d'una col·lecció de litografies de Josep Maria Subirachs.

***Study, characterization, and treatment of foxing stains on 20th century papers of a collection of lithographs by Josep Maria Subirachs.***

**Èlia Batlle Llorens / [ebatllo@gmail.com](mailto:ebatllo@gmail.com)**

**Codi Orcid:** 0009-0000-2263-810X

Graduada en Conservació i Restauració de Béns Culturals en l'especialitat de Document Gràfic per l'ESCRBCC.

*Graduate in the Conservation and Restoration of Cultural Heritage, specialising in Graphic Document, from the ESCRBCC.*

El *foxing* és una alteració envoltada encara de nombroses hipòtesis. El seu origen, mecanismes de formació i factors de degradació poden tenir diferents causes. Amb l'estudi, dut a terme durant la realització del Treball Final de Grau en el qual es basa el present article, s'indaga sobre aquesta alteració en un conjunt de nou litografies de finals del segle XX confeccionades per Josep Maria Subirachs. Les proves analítiques realitzades permeten descriure i caracteritzar el *foxing*, així com efectuar un tractament amb un agent quelant per a la conservació a llarg termini d'aquestes estampes.

**Paraules clau:** *Foxing*, litografia, hierro, papel moderno, batofenantrolina, fitato càlcico, quelante.

*Foxing is an alteration which is still subject to numerous hypotheses. Its origins, formation mechanisms, and agents of deterioration can be caused by multiple factors. In the study that was carried out during this final degree project, the research of foxing is based on nine lithographs created by Josep Maria Subirachs in the late 20th century. The analytical tests conducted gave an insight into the description and characterization of foxing. They also allowed us to establish a treatment based on the use of a chelating agent for the long-term conservation of these prints.*

**Keywords:** *Foxing, lithography, iron, modern paper, bathophenanthroline, calcium phytate, chelating agent.*



[PORTADA] Taques de foxing de tipus floc de neu en la litografia 3. Aniversari, sota radiació UV (Fotografia: Èlia Batlle Llorens).

## INTRODUCCIÓ

Aquest article, basat en el Treball Final de Grau (TFG) de Conservació i Restauració de Béns Culturals en l'especialitat de Document Gràfic, ha estat realitzat a partir de l'estudi de nou litografies creades per Josep Maria Subirachs i estampades entre els anys 1980-1998. Aquestes peces formen part del llegat d'obra gràfica que es conserva a l'antiga casa-taller de l'artista i que la historiadora de l'art Judit Subirachs-Burgaya ha catalogat.

El conjunt d'estampes estudiades s'ha realitzat sobre tres tipus diferents de paper modern: paper fet a mà, paper *Velin d'Arches*® i paper japonès. Tot i diferir en la tipologia de suport, totes pateixen la mateixa alteració: el foxing.

El que es pretén demostrar en aquest estudi és que les zones amb foxing i les zones sense foxing dels suports cel·lulòsics d'aquestes nou litografies tenen característiques físicoquímiques diferents i que, per tant, aquesta alteració no es tracta d'un problema únicament estètic, si no que també afecta a la conservació de les estampes a llarg termini.

Les proves analítiques realitzades ens ajuden a descriure i a caracteritzar el foxing de les litografies i a deduir les possibles causes d'aquesta alteració en aquestes obres en concret. Saber-ne la resposta ens possibilita ajustar el tractament de conservació i restauració a les necessitats d'aquestes litografies i, de la mateixa manera, establir unes mesures de conservació preventiva adequades per a evitar l'aparició de l'alteració i el seu desenvolupament a la resta del llegat.

## EL FOXING, REVISIÓ BIBLIOGRÀFICA DE L'ALTERACIÓ

El foxing és una patologia que es manifesta cromàticament sobre suports cel·lulòsics (paper, cartró, teixits).<sup>1</sup> Es tracta de taques majoritàriament circulars que poden tenir un perímetre definit o ramificat, de coloració que varia del marró ataronjat a l'ocre pàl·lid, generalment de petites dimensions i disperses per la superfície dels suports de manera regular o formant cúmuls.<sup>2</sup> Observades sota llum ultraviolada, acostumen a presentar fluorescència en certes etapes de la seva formació.<sup>3</sup> Tant és així, que algunes taques poden ser observades amb aquest tipus de radiació abans de que es manifestin cromàticament sota llum difusa en forma de taca marronosa de morfologia diversa. Aquest fet adverteix que el foxing es troba segurament en procés de formació i que, per tant, l'alteració a nivell cromàtic acabarà sorgint a la llarga si l'obra es continua emmagatzemant en condicions desfavorables.<sup>4</sup>

<sup>1</sup> CHOI, S. "Foxing on Paper: A Literature Review". *Journal of the American Institute for Conservation*. Vol. 46, (2007), núm. 2, p. 137-152. Disponible en línia a: <<https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1179/019713607806112378>> [Consulta: 10 setembre 2022].

<sup>2</sup> ELKHAL, M.M. "Identification, Causes, Classification and Treatment of foxing: A Literature Review". A: FACULTY OF SCIENCE. *Proceedings of the International Conference on Chemistry*. Cairo: Contemporary Chemistry and Environment, Cairo University, 2010. Disponible en línia a: <[https://www.academia.edu/37468207/Identification\\_Causes\\_Classification\\_and\\_Treatment\\_of\\_FOXING\\_A\\_Literature\\_Review](https://www.academia.edu/37468207/Identification_Causes_Classification_and_Treatment_of_FOXING_A_Literature_Review)> [Consulta: 1 març 2022].

<sup>3</sup> BICCHIERI, M. [et al.]. "Study of foxing stains on paper by chemical methods, infrared spectroscopy, micro-X-ray fluorescence spectrometry and laser induced breakdown spectroscopy". *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, Vol. 57, (2002), núm. 7, p. 1235-1249. Disponible en línia a: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0584854702000563>> [Consulta: 23 febrer 2022].

<sup>4</sup> MARELEN ÀLVAREZ MEZA, D. *Estudio y eliminación de las manchas de foxing*. Tutora: Cristina Ruiz Recasens. Treball Final de Màster en Direcció de Projectes de Conservació i Restauració, inèdit. Universitat de Barcelona, 2020. Disponible en línia a: <[https://diposit.ub.edu/dspace/bitstream/2445/172422/1/%C3%81lvarez\\_Meza\\_Digxy\\_568241\\_1920\\_TFM.pdf](https://diposit.ub.edu/dspace/bitstream/2445/172422/1/%C3%81lvarez_Meza_Digxy_568241_1920_TFM.pdf)> [Consulta: 3 març 2022].

<sup>5</sup> CAIN, C. E.; MILLER, B.A. "Proposed classification of foxing". A: HARRIS, N. (ed.). *10th American Institute for Conservation Annual Meeting*. Washington DC: American Institute for Conservation. Book and Paper Group, 1969, p. 29-30. Disponible en línia a: <<https://cool.culturalheritage.org/coolaic/sg/bpg/annual/v01/bpga01-06.pdf>> [Consulta: 3 març 2022].

<sup>6</sup> CIOFINI, D. [et al.]. "Laser removal of mold and foxing stains from paper artifacts: Preliminary investigation" *Proceedings of SPIE*. Vol. 9065, (2013), núm. 906512. Disponible en línia a: <[https://www.researchgate.net/publication/259614511\\_Laser\\_removal\\_of\\_mold\\_and\\_foxing\\_stains\\_from\\_paper\\_artifacts\\_Preliminary\\_investigation](https://www.researchgate.net/publication/259614511_Laser_removal_of_mold_and_foxing_stains_from_paper_artifacts_Preliminary_investigation)> [Consulta: 17 juliol 2022].

Els estudis d'Eugène Cain i Barbara Miller estableixen que el foxing es divideix en dos grans grups, el de tipus "floc de neu" i el d'"ull de toro".<sup>5</sup>

#### a. Floc de neu:

Es tracta d'una taca marronosa que presenta ramificacions i un perímetre irregular. Sota llum ultraviolada té una coloració blanquinosa molt intensa.

#### b. Ull de toro:

- Amb nucli: es tracta d'una taca circular marronosa amb un centre fosc. Sota llum ultraviolada presenta fluorescència al voltant d'un nucli fosc. Aquest últim fet podria deure's a la seva possible naturalesa inorgànica.

- Sense nucli: es tracta d'una taca circular de coloració marronosa sense cap centre fosc. Sota llum ultraviolada aquestes taques no presenten fluorescència. **1 - 3**

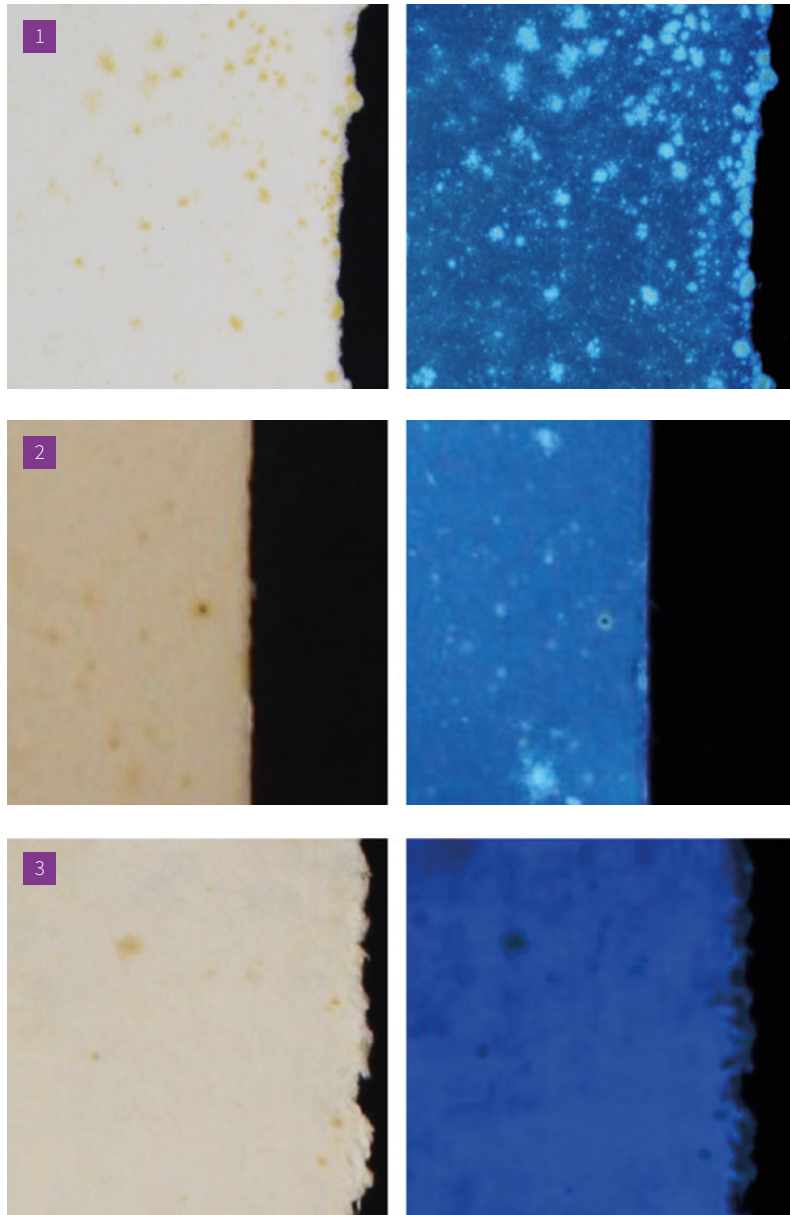
#### LES POTENCIALS CAUSES DEL FOXING

Les causes del foxing han estat, des d'un inici, molt estudiades. A partir de la recerca bibliogràfica s'ha pogut comprovar que els primers articles sobre l'alteració indiquen que la seva formació ve donada per acció microbiològica o per la presència de ferro.<sup>6</sup> Actualment encara no es té clar quin és l'origen concret del foxing, no se sap del cert quins són els seus mecanismes o agents de deterioració i les teories sobre aquest fenomen es basen en nombroses especulacions.

Actualment, s'hipotetitza que les causes podrien ser múltiples i/o sinèrgiques. D'un cas de foxing a un altre l'agent o agents de deteriorament podrien variar. A més a més, la humitat relativa de l'ambient podria resultar un paràmetre important respecte la latència o desenvolupament del foxing. Tanmateix, amb el recolzament de la bibliografia més recent, citada al TFG, de l'any 2010 fins l'actualitat, es determina que les causes més probables de l'alteració inclouen l'acció dels següents agents:

#### - Microorganismes

Hi ha milers d'espècies fúngiques capaces d'alterar suports cel·lulòsics tot i que, segons les fonts bibliogràfiques, únicament algunes d'elles es troben associades amb taques de foxing pròpiament. Les diferents espècies aïllades sobre les taques de foxing varien d'un estudi a l'altre i per tant els resultats són específics per als papers en concret de cada estudi i les condicions mediambientals en les que es desenvolupen. De tota manera, els estudis



[1] Foxing tipus floc de neu de la litografia 1. *Longuinus 96*.

[2] Foxing tipus ull de toro de la litografia 4. *Salvador Espriu II*.

[3] Foxing tipus ull de toro de la litografia 9. *Selene f. m*.

(Fotografies: Èlia Batlle Llorens).

apunten que les espècies més trobades en el suport paper, i que poden arribar a tenir relació amb el foxing, serien aquelles que es troben habitualment a l'ambient.<sup>7</sup>

Aquests microorganismes poden infectar el paper durant la seva manufactura, així com en etapes posteriors, i són capaços d'instal·lar-se entre les fibres del suport en estat latent durant anys fins a tenir les condicions mediambientals idònies per a poder créixer i reproduir-se.<sup>8</sup>

### - Partícules metàl·liques

El contingut metàl·lic en el paper podria provenir d'aigües contaminades, per contaminació ambiental, d'additius contaminats (càrregues, pigments, colorants o aprestos), de blanquejants òptics, majoritàriament inorgànics, contaminats o maquinària industrial metàl·lica emprada per a la fabricació del paper.<sup>9</sup>

Segons diferents estudis, els principals metalls potencialment catalitzadors de reaccions d'oxidació de la cel·lulosa són el ferro i el coure. De tota manera, també s'han trobat traces de zinc, magnesi i alumini.<sup>10</sup>

Les inclusions de metall poden tacar el suport de paper a causa d'una reacció d'oxidació, causant taques que semblen rovell. La coloració del paper, amb o sense nucli metàl·lic visible, estaria causada per la migració dels ions provinents de les partícules metàl·liques.<sup>11</sup> Aquesta reacció pot ser accelerada per factors externs, com la humitat, o la presència de compostos, com àcids o clorurs.<sup>12</sup>

### - Aprestos

L'aprest, a més de regular la porositat del paper, resulta un aïllant de la pol·lució i ofereix una millor resistència al deteriorament. Un encolat irregular deixa les fibres més exposades a l'oxigen i a la contaminació. Per tant, un aprest heterogeni podria propiciar el sorgiment del foxing.<sup>13</sup>

Per altra banda, i pel que fa a les propietats de l'encolat, la utilització d'un aprest àcid pot generar oxidació i degradació de la cel·lulosa.<sup>14</sup> Es creu que podria ser un factor que contribueix a la formació de l'alteració i que les coles, tant animals com vegetals, podrien propiciar-la. La presència de caseïna, gelatina i midó com aprestos del paper, en combinació amb partícules de ferro, accentuarien els efectes de formació de les taques de foxing.<sup>15</sup>

### - Substàncies greixoses

El greix en contacte amb el suport de paper s'oxida per acció de l'oxigen de l'aire i aporta acidesa a la peça.<sup>16</sup> El deteriorament produït per l'acidesa comporta la ruptura de la molècula de cel·lulosa, que queda més vulnerable a

una major oxidació. Aquesta reacció pot provocar, a més a més, la manifestació de taques.<sup>17</sup>

## IDENTIFICACIÓ I ESTAT DE CONSERVACIÓ DE LES PECES

La col·lecció de nou litografies de Josep Maria Subirachs i Sitjar es va rebre el juny de l'any 2021 a l'Escola Superior de Conservació i Restauració de Béns Culturals de Catalunya (ESCRBCC) amb la finalitat d'intervenir-les per a eliminar les taques de foxing que presentaven. Formen part del llegat que es conserva a l'antiga casa-taller de l'artista i, d'entre tota l'obra gràfica, són les litografies que es troben més afectades per l'alteració motiu d'estudi. Van ser intervingudes en el laboratori de conservació i restauració de Document Gràfic de l'ESCRBCC, en el marc de l'assignatura de tercer curs "Teoria i pràctica de la conservació i restauració del document gràfic I", durant els cursos 2021-2022 i 2022-2023, amb el número de registre DG/3/03/921. **TAULA 1**

### DESCRIPCIÓ DEL CONJUNT DE LITOGRAFIES

Gràcies a les fonts bibliogràfiques sobre l'obra gràfica de Subirachs, es constata que les nou estampes estudiades són zincografies a color, una variant de la litografia on, en lloc d'una pedra, la matriu és una planxa de zinc. No obstant això, al llarg de l'article les estampes seran denominades com a litografies.

*Annual by the American Institute for Conservation of Historic and Artistic Works.* Charlottesville: Eliza Gilligan, 2015, p. 13-22. Disponible en línia a: <<https://cool.culturalheritage.org/coolaic/sg/bpg/annual/v34/bpaga34-02.pdf>> [Consulta: 10 setembre 2022]. Vegeu també: TACÓN CLAVAÍN, J. *Soportes y técnicas documentales*. Madrid: Ollero y Ramos Editores, 2011.

<sup>10</sup> MANSO, M. [et al.]. "Characterisation of foxing stains in eighteenth to nineteenth century drawings using non-destructive techniques". *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. Vol. 395, (2009), núm. 7, p. 2029-2036. Vegeu també: BOUDIH, S. *Identification des moisissures et de leurs métabolites secondaires colonisant des supports papiers. Evaluation de la toxicité sur des cellules épithéliales respiratoires in vitro*. Director: Stéphane Bretagne. Tesi Doctoral en Ciències Naturals i Sanitat, inèdita. Paris: Université Paris-Est, 2011. Disponible en línia a: <<https://theses.hal.science/tel-00781807v1/document>> [Consulta: 16 juny 2023].

<sup>11</sup> BICCHIERI, M. *Op. cit.*

<sup>12</sup> AMERICAN INSTITUTE FOR CONSERVATION (AIC). *BPG Foxing*. [En línia]. <[https://www.conservation-wiki.com/wiki/BPG\\_Foxing](https://www.conservation-wiki.com/wiki/BPG_Foxing)> [Consulta: 20 juny 2023].

<sup>13</sup> TACÓN CLAVAÍN, J. *Op. cit.*

<sup>14</sup> INTI. *Celulosa y papel: Boletín sobre conservación y restauración*. (2013), núm. 19. Disponible en línia a: <<https://www.sai.com.ar/pdfs/Boletin-INTI/Boletin-19.pdf>> [Consulta: 1 març 2022].

<sup>15</sup> BERTALAN, S. *Op. cit.*

<sup>16</sup> TACÓN CLAVAÍN, J. *Op. cit.*

<sup>17</sup> TACÓN CLAVAÍN, J. *La Restauración en Libros y Documentos: Técnicas de Intervención*. Madrid: Ollero y Ramos Editores, 2009, p. 136.

<sup>7</sup> ARAI, H. "Foxing caused by Fungi: twenty-five years of study". *International Biodeterioration & Biodegradation*, Vol. 43, (2000), núm. 3, p. 181-188. Disponible en línia a: <[https://www.researchgate.net/publication/248436693\\_Foxing\\_caused\\_by\\_Fungi\\_twenty-five\\_years\\_of\\_study](https://www.researchgate.net/publication/248436693_Foxing_caused_by_Fungi_twenty-five_years_of_study)> [Consulta: 3 març 2022].

<sup>8</sup> CIOFINI, D. [et al.]. *Op. cit.*

<sup>9</sup> BERTALAN, S. "Foxing and Reverse Foxing: Condition Problems in Modern Papers and the Role of Inorganic Additives". A: GILLIGAN, E. (ed.). *43rd Meeting of the Book and Paper Group*

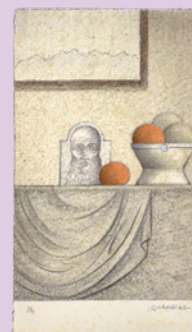
TAULA 1



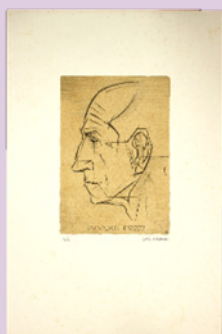
**1.**  
*LONGUINUS 96*  
1996  
25,3 x 17 cm  
Paper fet a mà



**2.**  
*FI DE MIL·LENI*  
1998  
32 x 23,5 cm  
Paper Velin d'Arches®



**3.**  
*ANIVERSARI*  
1993  
45 x 26 cm  
Paper Velin d'Arches®



**4.**  
*SALVADOR ESPRIU II*  
1980  
43,8 x 32,6 cm  
Paper Velin d'Arches®



**5.**  
*ODALISCA*  
1990  
48,3 x 56,7 cm  
Paper Velin d'Arches®



**6.**  
*ADAM (I/XXX)*  
1994  
31 x 38 cm  
Paper japonès



**7.**  
*ADAM (P.A.)*  
1994  
31 x 38 cm  
Paper japonès



**8.**  
*SELENE (FOXING MARCAT)*  
1991  
52 x 36,5 cm  
Paper japonès



**9.**  
*SELENE (FOXING SUBTIL)*  
1991  
52 x 36,5 cm  
Paper japonès

[Taula 1] Presentació de les nou litografies amb els títols donats per l'autor, l'any de creació, les mides i la tipologia de paper que les conformen.

Les estampes tenen entre tres a set colors diferents, per tant, han estat obtingudes a partir d'impressions successives, una per a cada color. De les nou estampes, una està feta sobre paper fet a mà (litografia 1), quatre sobre paper *Velin d'Arches*<sup>®</sup> (litografies 2-5) i les altres quatre sobre paper japonès (litografies 6-9). Aquesta informació ha estat facilitada per Judit Subirachs i s'utilitza al llarg de l'estudi per a diferenciar els tres tipus de paper. Aquesta classificació resulta rellevant per fer una comparació entre les característiques del foxing i el suport que el presenta, destacant-ne les variabilitats.

Al tractar-se d'obra gràfica, el foxing en distorsiona l'estètica i dificulta la lectura de la imatge. Obviant el foxing que presenten, les litografies es troben en bon estat de conservació. Puntualment, algunes litografies presenten plecs, ditades, taques de tinta, abracció dels elements sustentats, enfosquiment i esgrogueïment.

S'ha observat que, de tot el llegat que està en bon estat de conservació, solament aquestes nou estampes, que a més a més provenen de la mateixa planera, es caracteritzen pel seu aspecte pigallat. Coneixent aquesta informació, s'intueix que l'entorn de les estampes pot haver influenciat en l'aparició de les taques.

#### UBICACIONS PRÈVIES DEL CONJUNT DE LITOGRAFIES

Per tal d'aprofundir en el coneixement de l'alteració que pateixen les estampes i tenir més dades per poder deduir-ne les causes, és interessant revisar les ubicacions on han estat emmagatzemades i les condicions mediambientals a les que haurien pogut estar sotmeses.

Les nou litografies formen part de l'extens llegat d'obra gràfica de Josep Maria Subirachs, conservat actualment a la seva antiga casa-taller situada a la zona de Vallcarca i els Penitents, a Barcelona.

L'artista, paral·lelament a la seva obra escultòrica, s'inicia en diferents tècniques d'estampació, focalitzant-se sobretot en la cromolitografia sobre planxa de zinc a partir de la dècada dels 70 del segle XX. A partir de llavors, i fins la seva mort l'any 2014, la seva producció d'obra gràfica és contínua.<sup>18</sup>

Per a l'emmagatzematge de totes aquestes estampes, Josep Maria Subirachs adquireix dues planeres de fusta, que ubica inicialment a la casa-taller de Vallcarca i els Penitents, les quals anirà movent per diversos punts de Barcelona, seguint-lo fins i tot al taller rudimentari que es va fer instal·lar a la Sagrada Família durant el projecte de la façana de la Passió.

Les nou litografies s'estampen entre els anys 1980 i 1998. És durant aquestes dates quan a Subirachs li sorgeix el projecte de la Sagrada Família i compta amb Fulvio Lorenzo com a estampador. Per tant, les estampes es van realitzar molt segurament entre el taller que tenia l'artista dins la basílica, el qual Subirachs utilitzava amb l'objectiu d'evadir-se del gran projecte i construir paral·lelament tot un imaginari sobre suport de paper, i el taller de Lorenzo al carrer Llatzeret (al Poblenou).<sup>19</sup> L'única litografia que s'estudia anterior al període d'instal·lació a la famosa basílica és la núm. 4, *Salvador Espriu II*. L'any 2010 la historiadora de l'art i filla de l'artista, Judit Subirachs, adquireix una tercera planera, aquest cop metàl·lica, per a la catalogació de l'obra del seu pare, que ubica a un despatx al carrer Enric Granados. Totes aquestes planeres es reuneixen l'any 2012, fins l'actualitat, als baixos de l'antiga casa-taller a la zona de Vallcarca i els Penitents, a Barcelona.

Dins de cada planera les estampes es troben ordenades per edicions. Les edicions de formats majors es troben al fons dels calaixos i les de dimensions més reduïdes al seu damunt. Es troben unes sobre les altres sense cap separador, camisa individual o camisa conjunta que eviti el contacte directe entre elles. Col·locar papers o membranes per a separar-les multiplicaria el volum que ocupen, requerint de més espai d'emmagatzematge. Tampoc no s'ha optat mai per aquesta opció a causa de que les litografies es troben en bon estat de conservació.

El llegat és revisat periòdicament des de que es conserva a la casa-taller, amb criteris de conservació preventiva, com l'ús de guants de cotó per la seva manipulació, l'ús de cortinatge que impedeix el pas de llum solar directa i ventilació controlada.

Tanmateix, durant aquestes revisions es troba obra gràfica alterada per taques de foxing únicament en la planera metàl·lica. Les obres emmagatzemades en les altres planeres es conserven fins l'actualitat de manera òptima i sense canvis d'aparença notables.

Per tant, la col·lecció de litografies que s'estudia, ha residit en diferents punts de la ciutat i ha patit forces desplaçaments que haurien pogut desestabilitzar les peces per canvis de temperatura, humitat relativa o exposició a nombrosos contaminants, d'entre ells, partícules de ferro i coure.

Durant més de 20 anys les litografies han estat possiblement exposades a partícules en suspensió potencialment nocives, ja que totes aquestes ubicacions tenen en comú

<sup>18</sup> VÉLEZ, P. *Aproximació a l'obra gràfica de Subirachs*. Barcelona: Editorial Mediterrània, 1993.

<sup>19</sup> SUBIRACHS BURGAYA, J. Comunicació personal, 6 d'abril de 2023.

<sup>20</sup> AJUNTAMENT DE BARCELONA. *Mapes de dades ambientals*. [En línia]. <<https://ajuntament.barcelona.cat/mapes-dades-ambientals/qualitativa/ca/>> [Consulta: 10 juliol 2023]. Vegeu també: BOHIGAS, J. *Construir la metròpolis: Las rondas ayer y hoy*. [En línia]. <<https://www.barcelona.cat/metròpolis/es/contenidos/las-rondas-ayer-y-hoy>> [Consulta: 10 juliol 2023].

<sup>21</sup> On es pot veure una àmplia i variada mostra de l'obra de Josep Maria Subirachs i fer visites comentades per a grups i centres d'ensenyament. Podeu consultar la pàgina web de l'Espai Subirachs visitant l'enllaç: <<https://www.subirachs.cat/>> [Consulta: 10 juliol 2023].

<sup>22</sup> Vegeu la taula 8 per consultar el tipus de foxing que presenta cada litografia de manera individual.

uns índex de contaminació elevats. Totes elles es troben a proximitat de les vies més concorregudes i zones d'altres emissions de la ciutat comtal, com l'Avinguda Diagonal, la Gran Via de les Corts Catalanes i la ronda de Dalt (en construcció fins la seva inauguració l'any 1992, pels Jocs Olímpics).<sup>20</sup> Actualment, algunes de les litografies del llegat han estat exposades o s'exposen a l'Espai Subirachs, al Poblenou.<sup>21</sup> <sup>4</sup>

#### DESCRIPCIÓ I CARACTERITZACIÓ DEL FOXING DEL CONJUNT DE LITOGRAFIES

Per a la descripció, caracterització i revisió de les variables causants del foxing de les nou estampes s'utilitzen tant tècniques d'examen global com puntual.

Pel que fa a les tècniques d'examen global, es realitzen l'observació amb llum difusa general (radiació del camp visible), observació amb llum ultraviolada (radiació del camp invisible), macroscòpia i microscòpia. Aquestes tècniques ens permeten comparar la morfologia, mida, repartició en el suport i coloració de les taques. Incloem dins les anàlisis globals la mesura del pH i de la conductivitat dels diferents suports, tant en zones afectades pel foxing com en zones no afectades.

Respecte a les tècniques d'anàlisi puntual, primer es du a terme una anàlisi microscòpica de les fibres de paper afectat i no afectat de tots els gravats, que comprèn la determinació morfològica i la caracterització amb reactius específics (Herzberg). En segon lloc s'assaja amb l'ús

d'altres reactius com la batofenantrolina, per a la detecció de ferro (II), i el ferrocianur potàssic per caracteritzar una partícula sòlida trobada en un dels suports.

Per revisar altres variables que poden estar relacionades amb l'aparició del foxing, segons les fonts bibliogràfiques consultades, s'ha realitzat l'anàlisi a la gota per a la caracterització d'aprestos amb lugol i la detecció de la lignina amb floroglucina, sense arribar a conclusions significatives per a aquestes obres relacionades amb l'alteració.

#### OBSERVACIÓ AMB LLUM DIFUSA

A partir de l'examen organolèptic s'observa que, en les litografies d'un mateix tipus de paper, el color i la morfologia del foxing és molt similar en termes de tonalitat i matis. Entre els diferents tipus de paper s'observen diferències de morfologia de les taques i de la intensitat en la que es manifesten, sobretot entre papers d'origen occidental respecte als papers suposadament orientals. De manera general, les taques de foxing de les litografies de paper fet a mà i *Velin d'Arches*<sup>®</sup> tenen un perímetre menys definit i un diàmetre inferior de les dels papers japonesos, característiques pròpies del tipus de foxing floc de neu. Les dues litografies *Adam*, de paper japonès, també presentarien aquest tipus de taca.

En la litografia 4. *Salvador Espriu II* es localitza, a més a més, una taca de foxing amb nucli obscur i amb relleu. Les dues *Selene* presenten foxing d'ull de toro: taques circulars de color ocre, sense ramificacions.<sup>22</sup> <sup>5</sup> i <sup>6</sup>

Es realitzen fotografies amb llum difusa amb càmera Canon<sup>®</sup> EOS 600D i focus LED NanGuang CN-600SD.

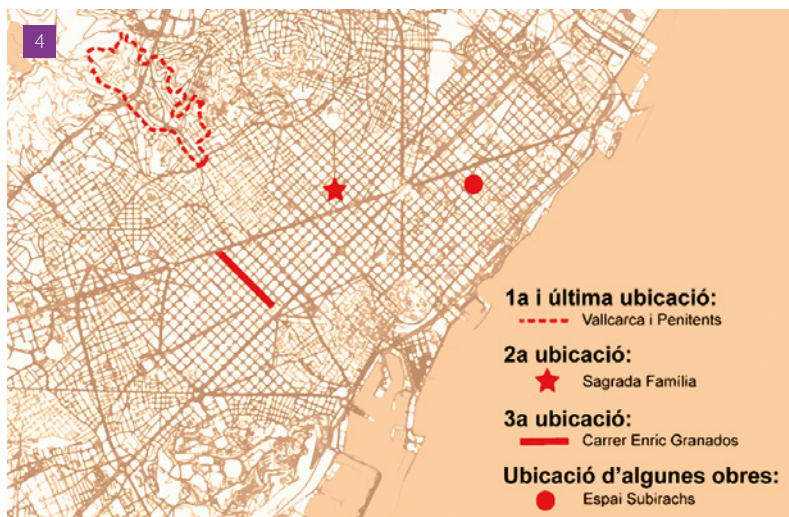
#### OBSERVACIÓ AMB LLUM ULTRAVIOLADA

El foxing de les estampes s'observa també amb llum ultraviolada (UV) utilitzant una làmpada de Wood, ja que els grups químics causants del color (grups cromòfors), reaccionen a la llum UV manifestant fluorescència. <sup>7</sup> - <sup>9</sup>

És interessant remarcar que, amb aquesta radiació, s'aprecia foxing latent en totes les litografies. Es tracta de zones on la fibra ja està afectada però on l'alteració encara no es manifesta cromàticament. Amb llum difusa aquestes regions resulten imperceptibles. Aquesta tècnica analítica global resulta ser, doncs, molt interessant per tal de conèixer l'abast real de l'alteració i poder actuar amb criteri.

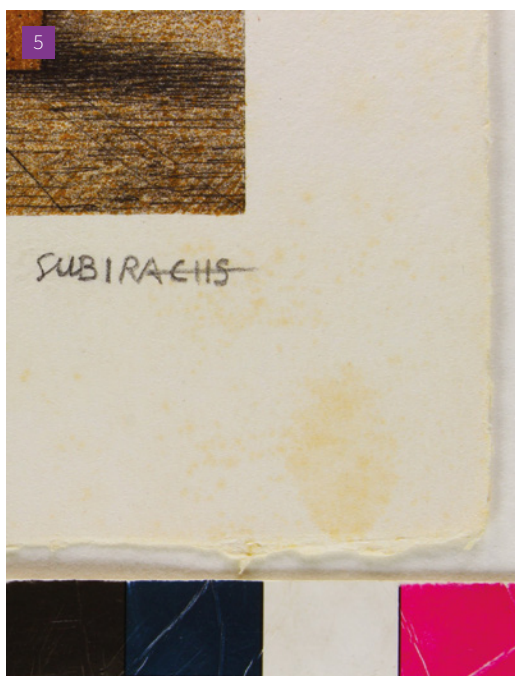
#### OBSERVACIÓ MACROSCÒPICA

Es fa una observació macroscòpica a 50x de les superfícies



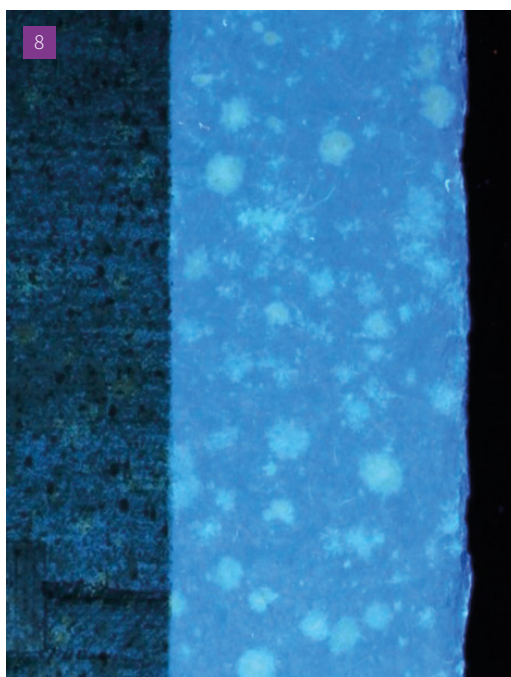
[4] Plànol de Barcelona, on es senyalitza la ubicació dels punts clau per on s'ha mogut la col·lecció de nou litografies estudiada, així com la resta del llegat de Subirachs (Fotografia: Èlia Batlle Llorens).





[5] Taques de foxing de tipus floc de neu en la litografia 2. *Fi de mil·lenni*, sota llum difusa.

[6] Taques de foxing de tipus ull de toro en la litografia 8. *Selene f. m.*, sota llum difusa.



[7] Taques de foxing de tipus floc de neu en la litografia 3. *Aniversari*, sota radiació UV.

[8] Taques de foxing de tipus ull de toro en la litografia 8. *Selene f. m.*, sota radiació UV (Fotografies: Èlia Batlle Llorens).

dels papers amb una lupa binocular Euromex StereoBlue Zoom 1902-U, que permet descriure de manera més concisa la morfologia de les taques.

#### OBSERVACIÓ MICROSCÒPICA

Posteriorment, es du a terme una inspecció microscòpica a 230x amb un microscopi digital *Dino-Lite AM-413MT*

per poder observar i fotografiar amb més detall les zones observades amb la macroscòpia. Durant aquesta observació s'examinen tant les zones amb foxing com sense amb llum difusa i rasant.

S'aprecia que, entre l'entramat de fibres de totes les litografies, hi ha un seguit de partícules negres que es

<sup>23</sup> KEYNAN, D.; HUGHES, A. "Testing the Waters: New Technical Applications for the Cleaning of Acrylic Paint Films and Paper Supports". A: WOLCOTT, R. (ed.). *41st Meeting of the Book and Paper Group Annual*. Indianapolis: Renée Wolcott, 2013, p. 43-51.

<sup>24</sup> PÉREZ-AZCÁRATE, M. [et al.]. *Procedimientos de conservación: embalaje permanente y manipulación*. Document intern del Museu de Ciències Naturals de Barcelona (MCNB). Barcelona: MCNB, 2020. Disponible en línia a: <[https://museu-ciencies.cat/wp-content/uploads/2023/04/2020\\_PDC\\_emb\\_perm\\_manip\\_ES.pdf](https://museu-ciencies.cat/wp-content/uploads/2023/04/2020_PDC_emb_perm_manip_ES.pdf)> [Consulta: 24 juliol 2023]

concentren sobretot en zones de foxing abundant. Cal remarcar la partícula que es localitza entre les fibres en una de les taques de la litografia 4. *Salvador Espriu II*, amb relleu. A més a més s'observa que, en algunes de les taques dels papers japonesos, les fibres semblen haver patit inflamament. <sup>10</sup> i <sup>11</sup> TAULA 2

#### MESURA DE LA CONDUCTIVITAT

La finalitat de fer la mesura de la conductivitat (C) és, per una banda, la de tenir més dades comparatives respecte la quantitat de ions presents en zones amb i sense foxing, i per l'altra, ajustar la C de l'aigua en cas de decidir fer un tractament de neteja de base aquosa a les estampes.<sup>23</sup>

La C s'ha mesurat per contacte amb càpsules d'agarosa Agarose™ D1 Low EEO de iNtRON Biotechnology i el conductímetre Compact Conductivity Meter LAQUAtwin-EC-33 d'Horiba®. Els resultats s'expressen a la TAULA 3.

En tots els casos la C resulta superior en aquelles regions amb foxing. Per tant, es concentren més ions en aquestes zones que en la resta del paper. L'explicació podria ser la higroscopicitat més elevada observada en aquestes zones i, si la zona és més higroscòpica, pot absorbir aigua ambiental que aportaria ions de naturalesa diversa.<sup>24</sup>

Quan l'ambient està contaminat i s'acumula pols sobre un suport cel·lulòsic aquesta atrau encara més la humitat. La

pol és higroscòpica i, en conseqüència, afavoreix també reaccions indesitjables com, per exemple, les reaccions redox, canvis de pH i augment de la C que afecten les fibres dels suports cel·lulòsics.

#### MESURA DEL PH

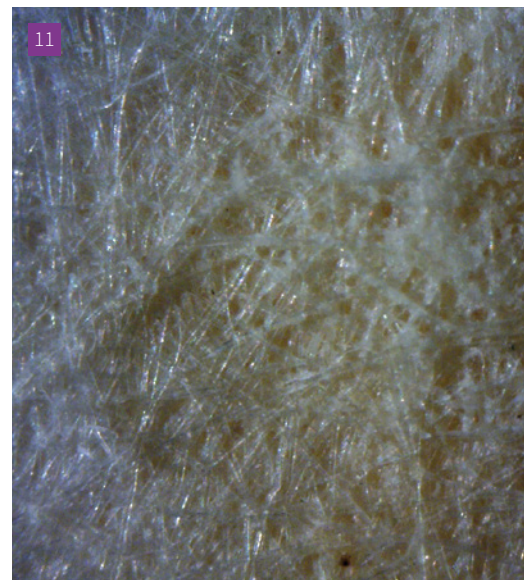
Es realitzen proves de pH per valorar si l'acidesa és una característica de la zona afectada pel foxing. La mesura del pH també determina la necessitat o no del procés de desacidificació.

Els resultats s'exposen a la TAULA 4.

Els resultats mostren un pH més àcid de manera consistent en les àrees afectades per les taques de foxing. Tenint en compte que també les zones no afectades per foxing presenten acidesa, la desacidificació serà un procés a preveure en la intervenció de conservació i restauració de les estampes.

#### CARACTERITZACIÓ DE FIBRES

Es du a terme una anàlisi de fibres mitjançant observació amb microscopi òptic (MO) a 100x, 200x i 400x i tinció amb el reactiu Herzberg. La tinció obtinguda ens determina els tipus de fibres i el procés d'obtenció de la pasta. Aquesta caracterització es fa en mostres extretes de zones amb i sense foxing per poder comparar el seu estat. TAULA 5


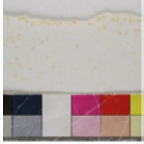
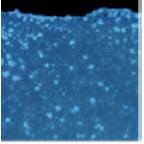

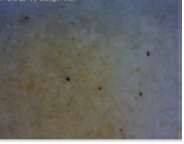


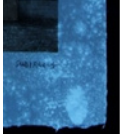




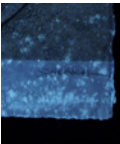
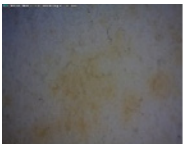
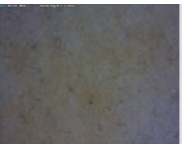








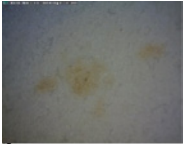
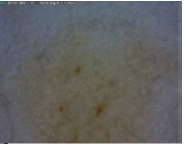



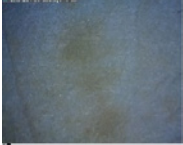


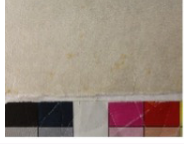

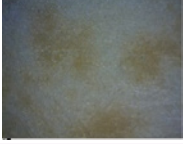













[9] Taques de foxing de tipus ull de toro en la litografia 9. *Selene f. s*, sota radiació UV.

[10] Observació microscòpica a 230x d'una taca de foxing de la litografia 1. *Longinus 96*, on s'aprecien partícules metàl·liques.

[11] Observació microscòpica a 230x d'una taca de foxing de la litografia 7. *Adam P.A.*, on s'aprecia l'inflament de fibra.

(Fotografies: Èlia Batlle Llorens).

TAULA 2				
LITOGRAFIA	ZONA AMB FOXING	OBSERVACIÓ AMB UV	MACROSCÒPIA 50X	MICROSCÒPIA 230X
<b>PAPER FET A MÀ</b>				
 <b>1.</b> LONGUINUS 96				
<b>PAPER VELIN D'ARCHES®</b>				
 <b>2.</b> FI DE MIL-LENNI				
 <b>3.</b> ANIVERSARI				
 <b>4.</b> SALVADOR ESPRIU II				
 <b>5.</b> ODALISCA				
<b>PAPER JAPONÈS</b>				
 <b>6.</b> ADAM (I/XXX)				
 <b>7.</b> ADAM (P.A.)				
 <b>8.</b> SELENE F. M.				
 <b>9.</b> SELENE S.				

[Taula 2] Taula de resum de la observació del foxing amb llum difusa i llum ultraviolada.

TAULA 3		
LITOGRAFIA	C SENSE FOXING	C SOBRE FOXING
PAPER FET A MÀ		
1. Longuinus 96	199 µS/cm	210 µS/cm
PAPER VELIN D'ARCHES®		
2. Fi de mil·lenni	138 µS/cm	222 µS/cm
3. Aniversari	239 µS/cm	281 µS/cm
4. Salvador Espriu II	228 µS/cm	257 µS/cm
5. Odalisca	190 µS/cm	446 µS/cm
PAPER JAPONÈS		
6. Adam I/XXX	340 µS/cm	370 µS/cm
7. Adam P.A.	334 µS/cm	554 µS/cm
8. Selene f. m.	329 µS/cm	439 µS/cm
9. Selene f. s.	322 µS/cm	396 µS/cm
Es realitzen tres mesures a cada zona i a la taula es mostra la mitjana.		

[Taula 3] Resultats de la mesura de la conductivitat.

TAULA 4		
LITOGRAFIA	pH SENSE FOXING	pH SOBRE FOXING
PAPER FET A MÀ		
1. Longuinus 96	6,40	6,30
PAPER VELIN D'ARCHES®		
2. Fi de mil·lenni	7,16	5,75
3. Aniversari	6,65	5,22
4. Salvador Espriu II	5,45	4,72
5. Odalisca	6,59	5,61
PAPER JAPONÈS		
6. Adam I/XXX	5,22	3,78
7. Adam P.A.	5,63	3,64
8. Selene f. m.	5,60	4,05
9. Selene f. s.	5,86	4,41
Es realitzen tres mesures a cada zona i a la taula es mostra la mitjana. Segons la norma: Surface pH measurement of paper, Test Method TAPPI/ANSI T 529 om-21		

[Taula 4] Resultats de la mesura del pH.

<sup>25</sup> LUMIAINEN, J. "Refining of chemical pulp". A: HANNU PAULAPURO (ed.). *Papermaking Part 1: Stock Preparation and Wet End*. 2a ed. Atlanta: TAPPI, 2007. Vol. 8.

<sup>26</sup> CHAO XU, E. "Synergistic Effects Between Chemical Mechanical Pulps And Chemical Pulps From Hardwoods". A: TIANJIN UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY (ed.). *2nd International Papermaking and Environment Conference*. Springfield: Andritz Inc, 2007, p. 4-9.

<sup>27</sup> GARCÍA HORTAL, J. A. *Constituyentes fibrosos de pastas y papeles*. Terrassa: Departamento de Ingeniería Tèxtil y Papelera, 1988.

<sup>28</sup> NEEVEL, J. G., REIBLAND, B. "Bathophenanthroline Indicator Paper: Development of a new test for iron ions". *Papier Restaurierung*. Vol. 6, (2005), núm. 1, p. 30. Disponible en línia a: <[https://www.researchgate.net/publication/341822346\\_Bathophenanthroline\\_Indicator\\_Paper\\_Development\\_of\\_a\\_new\\_test\\_for\\_iron\\_ions](https://www.researchgate.net/publication/341822346_Bathophenanthroline_Indicator_Paper_Development_of_a_new_test_for_iron_ions)> [Consulta: 3 març 2022].

Segons aquests resultats, el paper fet a mà es troba compost per fibres liberianes de cotó (*Gossypium* sp.) i lli (*Linum usitatissimum*) en una proporció aproximada de 70-30, i al MO s'observen d'una coloració vermella, tal i com correspon a aquest tipus de fibres.

El paper *Velin d'Arches*® està compost també per fibres liberianes de cotó i lli, en una proporció aproximada de 80-20, també de coloració vermella, tot i que també se'n troben de cànem (*Cannabis sativa*), iute (*Corchorus* sp, probablement de l'espècie *capsularis*) i lleugerament lignificades i llenyoses d'eucaliptus (*Eucalyptus globosum*) que sota el MO difereixen del color vermell amb games que van del vermell al marronós i blau.

Pel que fa al paper japonès, sota MO es veuen únicament fibres llenyoses de coloració blava, ja que estan compostos majoritàriament per fibres llargues de l'arbre *kozo* (*Broussonetia papyrifera*) i d'altres més curtes de l'arbut *mitsumata* (*Edgeworthia chrysantha*), de les que també s'observen cèl·lules parenquimàtiques característiques.

Gràcies a la tinció Herzberg es pot constatar també que es tracten de pastes químiques molt refinades,<sup>25</sup> químicomecàniques, o amb presència de sulfats,<sup>26</sup> ja que les tonalitats adquirides són pròpies d'aquests tipus de pastes.<sup>27</sup>

S'observa que es repeteix el mateix patró en cada cas: les mostres extretes de zones amb foxing es presenten d'una coloració més blavosa o fosca, que sembla coincidir amb

més proporció de pasta química i, morfològicament, també presenten més fibril·lació (ruptura parcial de la paret que comporta alliberació i separació de fibrilles), per tant, el paper és més tou i higroscòpic.

Com a conclusió, les mostres extretes de les taques de foxing mostren diferències morfològiques i de color, i pateixen majors danys fisicoquímics en comparació en les mostres extretes de zones no afectades.

#### DETECCIÓ D'IONS DE FERRO(II) A LES TAQUES DE FOXING



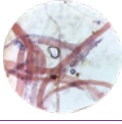


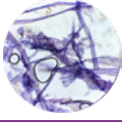
Vista la possibilitat de que el ferro (Fe) pugui tractar-se d'un potencial agent capaç de desenvolupar el foxing en suports cel·lulòsics, s'arriba a la conclusió que es pot fer ús de les tires reactives de batofenantrolina per afirmar o descartar la seva presència en els papers de la col·lecció. Aquestes tires han estat àmpliament utilitzades per a la detecció de l'ió de Fe(II) en tintes manuscrites metal·loàcides per la seva sensibilitat i, especialment, per la seva selectivitat, ja que són capaces de detectar l'ió a concentracions de fins a 50 ppm.<sup>28</sup> <sup>12</sup>

La prova s'efectua tant en zones amb foxing com sense.

#### TAULA 6

Els resultats són positius en les proves efectuades sobre zones amb foxing en set de les nou litografies. De tota la col·lecció, només les estampes 2. *Fi de mil·lenni* i 5. *Odalisca* resulten negatives, així com totes aquelles efectuades en zones sense l'alteració. Coincideix en que són les dues litografies amb menys foxing.

TAULA 5

LITOGRAFIA	NOM DE LA MOSTRA NF: SENSE FOXING F: AMB FOXING	COLOR TINCIÓ HERZBERG	FIBRES/COMPOSTOS	IMATGE A MO
<b>PAPER FET A MÀ</b>				
<b>1. Longuinus 96</b>	1NF_H	Vermell vinós (fibres liberianes)	Cotó, lli	
	1F_H	Vermell vinós lila (fibres liberianes alterades)	Cotó, lli	
<b>PAPER VELIN D'ARCHES®</b>				
<b>2. Fi de mil·lenni</b>	2NF_H	Vermell vinós, blau (fibres lignificades)	Cotó, lli	
	2F_H	Vermell vinós lila (fibres liberianes alterades), blau (fibres lignificades)	Cotó, lli, cànem o jute, eucaliptus	
<b>3. Aniversari</b>	3NF_H	Vermell vinós (fibres liberianes)	Cotó, lli	
	3F_H	Vermell vinós (fibres liberianes)	Cotó, lli	
<b>4. Salvador Espriu II</b>	4NF_H	Vermell vinós (fibres liberianes), groc	Cotó, lli, lignina	
	4F_H	Vermell vinós virant molt al lila (fibres liberianes alterades)	Cotó, lli	
<b>5. Odalisca</b>	5NF_H	Vermell vinós (fibres liberianes)	Cotó, lli	
	5F_H	Vermell vinós (fibres liberianes), blau (fibres lignificades)	Cotó, lli, eucaliptus	
<b>PAPER JAPONÈS</b>				
<b>6. Adam I/XXX</b>	6NF_H	Blau, lila	<i>Kozo i mitsumata</i>	
	6F_H	Blau, groc	<i>Kozo, mitsumata,</i> fibril·les elementals, lignina	
<b>7. Adam P.A.</b>	7NF_H	Blau	<i>Kozo i mitsumata</i>	
	7F_H	Blau, groc	<i>Kozo, mitsumata i</i> lignina	
<b>8. Selene f. m.</b>	8NF_H	Blau, groc	<i>Kozo, mitsumata</i> i lignina	
	8F_H	Blau	<i>Kozo i mitsumata</i>	
<b>9. Selene f. s.</b>	9NF_H	Blau	<i>Kozo i mitsumata</i>	
	9F_H	Blau	<i>Kozo i mitsumata</i>	

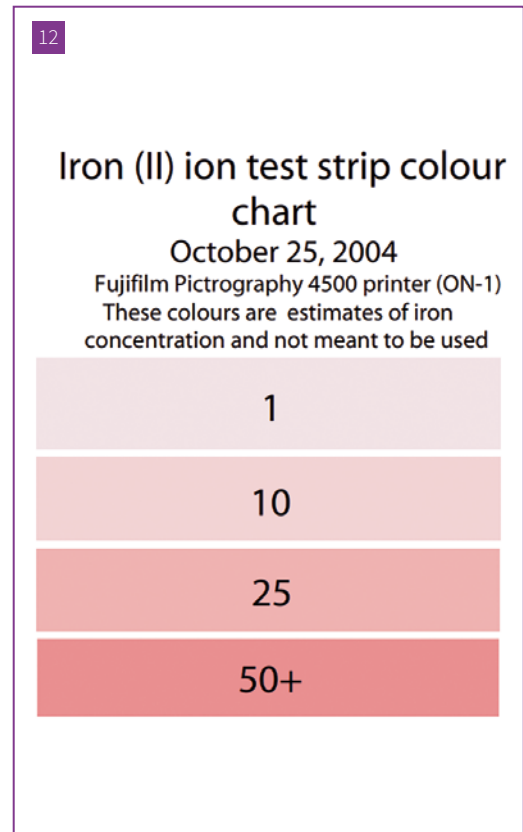
Segons les normes: UNE 57-021-92 *Pastas, papel y cartón. Determinación de la composición fibrosa*. T401 om-20 *Fiber Analysis Of Paper And Paperboard*. T263 sp-02 *Identification of wood and fibers from conifers*. T259 om-21 *Species identification of nonwood plant fibres*.

[Taula 5] Resultats de la caracterització de fibres.

LITOGRAFIA	RESULTAT SOBRE ZONES AMB FOXING	COLORACIÓ DEL RESULTAT
<b>PAPER FET A MÀ</b>		
1. <i>Longinus 96</i>	25	
<b>PAPER VELIN D'ARCHES®</b>		
2. <i>Fi de mil·lenni</i>	-	
3. <i>Aniversari</i>	50+	
4. <i>Salvador Espriu II</i>	25	
5. <i>Odalisca</i>	-	
<b>PAPER JAPONÈS</b>		
6. <i>Adam I/XXX</i>	25	
7. <i>Adam P.A.</i>	10	
8. <i>Selene f. m.</i>	25	
9. <i>Selene f. s.</i>	10	

[Taula 6] Resultats de la detecció del Fe(II) amb les tires reactives de batofenantrolina.

[12] Carta de color aproximativa per fer una estimació qualitativa de la presència de ions de Fe (II) al utilitzar tires reactives de batofenantrolina (Font: NEEVEL, J. G. "Application Issues of the Bathophenanthroline Test for Iron(II) Ions". *Restaurator*. Vol. 30, (1 maig 2009), núm. 1-2, p. 3-15. Disponible en línia a: [https://www.researchgate.net/publication/249945075\\_Application\\_Issues\\_of\\_the\\_Bathophenanthroline\\_Test\\_for\\_IronII\\_ions](https://www.researchgate.net/publication/249945075_Application_Issues_of_the_Bathophenanthroline_Test_for_IronII_ions) [Consulta: 23 maig 2022]).



Que els resultats surtin negatius no significa que no hi hagi presència de ferro o que no pugui desenvolupar-se foxing. La presència de Fe per sota de les 50 ppm pot provocar la manifestació de l'alteració. És possible que el límit de detecció de les tires reactives de batofenantrolina no permeti detectar el ferro en l'indar tan baixos.

#### CARACTERITZACIÓ D'UNA PARTÍCULA METÀL·LICA EN UNA TACA DE FOXING

Durant l'observació amb macro i microscopia s'aprecia a la litografia 4. *Salvador Espriu II* una taca de foxing amb un nucli definit. Després de comprovar que en contacte amb les tires reactives de batofenantrolina el resultat dona positiu, el nucli d'aquesta taca ha estat extret per tal d'analitzar-lo i verificar així els resultats de les proves realitzades amb les tires.

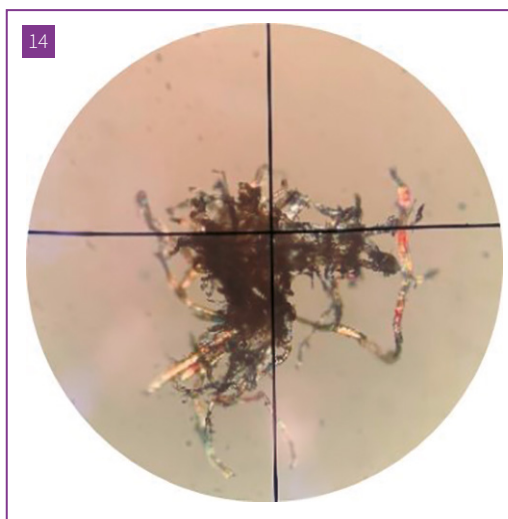
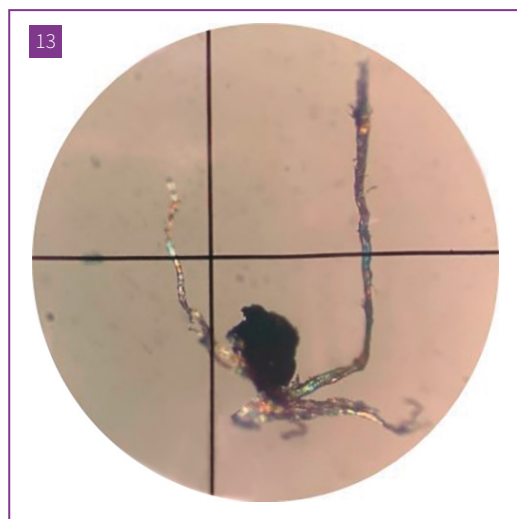
Amb l'observació amb microscopi òptic amb llum polaritzada (MOP) es constata que la partícula és metàl·lica. <sup>[13]</sup> i <sup>[14]</sup> Per caracteritzar la partícula es du a terme una anàlisi a la gota amb un reactiu específic. El reactiu ferrocianur potàssic reacciona positiu amb la presència de ferro, produint un canvi de coloració cap a tons blaus-verdosos. <sup>TAULA 7</sup>

La prova resulta positiva. La partícula reacciona amb el reactiu i vira a una coloració blau-verdosa. El residu de la partícula també reacciona, tornant les fibres adherides a la mostra d'una tonalitat verdosa. El resultat ens indica que la partícula trobada en la litografia 2. *Salvador Espriu II* conté ferro.

Com a conclusió, es pot confirmar que l'ús de tires reactives de batofenantrolina és un recurs viable i una variable més a considerar en l'anàlisi de paper afectat per foxing. La detecció de ions de Fe(II) ajuda a determinar que la causa d'aquesta alteració sigui el ferro, l'origen del qual pot ser, per exemple, les partícules incorporades durant el procés de fabricació. <sup>TAULA 8</sup>

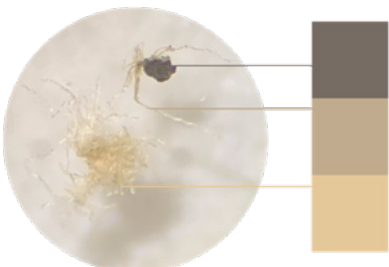
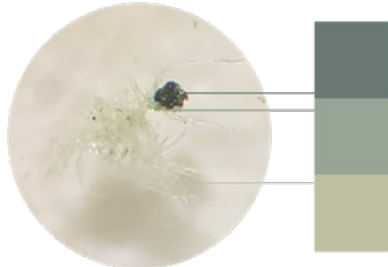
#### INTERVENCIÓ DE LA COL·LECCIÓ

Obtinguts els resultats de les tècniques analítiques realitzades, s'arriba a la conclusió que el foxing de les litografies es troba afavorit, en part, per un component metàl·lic, concretament Fe, en combinació amb les mesures mediambientals en que han estat emmagatzemades. Els resultats positius de les proves amb les tires de batofenantrolina són determinants per afirmar-ho i concloure que en el foxing d'aquestes estampes hi ha



[13] Observació sota microscopi òptic (230x) de la partícula, extreta de la taca del tipus ull de toro amb nucli metàl·lic, de la litografia 4. *Salvador Espriu*, sota llum polaritzada

[14] Observació sota microscopi òptic (230x) de les fibres del voltant de la partícula, sota llum polaritzada (Fotografies: Èlia Batlle Llorens).

TAULA 7			
LITOGRAFIA	FOTOGRAFIA PRÈVIA A L'ANÀLITICA	FOTOGRAFIA POSTERIOR A L'ANÀLITICA	RESULTAT
4. <i>Salvador Espriu II</i>			Positiu

[Taula 7] Resultats de la detecció del Fe a la gota amb ferrocianur potàssic.

la presència d'ions de Fe(II). En base a aquests resultats, es decideix el tractament de conservació i restauració.

Es decideix fer proves de neteja amb dos quelants que s'utilitzen per a la neteja aquosa i per al tractament de tintes ferrogàliques en suport cel·lulòsics respectivament, el citrat sòdic a pH 6 i el fitat càlcic.

El citrat sòdic a pH 6 és una solució amortidora (*buffer*) amb caràcter lleugerament quelant que, ajustat a la conductivitat del paper a tractar, facilita la solubilitat de l'acidesa soluble al mantenir-se estable de pH i permet una neteja controlada molt efectiva.<sup>29</sup>

El fitat càlcic acostuma a utilitzar-se per al tractament aquós de documents manuscrits amb tintes manuscrites ferrogàliques desequilibrades al Fe, i que té el poder de quelar el Fe.<sup>30</sup>

“El fitat forma amb el ferro un complex estable, és com si l'empaquetés evitant que actuï com a catalitzador en els

processos d'oxidació, ja que bloqueja l'activitat catalítica del ferro i els seus efectes corrosius són neutralitzats.”<sup>31</sup>

En el cas de tintes inestables s'ha demostrat que, si l'estat del document ho permet, amb el tractament per immersió amb aquest quelant, seguit d'un esbandit, d'una

<sup>29</sup> Material de la sessió 2 del curs *General Cleaning Materials and Methods for Paper Bathing*, impartit per Richard Wolbers, organitzat per l'ESCRBCC i el CRBMC, Barcelona 19-21 de març de 2018, p. 5.

<sup>30</sup> ODOR CHÁVEZ, A. *Tintas Ferrogàlicas: su composición y principales mecanismos de transformación*. LA ASOCIACIÓN CIVIL APOYO AL DESARROLLO DE ARCHIVOS Y BIBLIOTECAS DE MÉXICO (ADABI), 2009. Disponible en línia a: <<https://docplayer.es/92106020-Articulos-especializados-tintas-ferrogalicas-su-composicion-y-principales-mecanismos-de-transformacion-alejandra-odor-chavez.html>> [Consulta: 26 abril 2023]. Vegeu també: REISSLAND, B.; LIGTERINK, F. *The Iron Gall Ink Website: Phytate: An answer with new questions*. [En línia]. <[irongallink.org/phytate-an-answer-with-new-questions.html](http://irongallink.org/phytate-an-answer-with-new-questions.html)> [Consulta: 26 abril 2023].

<sup>31</sup> Traducció al català realitzada per l'autora del present article de l'original en castellà: DÍAZ DE MIRANDA MACÍAS, M. D. “Tratamiento estabilizador de las tintas ferrogàlicas y restauración de la encuadernación en un libro del siglo XVI”. A: *Boletín del Centro para el estudio de la Conservación, Análisis e Historia (CAHIP)* [Málaga] Vol. 3 (2011), núm. 11-12. Disponible en línia a: <[http://www.cahip.org/boletines/boletin11\\_12.pdf](http://www.cahip.org/boletines/boletin11_12.pdf)> [Consulta: 3 abril 2023].

TAULA 8

LITOGRAFIES	DESCRIPCIÓ ORGANOLÈPTICA DEL FOXING					CARACTERÍSTIQUES DEL CONJUNT DE TAQUES			ANALÍTQUES PUNTUALS	
	COLOR	MIDA	FORMA	RELLEU	TIPOLOGIA	QUANTITAT DE FOXING	REGULARITAT	LOCALITZACIÓ	COMPOSICIÓ COMPONENTS FIBROSOS	DETECCIÓ DE FERRO
<b>PAPER FET A MÀ</b>										
1. <i>Longuinus 96, 1996</i>	Ocre intens	Mitjà-Petit 1 – 8 mm	Irregular, amb terminacions	No	Floc de neu, nucli groc	40-50%	Mida i forma irregular	Tota la superfície	Cotó Lli	xx
<b>PAPER VELIN D'ARCHES®</b>										
2. <i>Fi de mil·lenni, 1998</i>	Ocre pàl·lid	Petit 1 – 5 mm	Irregular, amb terminacions	No	Floc de neu	20-30%	Mida i forma irregular	Zona inferior	Cotó Lli Cànem/jute Eucaliptus	-
3. <i>Aniversari, 1993</i>	Ocre	Mitjà-Petit 1 – 8 mm	Irregular, amb terminacions	No	Floc de neu	30-40%	Mida i forma irregular	Zona inferior	Cotó Lli	xxx
4. <i>Salvador Espriu II, 1980</i>	Terra siena natural	Mitjà-Petit 1 – 4 mm	Irregular, amb terminacions	No	Floc de neu, ull de toro, altres	30-40%	Mida i forma irregular	Perímetres	Cotó Lli	xx Anàlisi a la gota amb ferrocianur potàssic: <b>positiu</b>
5. <i>Odalisca, 1990</i>	Ocre	Gros-Petit 1 – 6 mm	Irregular, amb terminacions	No	Floc de neu	0-10%	Mida i forma irregular	Zona inferior	Cotó Lli Eucaliptus	-
<b>PAPER JAPONÈS</b>										
6. <i>Adam I/XXX, 1994</i>	Ocre intens	Petit-Mitjà 1 – 12 mm	Circular regular	Sí	Floc de neu, nucli groc	40-50%	Mida regular	Tota la superfície	Kozo Mitsumata	xx
7. <i>Adam P.A., 1994</i>	Ocre intens	Petit-Mitjà 1 – 10 mm	Circular regular	Sí	Floc de neu, nucli groc	30-40%	Mida regular	Tota la superfície	Kozo Mitsumata	x
8. <i>Selene f. m., 1991</i>	Ocre intens	Gros 1 – 15 mm	Circular molt regular	Sí	Ull de toro? sense nucli metàl·lic, brillant sota UV	40-50%	Mida i forma molt regular	Tota la superfície	Kozo Mitsumata	xx
9. <i>Selene f. s., 1991</i>	Ocre	Gros 1 – 15 mm	Circular molt regular	Sí	Ull de toro? sense nucli metàl·lic, taques negres sota UV	30-40%	Mida i forma molt regular	Tota la superfície	Kozo Mitsumata	x

[Taula 8] Recopilació de les característiques estudiades del foxing de les litografies.



desacidificació amb bicarbonat càlcic i un reaprest o laminació amb gelatina tipus B, s'eliminen els ions de Fe(II) lliures i s'atura la corrosió de la cel·lulosa.<sup>32</sup>

Així doncs, després de la neteja mecànica s'efectuen proves de neteja de base aquosa amb citrat sòdic a pH6 i fitat càlcic gelificats amb agarosa al 2%, aplicats de forma localitzada durant 20 minuts, sobre taques de foxing on el resultat de la prova a la batofenantrolina havia donat positiu, concretament, a les litografies 1. *Longinus* 96, 4. *Salvador Espriu* II i 8. *Selene f. m.*<sup>15</sup>

Per comprovar l'efectivitat dels gels amb el citrat sòdic a pH6 o el fitat càlcic, es repeteix la detecció de ions de Fe(II) amb les tires de batofenantrolina i s'observa que els resultats amb el fitat càlcic són negatius en tots els casos.

En base a aquests resultats es decideix tractar tota la col·lecció amb una solució quelant de fitat càlcic gelificada al 2% en agar-agar Agarart de CTS.<sup>33</sup> L'objectiu d'aquest procediment és segrestar els ions de Fe(II), lliures que contenen les obres amb taques de foxing, i aturar l'aparició de les taques de foxing incipient per l'acció del quelant gelificat, així com la solubilització de l'àcida soluble i la neteja per l'acció del gel.<sup>34</sup>

Posteriorment, es du a terme l'esbandit i la desacidificació amb bicarbonat càlcic<sup>35</sup> per immersió amb una protecció flexible i permeable (teixit no teixit Reemay® i reixetes de plàstic), el reaprest per impregnació amb hidroxietilmetilcel·lulosa (Tylose® MH300 a l'1% en aigua), l'assecatge i un lleuger aplanat. Les obres es protegeixen individualment en camises de paper Permanent Canson® blanc de 120 g/m<sup>2</sup>.

#### RESULTATS DE LA INTERVENCIÓ

Els resultats després d'efectuar el tractament són molt evidents a ull nu en els nou casos. La intensitat de les taques de foxing s'ha reduït molt i ja no són una molèstia estètica en l'observació de les obres. Sols la coloració d'algunes taques dels papers japonesos es manté lleugerament visible.

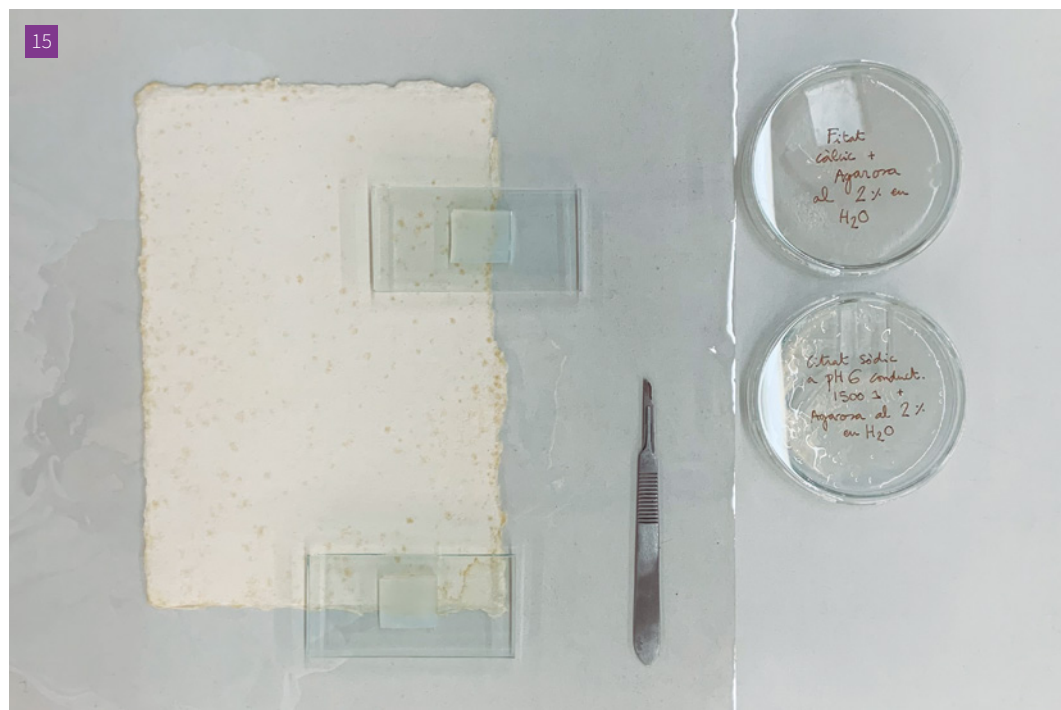
Per tenir una visió més global dels efectes del tractament sobre les litografies es torna a fer una observació sota radiació UV de les obres. La capacitat d'emetre fluorescència d'un gran nombre de substàncies canvia amb les alteracions químiques i físiques produïdes pel pas del temps o amb els tractaments que es realitzen. En conseqüència, en ser il·luminats de nou amb UV la fluorescència perdura, no desapareix, però pot canviar la

<sup>32</sup> KOLBE, G. "Gelatin in historical paper production and as inhibiting agent for iron-gall ink corrosion on paper". *Restaurator*. [Wien] (2004), Vol. 25, núm. 1, p. 26-39. Disponible en línia a: <<https://www.degruyter.com/document/doi/10.1515/REST.2004.26/html#Harvard>> [Consulta: 10 abril 2023]. Vegeu també: MELO, M. J. [et al.]. "Iron-gall inks: a review of their degradation mechanisms and conservation treatments". *Heritage Science* [Bristol] (2022), núm. 145. Disponible en línia a: <<https://link.springer.com/content/pdf/10.1186/s40494-022-00779-2.pdf>> [Consulta: 10 abril 2023].

<sup>33</sup> Es pren la decisió de gel·licar el quelant i aplicar-lo únicament pel revers de les litografies per tal d'evitar el contacte directe de la solució amb les tintes. La gran majoria d'aquestes són de colors terra i, per tant, podrien contenir compostos de ferro.

<sup>34</sup> DELATTRE, C.; BOUVET, S.; LE BOURG, E. "Gellan gum and agar compared to aqueous immersion for cleaning paper". A: ANGELOVA, L. V.; ORMSBY, B.; TOWNSEND, J. H.; WOLBERS, R. (eds.). *Gels in the conservation of arts*. London: Archetype Publications, 2017.

<sup>35</sup> REISSLAND, B.; LIGTERINK, F. *The Iron Gall Ink Website: Preparation of a calcium-bicarbonate solution*. [En línia] <[irongallink.org/phyate-preparation-of-a-calcium-bicarbonate-solution.html](http://irongallink.org/phyate-preparation-of-a-calcium-bicarbonate-solution.html)> [Consulta: 11 març 2023].



[15] Prova del buffer i el quelant gelificats per fer la tria de la metodologia més ajustada a les necessitats de les litografies. Test realitzat en la litografia 1. *Longinus* 96 (Fotografia: Èlia Batlle Llorens).

seva intensitat. En les estampes objecte d'aquest estudi, quan es fa el tractament amb els agents quelants, eliminem els ions de ferro però no la taca de foxing, ja que els grups cromòfors perduren, per això perdura la fluorescència, tot i que més esvaïda. En el cas de les litografies sobre papers japonesos, la fluorescència és pràcticament imperceptible.

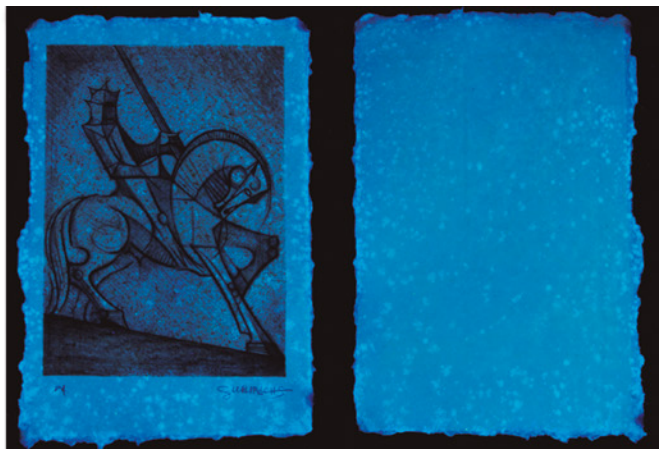
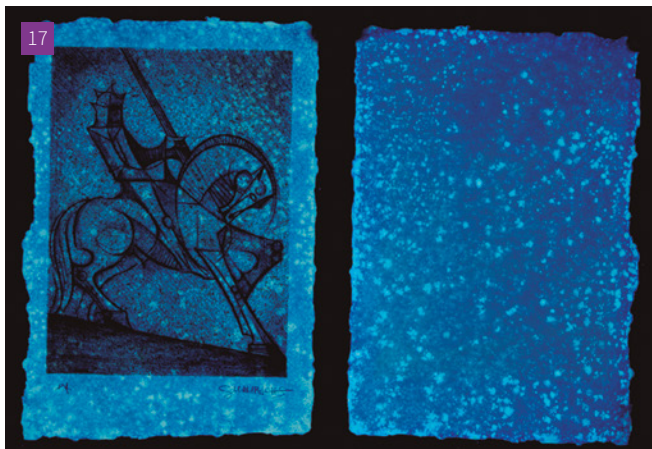
[16] i [17]

### CONCLUSIONS

La hipòtesi formulada en un inici, i que plantejava la possibilitat que el foxing és una alteració on el paper es troba malmès fisicoquímicament respecte a les zones sense l'alteració, es confirma.

En base a la revisió bibliogràfica duta a terme sobre l'alteració, es corrobora que la causa del foxing de les litografies pot tractar-se de partícules metàl·liques amb un contingut en ferro. Els ions d'aquest metall, en combinació amb unes mesures mediambientals poc adequades, alterarien la fibra del paper de manera fisicoquímica i la patologia es manifestaria cromàticament.

Es constata, gràcies a les tècniques analítiques, que les zones amb foxing tenen propietats químiques i físiques diferents: l'estat de les fibres en les regions amb foxing s'observen més trencades i fibril·lades, també presenten major conductivitat, pH més àcid, més higroscopicitat i



[16] Fotografies de l'abans i el després del tractament realitzat a la litografia 1. *Longinus* 96, sota llum difusa.

[17] Fotografies de l'abans i el després del tractament realitzat a la litografia 1. *Longinus* 96, sota radiació UV (Fotografies: Èlia Batlle Llorens).

florescència sota llum UV. Gràcies a la incorporació de la prova per a la detecció del Fe(II) amb tires reactives de batofenantrolina, i la detecció del mateix metall amb el reactiu de ferrocianur potàssic, es confirma que aquestes taques de foxing contenen ions de Fe(II).

Per tant, tot apunta a que el foxing de la col·lecció estudiada es produeix per la simbiosi de dos agents: el ferro i unes condicions mediambientals desfavorables, notablement lligades a la humitat relativa elevada.

Aquesta teoria es desenvolupa al conèixer que les obres van estar en constant canvi d'ubicació, emmagatzemades en llocs potencialment contaminats i, més endavant, disposades de manera permanent en una planera metàl·lica als baixos de la casa-taller de l'artista, possiblement amb un índex d'humitat superior al dels ambients precedents. Els canvis d'espai on s'emmagatzemaven podrien haver desestabilitzat les litografies situades a la planera d'adquisició més recent, de diferent material que les dues anteriors. D'aquesta manera s'explicaria que el foxing es manifestés únicament en les litografies emmagatzemades en aquesta última.

El tractament efectuat a les litografies ha involucrat, un cop observats els resultats positius de les proves de detecció de ferro, un agent quelant de fitat càlcic, producte utilitzat per a la inactivació de ions de Fe(II) en tintes manuscrites ferrogal·loàcides descompensades al ferro. L'ús del quelant de fitat càlcic gelificat ha permès, per una banda i per l'acció del gel, eliminar la coloració de l'alteració de manera que ja no és una molèstia estètica, i per l'altra, per l'acció del quelant, aturar l'activitat dels ions de ferro, almenys sobre el límit de detecció de les tires reactives de batofenantrolina, ja que les proves efectuades posteriorment al tractament han resultat totes negatives.

Resulta doncs, molt interessant incorporar la prova de detecció de ferro amb tires reactives de batofenantrolina com a prova analítica per a l'estudi de documents amb foxing. Altres tècniques instrumentals més sensibles, com ara bé la fluorescència de rajos X (XRF), la fluorescència de rajos X per energia dispersiva (EDXRF) o la espectroscòpia infraroja per transformada de Fourier (FTIR), podrien dur-se a terme per l'obtenció de resultats més precisos. D'igual manera, seria rellevant estudiar la possibilitat d'utilitzar diferents solucions quelants capaces també de quelar el ferro, així com altres metodologies d'aplicació.

## AGRAÏMENTS

Vull agrair la immensa implicació en el treball i en la redacció d'aquest article a la meva tutora de TFG, Ma. Àngels Balliu Badia i a la meva cotutora, Rosa Ma. Rocabayera Viñas. També em resulta imprescindible agrair l'ajut de Judith Subirachs-Burgaya. Sense elles, el seu coneixement, amabilitat i recolzament incondicional, aquest projecte no hagués pogut tirar endavant.

Visita el nostre canal de YouTube  
[www.youtube.com/@ESCRBCCBarcelona](http://www.youtube.com/@ESCRBCCBarcelona)

