

# Caracterització dels materials i de la tècnica pictòrica

*Aquest estudi es basa en l'aplicació de diferents tècniques analítiques i instrumentals, amb la finalitat de determinar la tècnica pictòrica i els materials de composició del pendó de l'església parroquial de Sant Miquel de Conques. D'aquesta manera es poden comprendre les alteracions observades, ajudar a determinar-ne les causes, decidir el procés de restauració i els paràmetres de conservació més adients, i alhora ens permet obtenir més dades de la manera de treballar de l'artista.*

**Rosa Rocabayera Viñas.** *Professora de Biologia, Física i Química de l'ESCRBCC.* rrocabay@xtec.cat

**Lídia Balust Claverol.** *Professora de Conservació i Restauració de Pintura de l'ESCRBCC.* lbalust@xtec.cat

## OBSERVACIÓ MACROSCÒPICA

L'observació de l'estat de conservació de la peça i els exàmens globals amb llum UV, transmesa, rasant i reflectografia d'infraroig (RIR)<sup>1</sup> es van realitzar al taller de segon curs de Conservació i Restauració de Pintura i van posar de manifest la important degradació que patia tant a nivell de suport com de capa pictòrica. Especialment interessant va ser l'examen amb RIR ja que el reflectograma<sup>2</sup> obtingut va mostrar que el dibuix preliminar estava realitzat a carbó (atesa la reflectància que mostrava) i en forma d'esbós ràpid, però amb més destresa i qualitat que la pròpia pintura.

## ANÀLISI DEL SUPORT

La trama d'una tela pot estar constituïda per diferents tipus de fibres. Això pot donar-se en cadascun dels fils i en diferent quantitat, per tant serà necessari l'estudi d'aquests de forma individualitzada. L'objectiu d'aquesta anàlisi és la determinació del tipus de tela utilitzada per l'artista mitjançant l'estudi de les seves fibres.

L'anàlisi del suport es va realitzar amb tècniques histològiques i microscòpiques aplicades a la identificació de fibres.

## Metodologia

Primer s'estudia la tipologia del lligat de la tela i a continuació s'extreu un fil per determinar la trama i l'ordit. Cadascun d'aquests s'estudia per separat perquè poden tenir un origen diferent i, per tant, s'estudien com a objectes únics.

Les fibres són la unitat més senzilla dels fils i, per això, haurem de procedir a partir d'aquests fins a arribar a determinar l'origen de les fibres de la trama i de l'ordit. La identificació de les

fibras es fa seguint un protocol, segons el qual les mostres de fils són tractades per recuperar la morfologia el màxim de natural possible i ser observades en una preparació microscòpica amb llum polaritzada i llum transmesa.

De la trama i l'ordit s'han separat dues mostres que han estat tractades en humit per tal de netejar-les de restes de cola. Posteriorment, el tractament per ebullició permet inflar la fibra i afavorir el resultat de l'observació amb el microscopi òptic per determinar la seva morfologia característica.

## Resultats

L'estudi va posar en evidència que es tracta d'una tela de fibra de lli amb trama densa i amb un teixit de tafetà senzill, amb una densitat de 14 fils de trama per 13 fils d'ordit per cm<sup>2</sup>. Els fils són una mica gruixuts i presenten irregularitats i nusos en tot el teixit. La torsió dels fils, tant de la trama com de l'ordit, presentava desviació en Z, encara que a causa del seu estat de degradació la torsió no era gaire pronunciada. Cada fil presenta un sol cap, però els de la trama són una mica més gruixuts perquè tenen de 90 a 100 fibres, mentre que els de l'ordit en tenen entre 70 i 80.

*1. Imatge de la cara A del pendó vista amb IR, mitjançant Videcón (Fotografia: Lídia Balust).*



<sup>1</sup> La radiació reflectida per una obra davant d'una làmpada incandescent es detecta mitjançant un sistema sensible a la radiació infraroja (2000 nm aproximadament de llargada d'ona), anomenat Videcón.

<sup>2</sup> Imatge obtinguda amb Videcón i reflectida en una pantalla.

La mostra manifestava un envelliment general per oxidació que l'enfosquia i debilitava. Amb tot, es van posar de manifest les característiques típiques de la fibra, en la seva secció transversal i longitudinal, a microscòpia òptica amb llum transmesa i polaritzada. La fibra vista longitudinalment presentava una estructura cilíndrica força regular, llisa en superfície i extensa en línia recta, amb un diàmetre aproximat de 20 micres i amb nodositats alternes regulars. En secció transversal s'apreciava el canal interior de dimensions reduïdes i la seva morfologia poligonal només visible en alguns casos a causa del seu envelliment.

Cal dir també que es va poder constatar l'atac de diverses tipologies de fongs, que s'observaven molt adherits a les fibres.

## ANÀLISI DE POLICROMIES

### Metodologia

Es van extreure diverses mostres de zones representatives del quadre, etiquetades com a microestratigrafies de 01 a 06. Les mostres recollides van ser observades amb microscòpia òptica estereoscòpica per determinar les seves característiques com a fase prèvia a l'embotició.

Les mostres embotides en reïna es tallaren i poliren per aconseguir l'estratigrafia i posar en evidència el seu gruix i textura. A continuació es van seleccionar aquelles més idònies per realitzar la làmina prima i estudiar-les amb microscopi òptic petrogràfic mitjançant llum polaritzada. Amb aquest microscopi es va utilitzar llum transmesa i llum reflectida en camp fosc. Aquestes observacions permeten veure les propietats físiques dels components i pigments, així com millorar el contrast entre fases i capes de policromia.

Posteriorment s'estudiaren les mostres més representatives amb microscòpia electrònica de rastreig (SEM), prèviament tractades amb una fina capa de carbó i seguint la següent fase de treball:

- En primer lloc es va fer una observació general de cada mostra, reconeixent la seva microestructura i capes, mitjançant una imatge tipus *Back-Scattered-BSEI*. Aquestes imatges es coneixen com a contrast de densitats, ja que els tons clars i brillants denoten alta densitat atòmica i els tons gris fosc els components de baixa densitat. El resultat permet observar millor el contrast general entre les diferents capes i els components, sobretot càrregues i pigments.
- Sobre la imatge anterior es van seleccionar diverses àrees significatives de cada capa i es realitzà, quan fou convenient, una imatge tipus *Back-Scattered-BSEI* d'alta resolució i una anàlisi per punts (multipuntual) per determinar la composició elemental de les partícules més representatives i freqüents. Aquesta microanàlisi es realitzà mitjançant espectroscòpia atòmica de raigs X tipus X-EDS.
- En algunes mostres es feu un mapa de composició *mapping de Z*, que indica la distribució de tipus semiquantitatiu de diversos elements en una zona de les anteriorment citades, la qual cosa permet determinar tant els components majoritaris de cada capa en general com de la partícula d'un pigment concret.

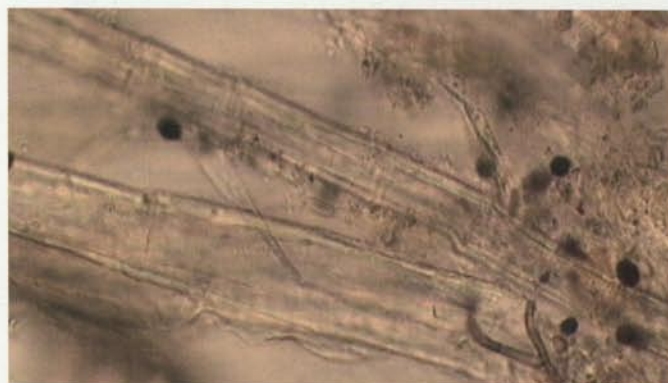
## Resultats

Núm. Mostra	Color	Elements	Pigment
01	Vermell	S, Hg, Si, K, Al	Cinabri, terres
02	Groc	As, S	Orpiment
03	Marró	Pb, Fe, Si, Ca, Al	Blanc de plom, terres

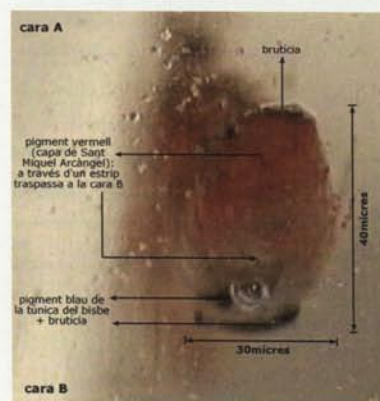
**Mostra 01.** Constituïda per una matriu de grans de color vermell fosc (terres vermelles) i partícules de vermell fosc (cinabri natural).

Cal dir, però, que la proporció de terres vermelles era molt més gran que el cinabri.

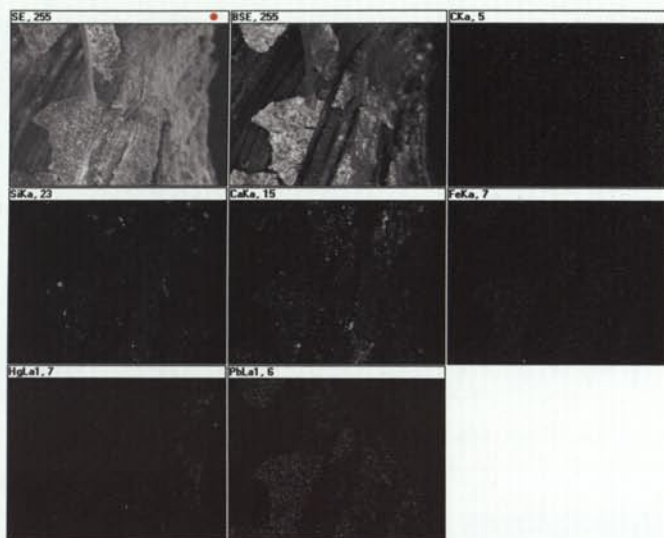
2. Fil de la tela tenyit de color vermell, vist amb lupa binocular a 40x (Fotografia: Rosa Rocabayera).



3. Fibra de lli vista amb microscopi òptic de transmissió, 100x (Fotografia: Rosa Rocabayera).



4. Estratigrafia d'una mostra de color vermell vista amb lupa binocular a 40x (Fotografia: Rosa Rocabayera).



5. Mapa de distribució d'elements de la mostra 01, corresponent al color vermell, (EDX-Mapping SEM) (Fotografia: Servei de Microscòpia Electrònica de la UAB).

El cinabri, anomenat també vermelló, és un pigment molt antic, que els egipcis ja empraven i era conegut a l'antiguitat també amb el nom de *minium*.<sup>3</sup>

És un pigment de color roig viu que, a causa de la seva composició (sulfur de mercuri natural), és molt tòxic; però era un dels pigments més preuats i cars de l'antiguitat i, per això, probablement es troba en tan poca quantitat en aquesta barreja.

Cennino Cennini quan parla d'aquest pigment diu: "Vermell és un color que es diu cinabri; i aquest color es fa amb alquímia, treballant amb alambí; del qual, com seria molt llarg d'explicar la seva recepta, ho deixo estar. La raó? Perquè si t'hi vols cansar trobaràs força receptes, especialment fent amestat amb frares,"<sup>4</sup> fent al·lusió a la complexa forma d'obtenció d'aquest pigment.

<sup>3</sup> Nom que, segons Antoni Pedrola, podria relacionar-se amb la paraula miniatura, referent als manuscrits medievals. Per a més informació vegeu 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> Vegeu la nota 4 del capítol XL del llibre 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> Per a més informació sobre aquest pigment vegeu Elisabeth WEST FITZHUGH, "Orpiment and Realgar", a *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 invenció del color*, Madrid: Turner, 2001, p. 139.

<sup>10</sup> Tal com s'explica a François PEREGO, *Dictionnaire des matériaux du peintre*, París: Belin, 1990, p. 520.

<sup>11</sup> Vegeu l'article d'Anna TORRENTS i altres, "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> Vegeu Antoni PEDROLA, *Materials...*, p. 53.

El mateix Cennini, aconsella també: "Compra cinabri sencer, mai triturat o molt. La raó: que la majoria dels cops s'adultera amb mini o amb totxo triturat". Pel que sembla, des de l'antiguitat, aquest pigment va ser un dels més adulterats o falsificats, com ho corrobora el mateix Plini ja en la seva *Història Natural*, dient que es barrejava amb mini de plom i diferents mangres.<sup>5</sup>

No és molt resistent a la llum, ja que ennegreix exposat al sol. En un principi es creia que la causa eren els raigs ultraviolats,<sup>6</sup> però després de realitzar unes proves empíriques, sembla ser que la llum solar més rica en infrarojos és la que ocasiona més degradació al pigment, contràriament al que era d'esperar.<sup>7</sup>

En el nostre cas, es troba força degradat a causa, probablement, de l'efecte de la llum i de les males condicions d'emmagatzematge.

**Mostra 02.** És una capa molt fina constituïda per partícules molt triturades d'un color que sembla groc.

En aquesta capa, la identificació d'arsènic fa pensar en la presència d'orpiment.

L'orpiment –també anomenat "groc reial", entre molts altres noms– és un pigment molt tòxic a causa de la seva composició de trisulfur d'arsènic  $As_2S_3$ .<sup>8</sup> Plini, conscient de la seva naturalesa letal, l'anomenava *arrhenicum*, d'on deriva la paraula "arsènic".<sup>9</sup>

El nom "orpiment" apareix a meitat del segle XII i prové del llatí *auripigmentum*, paraula composta de *aurum*, que vol dir or i *pigmentum*, color o pigment.<sup>10</sup>

Es tracta d'un groc antic esmentat ja per Plini i Vitruvi, i que fa poc es va poder identificar en una mortalla egípcia, restaurada a l'ESCRBCC i datada a inicis del segle I dC.<sup>11</sup> Actualment es troba totalment en desús, però encara figura en una llista de colors disponibles per a aquarel·lar l'any 1901.<sup>12</sup>

En la nostra peça es troba barrejat amb un altre pigment que no s'ha pogut identificar.

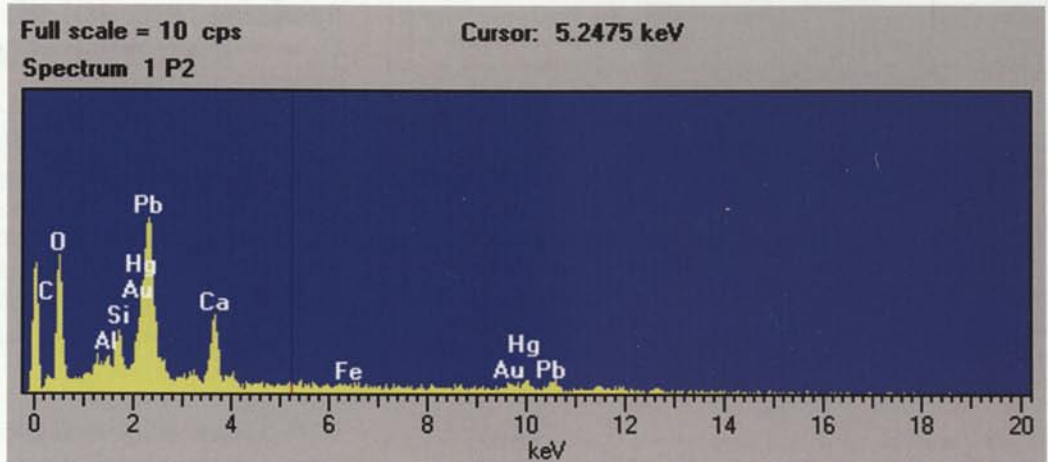
**Mostra 03.** Capa pictòrica de poc gruix, de granulometria fina on s'observa la presència de blanc de plom barrejat amb terres vermelles.

El blanc de plom –també anomenat *cerussa* o blanc d'argent, entre altres– ha estat un dels pigments més utilitzats en la pintura. Etimològicament, la paraula *plomb* apareix a finals del segle XII, del llatí *plombum*, i pren la seva forma actual al segle XV.<sup>13</sup>

Es tracta d'un carbonat bàsic de plom i, a causa d'aquesta composició, és molt tòxic.

Si bé es pot trobar en estat natural de carbonat (*cerussita*), normalment és el resultat d'un procés químic, i per això podem dir que és un dels pigments artificials més antics que es coneixen. Malgrat això, en moltes ocasions es troba barrejat o adulterat amb altres càrregues.<sup>14</sup>

6. Espectre d'elements del pigment vermell (cinabri), amb XEDS (Fotografia: Servei de Microscòpia Electrònica de la UAB).



És un pigment tan antic que es coneix una escultura que en conté, trobada a Abydos (Alt Egipte) i datada l'any 3800 aC.<sup>15</sup> Però també sabem que va ser un dels pigments principals de la paleta dels pintors, de manera que fem nostres les paraules de Philip Ball quan diu: "És difícil imaginar la història de l'art sense el plom blanc, ja que les altres opcions primitives (greda i os mòlt) no poden donar aquella opacitat d'ivori que tot artista necessita. Fins el segle XIX el plom blanc no fou substituït per nous productes sintètics; abans d'això va ser l'únic pigment blanc de la paleta europea per a la pintura de cavallet a l'oli. Com podria haver-se aconseguit la brillantor dels claroscurs renaixentistes més que amb aquesta substància de fabricació química? On més haurien pogut trobar els mestres flamencs del barroc un blanc per oposar als seus intensos negres? I a més, la ubiqüitat d'aquest pigment ens deixa veure els trucs dels vells mestres. El plom absorbeix fortament els raigs X, de manera que aquests revelen els esbossos blanquejats en les etapes preliminars d'una obra."<sup>16</sup>

Finalment, cal dir que en la peça que ens ocupa, aquest pigment es troba aplicat amb una tècnica de tremp, encara que molts estudiosos l'aconsellen solament en la tècnica de l'oli, perquè consideren que en tècniques de tremp o fresc, es pot trobar en contacte amb la calç que l'enfosqueix.

## Conclusions

Tots els pigments trobats en aquesta pintura, a part de tòxics, tenen en comú la característica que es van utilitzar des de l'antiguitat fins a finals del segle XIX i, per tant, és molt difícil aventurar una datació exacta.

El fet que es tracti d'un estendard processional i que estigui realitzat amb una qualitat artística no massa reeixida, sembla que es contradiu amb la qualitat dels pigments utilitzats, sobretot amb el cinabri i l'orpiment, que són dos pigments força cars. Per això, creiem que serà interessant continuar fent recerca

d'aquesta peça pel que fa als materials de composició, per poder arribar a una conclusió més precisa.

## ANÀLISI BIOLÒGICA

### Metodologia. Presa de mostres

Es va decidir fer una recollida de mostres, allà on es veien taques fosques, identificades a simple vista com atac de fongs, per tal d'identificar l'agent d'alteració i determinar la seva fenomenologia.

### Procediment

Es recull el material mitjançant tècniques axèniques en diferents zones. En aquest cas la forma de prendre les mostres fou la determinada per l'ICCROM en la seva norma estandaritzada per a qualsevol mostra d'origen orgànic. El mètode serveix per avaluar de manera quantitativa i qualitativa el contingut microbiològic.

Per recollir la mostra de la superfície de la capa pictòrica s'utilitzen hisops humectats en solució salina.

Quan arriba el contingut dels mostrejadors al laboratori, és homogeneïtzat i sembrat de manera controlada inoculant un volum determinat (0,5 ml) en cada placa per tal d'evitar un desenvolupament excessiu. De cada tub se'n fan dues sembres en placa amb medi de cultiu MEA.

Posteriorment, les observacions microscòpiques ens permeten determinar les característiques taxonòmiques. Els diferents materials recollits s'observen amb l'ajut del microscopi binocular o estereoscopi, que ens permet seleccionar les mostres més adequades per al seu estudi posterior. Sota la lupa binocular són observades les plaques de cultiu; d'aquesta manera es pot controlar el nombre de colònies, característiques, forma, color, aspecte, etc. També permet aïllar i sembrar les colònies i fer les preparacions per ser observades al microscopi.

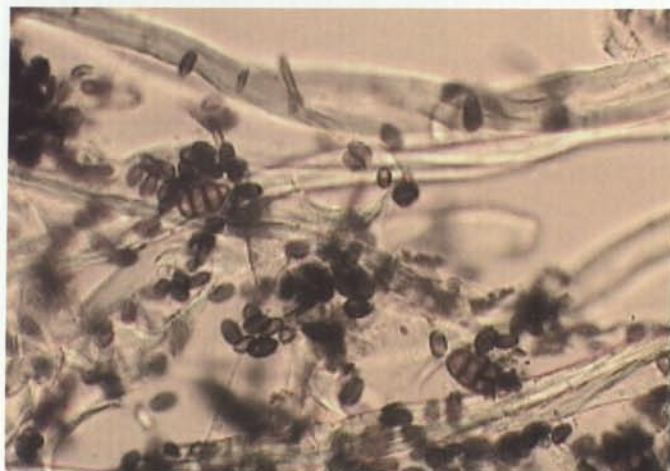
D'altra banda, el microscopi òptic (Jenaval, ZEISS), que permet treballar fins a 1000 augments, és imprescindible per identificar les espècies a partir de les mesures i morfologies observades en cada cas. En alguns casos, l'observació s'ha complementat amb contrast interferencial (Leitz DMRB-Leica).

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

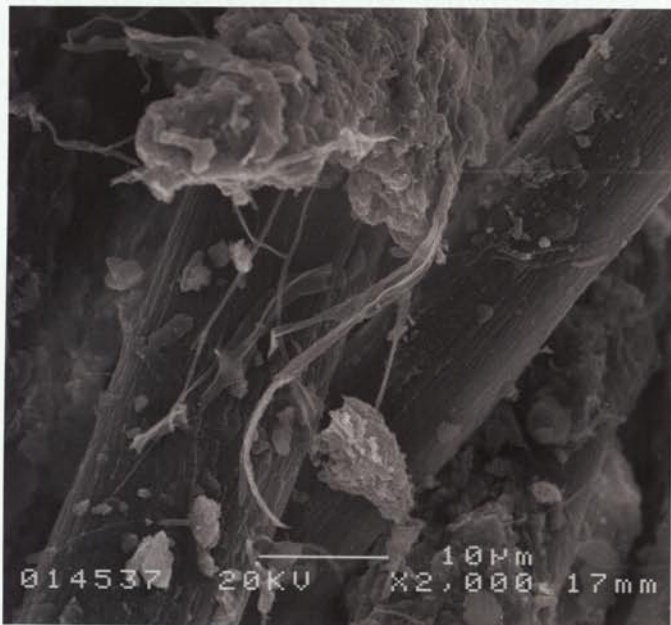
<sup>16</sup> Philip BALL, *La invención...*, p. 90.



7. Detall d'una floridura de fongs localitzada a la part inferior de la cara B del pendó (Fotografia: Lídia Balust).



8. Imatge dels diferents tipus de fongs presa amb microscopi òptic de transmissió amb 100x (Fotografia: Rosa Rocabayera).



9. Imatge amb microscopi electrònic (imatge de secundaris SEI-SEM) a 100x, d'una mostra on es veu la capa pictòrica sobre les fibres de lli, envaïdes per hifes de fongs (Fotografia: Servei de Microscòpia Electrònica de la UAB).

## Resultats

En les mostres tractades es van trobar fongs de la família de les demaciacees i actinomicets.

Concretament es va poder detectar tres tipus diferents de fongs: *Alternaria alternata*, *Penicillium sp.* i *Chaetomium sp.*

Tant el *Penicillium sp.* com el *Chaetomium sp.* són fongs que s'alimenten de cel·lulosa. Ambdós van provocar petites taques negres en zones disperses dels plecs del perímetre de la tela i es presentaven en diverses fases del seu desenvolupament causant el podrint de la tela.

El *Penicillium sp.* és un fong sapròfit deteriorador de matèria orgànica de naturalesa diversa, i en el nostre cas, és probable que s'alimentés de la cola utilitzada com a aglutinant de la pintura. La brutícia i la humitat són els condicionants del desenvolupament d'aquests fongs, però en qualsevol cas han trobat els nutrients idonis per al seu creixement.<sup>17</sup>

L'*Alternaria alternata* és un fong capaç de deteriorar matèria orgànica de naturalesa diversa. Aquests organismes pertanyen als actinomicets que tenen melanina en el seu contingut cel·lular i, per tant, poden suportar condicions extremes.

Aquests microorganismes tenen com a hàbitat prioritari el sòl i poden ser distribuïts pel vent en forma de partícules aerovagants i, per tant, poden contaminar suports amb presència de nutrients, sempre que hi hagi humitat suficient. Encara que normalment és en la part de darrera del quadre on es desencadena el creixement fúngic, en aquesta ocasió l'atac prové de la part exterior de la capa pictòrica, penetrant cap a l'interior. Això és símptoma d'una humitat molt elevada en l'ambient.<sup>18</sup> Els cúmuls de pols presents en la superfície de la peça donen peu a la interpretació que aquest tipus de brutícia, llargament dipositada sobre l'estrat pictòric, pot haver col·laborat a la infecció, sense oblidar les condicions ambientals d'humitat relativa elevada que la mateixa pols, com a material higroscòpic que és, pot haver potenciat.

Per altra banda, els micromicets són susceptibles de generar enzims de tipus proteasa i descompondre fàcilment aquelles substàncies que continguin algun tipus de proteïna. El creixement biològic, a més de crear alteracions cromàtiques, pot canviar la porositat del material pictòric. Com que les proteïnes formen part de la capa pictòrica, és raó suficient perquè els organismes penetrin i degradin aquest material.

Afortunadament, l'atac d'aquests fongs es trobava en una fase molt inicial i es va poder aturar a temps el seu desenvolupament que, per altra banda i tal com es va poder comprovar en una mostra de fibres afectades vistes al microscopi òptic, era molt agressiu i perjudicial per a la conservació del teixit.

<sup>17</sup> Per a més informació vegeu F. FLIEDER i 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.