

# EL ROL DE LOS AGREGADOS MINERALES EN EL pH DE LAS PELÍCULAS PICTÓRICAS AL ÓLEO. NUEVAS APORTACIONES AL ESTUDIO DE LA FORMACIÓN Y AGREGACIÓN DE CARBOXILATOS DE CALCIO Y PLOMO

Elena Aguado-Guardiola<sup>1,2, \*</sup>, Laura Fuster-López<sup>1,3</sup>, Tommaso Poli<sup>4,5</sup>

1. Dept. Conservación y Restauración de Bienes Culturales, Universitat Politècnica de València, Camino de Vera s/n, 46022 Valencia, Spain.

2. Andrew W. Mellon Foundation Fellow para el Programa Catedral de Santiago.

3. Instituto Universitario de Restauración del Patrimonio, Universitat Politècnica de València, Camino de Vera s/n, 46022 Valencia, Spain.

4. Dipartimento di Chimica, Università di Torino, Via P. Giuria, 7 10125 Torino Italy & INSTM, Consorzio Interuniversitario di Scienza e Tecnologia dei Materiali.

5. Centro Conservazione e Restauro La Venaria Reale, Piazza Repubblica, 10078 Venaria Reale, Torino, Italy

**Autor de contacto:** Elena Aguado Guardiola. elenaguado@gmail.com

**RESUMEN:** Este artículo aborda la investigación realizada en torno al comportamiento de las películas pictóricas de aceite y albayalde en función del substrato sobre el que envejecen y presenta como caso de estudio la policromía del Sepulcro de Villaespesa de la catedral de Tudela (Navarra, España). Los resultados obtenidos hasta la fecha han evidenciado que la disponibilidad de iones en los pigmentos de la propia policromía y en el substrato sobre el que se formó, así como las condiciones medioambientales en las que el sepulcro se ha conservado, han favorecido cambios en su composición (por ejemplo, la formación de carboxilatos) lo que a su vez incide en su pH. Pese a que las películas pictóricas al óleo tienden a hacerse ácidas a lo largo del tiempo, la policromía del caso de estudio presenta valores muy cercanos a la neutralidad (pH 7) tras envejecer durante más de quinientos años en contacto con piedra arenisca.

Por todo ello, tanto la selección crítica de los materiales y métodos de intervención de este tipo de películas pictóricas como el diseño de estrategias para su conservación y mantenimiento, han de estar determinados por el conocimiento previo y preceptivo de los equilibrios que rigen a estos sistemas pictóricos.

**PALABRAS CLAVE:** óleo, piedra, policromía, pH, carboxilatos.

## 1. INTRODUCCIÓN.

La literatura científica relativa a las películas pictóricas al óleo en pintura de caballete viene profundizando, durante las tres últimas décadas, en el estudio de las reacciones químicas y los mecanismos físicos que explican su formación, envejecimiento y degradación (Mills y White, 1987; Erhardt, 1994; Lazzari y Chiantore 1999, van den Berg et al., 2001; van den Weerd et al., 2005; Juita et al., 2012; Van den Berg et al., 2014). Los fenómenos que definen la estabilidad o degradación química de estas películas bajo determinadas condiciones medioambientales, comienzan con la formulación de la mezcla pictórica (aceite secante, pigmentos y eventuales cargas y aditivos) y están muy condicionados por el tipo de aceite empleado, los pigmentos que aglutina, las condiciones medioambientales (incidencia de la luz,

temperatura, humedad relativa, disponibilidad de oxígeno y de contaminantes atmosféricos, por ejemplo) así como por la naturaleza físico-química del substrato sobre el que se aplica la mezcla de color. Algunas investigaciones recientes profundizan en el estudio de las implicaciones que tiene la presencia de determinados aglutinantes, cargas y pigmentos en las propiedades mecánicas y dimensionales de estas pinturas, así como en la transcendencia que en ellas pueden tener la temperatura y la humedad (Mecklenburg et al., 1994; Mecklenburg, 2005; Mecklenburg y Fuster-López, 2006; Mecklenburg, 2007; Mecklenburg y Fuster-López, 2009a; Mecklenburg y Fuster-López, 2009b; Fuster-López et al., 2015; Fuster-López y Mecklenburg, 2017).

Sin embargo, es todavía muy incipiente y escasa la literatura científica acerca de la influencia del substrato en las reacciones químicas y los mecanismos físicos que

explican la formación, secado y degradación de las películas pictóricas, o acerca de si una misma película se forma, seca y degrada de igual modo sobre diversos tipos de piedra que sobre madera, lienzo o vidrio de microscopio (Aguado-Guardiola, Muñoz-Sancho e Ibáñez, 2014: 99; Aguado-Guardiola y Fuster-López, 2017; Aguado et al., 2017a; Aguado Guardiola et al., 2017b; Aguado Guardiola, 2017). Esta investigación aporta evidencias y datos científicos sobre cuestiones hasta ahora conocidas a un nivel meramente empírico, a saber, que el comportamiento de las películas pictóricas de albayalde aglutinadas con aceite sobre un soporte pétreo difiere notablemente del comportamiento de esa misma película sobre un soporte celulósico (como la madera o el lienzo) o sobre vidrio. A partir del momento en el que se aplica la pintura sobre la piedra se suscitan fenómenos de orden químico y físico entre los materiales de la roca y la pintura, que resultan difíciles de prever.

## 2. LOS AGREGADOS MINERALES COMO SUBSTRATO PICTÓRICO PARA PELÍCULAS AL ÓLEO.

Las policromías al óleo sobre piedra consisten en capas de pintura que pueden haber sido aplicadas sobre una disparidad de sustratos líticos de composición y morfología variable. El modo en el que la presencia de un sustrato u otro afecte a la cohesión interna de la policromía, a su sensibilidad al agua, a su color, a su pH, a su concentración iónica o a su adhesión a dicho soporte es aún poco conocido.

Así mismo, los minerales del sustrato pétreo pueden ser objeto de diferentes fenómenos físicos y reacciones químicas cuando entran en contacto con la progresiva acidez del aceite o con soluciones acuosas procedentes del entorno. Dichas soluciones podrán actuar como ácidos o bases débiles en función del sustrato pétreo al que se enfrenten de los reactivos que contengan.

La piedra, en cuanto a sustrato (mineral y poroso) de policromías:

- Promueve la migración de iones hacia el interior de la película pictórica.
- Retiene cantidades variables de agua (en forma líquida o vapor) que puede desencadenar o catalizar reacciones específicas en la película (oxidación, reticulación, hidrólisis, ionización, así como la formación de carboxilatos y otras sales orgánicas, inorgánicas y mixtas).
- Promueve el crecimiento de aquellos microorganismos afines a cada litotipo (tipo de roca).
- Tiene una inercia térmica mayor que la delgada película de aceite y pigmento, por lo que puede

inducir o ralentizar eventuales cambios de temperatura en el mismo.

- En presencia de humedad, cada litotipo actúa como una reserva de reactivos específicos que pueden llegar a generar ambientes ácidos o alcalinos para la policromía.
- Los minerales de las piedras pueden tener en el aceite y sus mezclas pictóricas bien un efecto secativo (acelerando su reticulación) bien un efecto retardante de su secado (inhibiendo reacciones como la oxidación), bien estabilizante (promoviendo la formación de ionómeros), bien una acción degradante (promoviendo una hidrólisis temprana de los triglicéridos), etc.
- La disolución de los minerales del soporte pétreo también puede promover la saponificación de la película pictórica.

Al colocar una materia pictórica sobre la superficie de la piedra se genera una interrupción en la continuidad material de la obra de arte. Sin embargo, en esa discontinuidad también puede llegar a generarse una interfase que se constituye como un nuevo espacio físico en el que los materiales del estrato pictórico y de la piedra se combinan dando lugar a nuevos compuestos.

El modo en el que tanto el escultor como el pintor valorasen y diseñasen la interfase piedra-policromía podía condicionar el comportamiento de las películas pictóricas a lo largo del tiempo y tener consecuencias en su durabilidad. Del mismo modo, la porosidad, la estabilidad dimensional y la composición del soporte pétreo (la solubilidad y reactividad de sus minerales con otras especies químicas) y las condiciones medioambientales, son factores todos ellos determinantes de las transformaciones que sufre la película pictórica a lo largo del tiempo. (Aguado-Guardiola y Fuster-López, 2017; Aguado-Guardiola et al., 2017a; Aguado-Guardiola et al., 2017b; Aguado-Guardiola, 2017). Por ello, la gestión del riesgo durante las intervenciones de restauración en este tipo de sistemas estratificados pasa por el correcto entendimiento de los equilibrios físico-químicos creados por los artistas y modificados por el tiempo en la propia piedra, la interfase piedra/película, el interior de los estratos pictóricos y en su superficie.

La estabilidad dimensional de la roca frente a los cambios de humedad relativa y temperatura es uno de los factores que explica el tipo de adhesión mecánica de la película pictórica a un sustrato pétreo tal y como ya han demostrado los estudios en torno a la influencia de la estabilidad dimensional de otros soportes rígidos como la madera y las planchas metálicas en la adhesión de las películas pictóricas al óleo (Mecklenburg et al., 1994: 480; Fuster-López y Mecklenburg, 2017). La adhesión de las películas pictóricas a un estrato rígido está también determinada en cierta medida por la

porosidad del mismo de lo que cabe deducir que es, en gran medida, mecánica. (Mecklenburg et al., 1994, 480).

La naturaleza porosa del soporte pétreo y las propiedades físico-químicas de los estratos de policromía determinarán el que las soluciones y dispersiones acuosas que circulan por la piedra reaccionen con los materiales que encuentren a su paso, o bien los atraviesen, o bien queden sobre su superficie dando lugar a distintos tipos de interfases entre el soporte, los estratos pictóricos y el aire circundante. Por ello, junto a la naturaleza porosa y la estabilidad dimensional de las rocas y la película pictórica, la reactividad química de ambas debe ser tomada en consideración para poder comprender la transformación de su composición y propiedades. La eventual presencia de iones metálicos procedentes no solo de los pigmentos incluidos en la película pictórica (especialmente en aquellos a base de metales polivalentes como el manganeso, el cobalto o el plomo) sino también en el sustrato pétreo o en el medio ambiente puede dar lugar a transformaciones químicas al reaccionar con la mezcla de triglicéridos (parcialmente insaturados) y de ácidos grasos libres de los aceites secantes. En consecuencia, los mecanismos de adhesión en determinados soportes porosos son una combinación de enlaces químicos y adhesión mecánica. Por último, texturizar con gradinas la superficie del soporte pétreo permitía aumentar el área del plano de contacto policromía/piedra porosa incrementándose con ello no solo la unión mecánica entre ambas fases sino también el número de sitios susceptibles de enlazarse químicamente.

En este contexto, resulta especialmente relevante el hecho demostrado de que los ácidos grasos del aceite puedan reaccionar con el carbonato de calcio para formar jabones cálcicos insolubles en agua (Berner, 1968; Erhardt y Tsang, 1990: 95; Ferreira et al., 2011; Aguado-Guardiola et al., 2017a; Aguado-Guardiola et al., 2017b; Aguado-Guardiola, 2017). Siendo los jabones cálcicos muy versátiles, pueden desempeñar un papel fundamental en el rápido secado de películas pictóricas que envejecen en presencia de iones de calcio y en su estabilización. Algunos investigadores argumentan que la presencia de una pequeña cantidad de carbonato de calcio junto a una cantidad significativa de arcilla y de mica en los estratos preparatorios de pintura sobre lienzo, puede promover la cesión de iones  $\text{Ca}^{2+}$  y la subsiguiente formación de jabones cálcicos en las películas al óleo con un exceso de ácidos grasos libres y en presencia de a una baja concentración de  $\text{CO}_2$  atmosférico (Ferreira et al., 2011: 6). Resulta difícil juzgar cuándo estas condiciones podrían existir en la interfase película pictórica/piedra con minerales de calcio pero en tales circunstancias, la presencia de agua en la red porosa del sustrato pétreo podría promover no sólo la hidrólisis de los ácidos grasos del aceite sino también la ionización del calcio<sup>1</sup> conduciendo a la

subsiguiente reacción de saponificación que produciría jabones cálcicos.

La química atmosférica puede también ayudar a explicar la formación de nuevas sales orgánicas e inorgánicas en esculturas de piedra policromadas. Habiendo sido identificado el ácido hexadecanoico (palmítico) como componente mayoritario en el humo procedente de la combustión de velas de cera de abeja, su presencia -por deposición- sobre la superficie de películas pictóricas ubicadas en el interior de inmuebles podría promover la formación de palmitatos en presencia de iones metálicos (Fine et al., 1999; Simoneit, 2002). Del mismo modo, el uso de aceites y semillas vegetales en operaciones de cocina comercial libera cantidades relativamente importantes de ácido palmítico y esteárico a la atmósfera (Schauer et al., 2001).

La combustión de los hidrocarburos emana compuestos de azufre que al reaccionar con el agua del aerosol atmosférico provocan fenómenos de sulfatación en los carbonatos presentes no solo en las películas pictóricas sino también en las rocas del sustrato, dando lugar a la aparición de nuevos subproductos más o menos solubles en agua (Torraca, 2009: 88-89) que participarían de la dinámica de lixiviación, transporte, redeposición, acumulación y fraccionamiento en la superficie cuando las condiciones termohigrométricas varíen (Arnold y Zehnder, 1990). Durante las últimas tres décadas, se viene investigando la formación en sustratos pétreos con un alto contenido en carbonato de magnesio insoluble, de sales de sulfato de magnesio solubles como la epsomita (sulfato heptahidratado de magnesio o *sal de Epson*) y mirabilita, a causa de los compuestos ácidos del azufre presentes tanto en la polución seca como en el aerosol atmosférico. (Zehnder y Arnold, 1989; Zehnder y Schoch, 2009).

La transformación del carbonato de magnesio en epsomita ha sido también estudiada en películas pictóricas al óleo modernas y contemporáneas que se pintaron con óleo de tubo moderno aditivado con cargas de carbonatos de magnesio (Burnstock et al. 2014; Burnstock y van den Berg, 2014; Cooper et al. 2014; Silvester et al. 2014; Lee y Ormsby, 2017). Pinturas al óleo elaboradas con dichos tubos, presentan entes cristalinos de epsomita sobre su superficie así como una extremada sensibilidad al agua tras haber estado en contacto con compuestos de azufre presentes en el medioambiente. Dado que es posible que esta patología pudiera también producirse en escultura pétreo policromada al óleo sobre sustratos pétreos dolomíticos, nuevas investigaciones están afrontando el comportamiento de las películas pictóricas al óleo que envejecen sobre litotipos con contenido variable en carbonato de magnesio para valorar la incidencia de esta variable en el comportamiento de dichas películas (Mohamed-Sánchez y Aguado-Guardiola, 2015; Aguado-Guardiola et al., 2017a; Aguado-Guardiola et al., 2017b; Aguado-Guardiola, 2017).

### 3. CASO DE ESTUDIO

La Restauración del *Sepulcro de Villaespesa* de la Catedral de Tudela, en Navarra, España, tuvo lugar durante los años 2006 y 2007. En aquel momento, y dentro del contexto de la restauración integral de la Catedral, se decidió ‘adecentar’ el Sepulcro dado que, pese a que se desconocía tanto quiénes eran sus autores como cuál había sido el momento de su creación, desde el punto de vista artístico viene siendo considerada una de las esculturas más interesantes que albergaba dicho inmueble. Se trataba, además, de una obra que no había sido objeto de intervenciones de restauración por lo que la suciedad venía acumulándose sobre la superficie del sepulcro desde finales de la Edad Media. Los estratos de polvo y humo que lo ennegrecían eran tan gruesos y oscuros que se ignoraba lo que se descubriría al retirarlos. Se intuía color sobre la piedra y el soporte pétreo parecía encontrarse bastante consistente. Desde los primeros momentos de la intervención se hizo muy evidente que a la relevancia artística del monumento se le unía un extraordinario estado de conservación. Ambos extremos estimularon la necesidad de afrontar el desafío tanto de su filiación como de su datación.



Fig.1. (a. y b.) a. Gruesa capa de suciedad adherida a la superficie de la jamba del *Sepulcro de Villaespesa*. b. *Sepulcro del Canciller Villaespesa* y su esposa tras su restauración. © Gobierno de Navarra.

### 4. EXPERIMENTAL

#### 4.1. Materiales

La primera fase del experimental de esta investigación se inició con el análisis químico de muestras extraídas del caso de estudio (Fig. 2a). Las analíticas identificaban no solo el aceite de lino como aglutinante de las policromías del sepulcro sino también el uso del albayalde (carbonato de plomo) como el pigmento presente en las películas pictóricas con la que los autores del caso de estudio ‘prepararon’ gran parte de las superficies del soporte pétreo. (Aguado-Guardiola, 2017).

A partir estas informaciones, se localizaron materiales afines para elaborar una probeta que recrease la interfase piedra/policromía que mayor presencia tenía en el caso de estudio: arenisca + película de aceite de linaza/albayalde. Para ello se utilizó una roca arenisca extraída de la cantera de Pitillas (Navarra), aquella de la que procedía la piedra en la que se labró a principios del siglo XV el *Sepulcro de Villaespesa*. Se cortaron placas de dicha roca y se cubrieron con una película pictórica a base de albayalde (*Kremer Pigments K4600*) y aceite de linaza prensado en frío y sin aditivos (*Kremer Pigments K73020*). (Fig. 2b).

#### 4.2. Métodos e instrumental.

Para el análisis de la probeta se empleó un espectrómetro FTIR Bruker Vertex 70 combinado con un microscopio Bruker Hyperion 3000 trabajando en transmisión con una celda de yunque de diamante para compresión de micromuestras. El corte estratigráfico de una muestra de la misma probeta se analizó usando un microscopio electrónico de barrido Zeiss EVO60 con un EDX Detector Quantax 200 (Bruker).

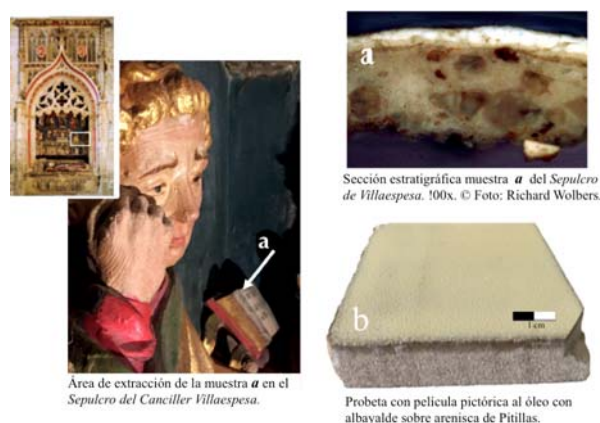


Fig.2. (a. y b.) a. Sección estratigráfica muestra *a* del *Sepulcro de Villaespesa*. 100x. (Wolbers, 2017) ©Foto: Richard Wolbers; b. Probeta con película pictórica al óleo con albayalde sobre arenisca de Pitillas.

A lo largo de la investigación se tomaron datos del pH de la superficie en el *Sepulcro de Villaespesa* siguiendo el protocolo diseñado por Richard Wolbers (Wolbers, 2014): se prepararon pequeños cilindros estandarizados (4mm. Ø x 2mm.) de hidrogel (4% w/v) de agarosa HISPANAGAR Biomax®. El cilindro se colocó sobre la superficie a medir y tras permanecer en contacto con ella dos minutos, se retiraba el cilindro y se trasladaba a un pHmetro Horiba Laquatwin®. Las medidas obtenidas son consideradas como valores relativos del pH de la superficie sobre la que se apoyó el gel de agarosa (Wolbers 2014).

## 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Todas las mediciones de pH efectuadas en las policromías del caso de estudio estaban en el intervalo 6,5-7,2 a excepción de unos motivos aplicados hecho con un relleno de cera que -con un pH 5,3- que era la zona más ácida del caso de estudio. Resultaba sorprendente que estas policromías al óleo, tras más de quinientos años de envejecimiento en contacto con el sustrato pétreo, no sólo hubiesen mantenido una extraordinaria (en cuanto a fuera de lo habitual) adhesión y cohesión sino que tuvieran un pH muy cercano a la neutralidad (pH 7). (Aguado-Guardiola et al., 2017a; Aguado-Guardiola et al., 2017b; Aguado-Guardiola, 2017).

Con el fin de verificar si se trataba de un hecho que respondía a circunstancias específicas de este conjunto escultórico o si podía tratarse de una tendencia general de las policromías al óleo que envejecen en contacto con determinados agregados minerales, a lo largo de los cuatro años que ha durado el experimental de esta investigación, se ha podido medir el pH en conjuntos monumentales con una antigüedad igual o superior al caso de estudio que nos ocupa. Todos ellos estaban igualmente labrados en piedra y policromados al óleo: el *Pórtico de la Gloria* de la catedral de Santiago de Compostela (La Coruña), la fachada de la iglesia de *Santa María* en Olite (Navarra) y una escultura procedente del *Retablo-jubé* de la *Capilla de los Corporales* de la iglesia parroquial de Daroca (Zaragoza). Las policromías al óleo de todos estos conjuntos pétreos monumentales presentaban también policromías al óleo que -tras más de quinientos años de envejecimiento- mantenían un pH cercano a la neutralidad. (Aguado-Guardiola, 2017).

Las analíticas realizadas en los últimos años en todos estos conjuntos seguían detectando el aceite de lino como aglutinante. El proceso natural de envejecimiento habitual en las películas al óleo sobre lienzo, madera o bronce las hace degradarse haciéndose más ácidas, polares e hidrófilas y promoviendo en ellas valores de pH cercanos a 4 transcurridos más de cien años de envejecimiento. Sin embargo, en las películas al óleo de los casos de estudio considerados en esta investigación, la hidrólisis y acidificación habitual había resultado alterada, dando lugar a superficies mucho menos ácidas (prácticamente neutras) de lo que cabía esperar. (Aguado-Guardiola 2017)

Por último, transcurridos cuatro años de envejecimiento natural, se hicieron estudios analíticos de la probeta que simulaba la secuencia estratigráfica mayoritaria en el *Sepulcro de Villaespesa* (aceite de lino y albayalde sobre arenisca), centrando la atención, por una parte, en aquellos factores que pudieran aportar luz al pH adquirido por la película pictórica (se midió su pH a lo largo del periodo envejecimiento); por otra parte, el estudio se ocupó de la identificación, caracterización y localización de agregados de carboxilatos metálicos en

la película de albayalde y aceite tras envejecer sobre la arenisca de la cantera de Pitillas. (Aguado-Guardiola et al., 2017a; Aguado-Guardiola et al., 2017b; Aguado-Guardiola, 2017).

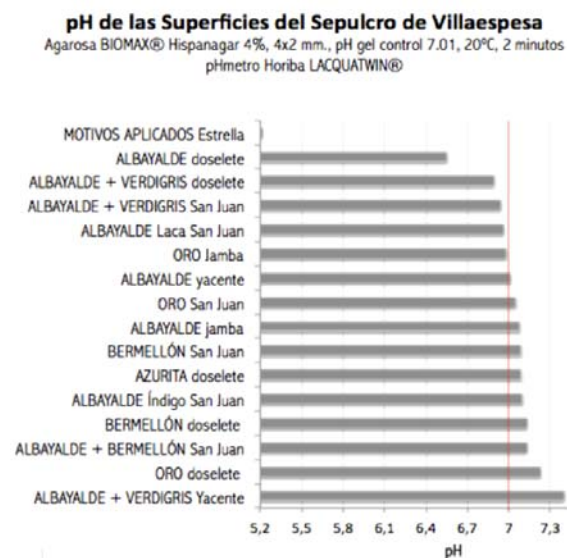


Fig.3. Adquisición de valores de pH en diferentes zonas de la superficies del *Sepulcro del Canciller Villaespesa*.

En el transcurso de la investigación también se tomaron medidas del pH del sustrato así como de la película de albayalde y aceite de linaza de la probeta basada en el sistema estratigráfico del caso de estudio. Los datos se tomaron en 2014, transcurridos 8 meses desde que las probetas fueron policromadas y en 2017, cuando las películas pictóricas contaban con 4 años de envejecimiento a humedad relativa y temperatura ambiente ( $25^{\circ}\text{C} \pm 7^{\circ}\text{C}$ ,  $50\% \text{RH} \pm 10\%$ ). Tras 4 años de envejecimiento, el pH de la película pictórica que había envejecido sobre la arenisca del caso del estudio era 5,53. La comparación de este dato con la medida de la misma película tras envejecer sobre vidrio de microscopio (pH 4,9) pone de manifiesto que los agregados minerales del sustrato de arenisca inducen algún tipo de alteración en la hidrólisis del aceite. Dado el carácter básico del sustrato (pH 8) y del pigmento, se suscitó la hipótesis de que estuviesen teniendo lugar reacciones de saponificación (por las interacciones de los iones del sustrato o del carbonato de plomo con los

ácidos grasos libres) en competencia con la hidrólisis y acidificación del aceite por auto-oxidación.

La microscopía óptica permitió detectar agregados transparentes en la superficie de la película pictórica de albayalde envejecida sobre arenisca (Fig.4a). Sus espectros FTIR evidenciaban que dichos agregados no sólo estaban formados por carboxilatos de plomo, tal y como se esperaba, sino también por alcanosatos de calcio (Fig.4b): véanse las agudas bandas en  $1575\text{ cm}^{-1}$  y  $1539\text{ cm}^{-1}$ ). (Wensel et al., 1995; Robinet y Corbeil 2003; Javadzadeh et al., 2012; Otero et al., 2014; Aguado-Guardiola et al., 2017a; Aguado-Guardiola et al., 2017b; Aguado-Guardiola, 2017). La microscopía de barrido electrónico también confirmó la presencia de calcio y plomo en estos agregados. (Fig.4)

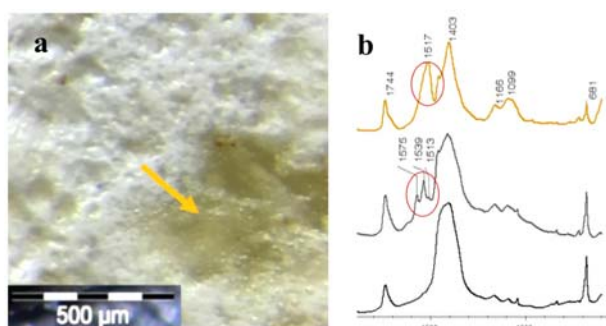


Fig. 4 (a. y b.). a. Microfotografía de un agregado de carboxilatos de plomo y calcio formado en la superficie de la probeta preparada con una película pictórica de aceite y albayalde sobre piedra arenisca; b. Espectros FT-IR (transmisión; 64 escaneos) adquiridos en una muestra del agregado de carboxilatos usando una celda de diamante (High Pressure Diamond Optics, Inc.) con un espectrómetro Bruker Vertex 70 con un microscopio Bruker Hyperion 3000 IR acoplado provisto de detector MCT (Infrared Associates Inc.), trabajando en un rango espectral 4000 a  $600\text{ cm}^{-1}$  con una resolución espectral media de  $4\text{ cm}^{-1}$ . Las circunferencias rojas resaltan la presencia de bandas características de carboxilatos de calcio y plomo.

El hecho de que en la películas pictóricas se hubieran verificado reacciones de saponificación entre los ácidos grasos del aceite y los sitios iónicamente activos de las partículas de carbonato de plomo o de carbonato de calcio del soporte, podría estar relacionado -tal y como explica la literatura- con el rápido secado de estas películas (Tumosa y Mecklenburg, 2005; Burnstock et van den Berg, 2014; Hermans et al., 2016): los iones de plomo se integrarían en la red covalente del polímero mediante la formación de un ionómero. De este modo el pigmento de plomo actuarían en la película pictórica estabilizándola y cerrándola, retrasando el proceso de oxidación e hidrólisis por el oxígeno ambiental, con todo lo que ello conllevaría para las propiedades mecánicas de la película pictórica que podría tener un comportamiento diferencial en la superficie, el interior del estrato y en la interfase con el sustrato.

El poder secativo del albayalde (secativo primario) pero también el del calcio (secativo auxiliar), basado en la

disponibilidad de iones que presentan en ambiente ácido y que permiten salificar a los ácidos grasos hidrolizados del aceite secante que los aglutina, reticulándolo a través de la formación de ionómeros, podría explicar el rápido secado al tacto de las películas de aceite secante con albayalde que se formaron sobre un sustrato con carbonatos calcio. En ese sentido, cabe la posibilidad de que se haya creado en la superficie de esta película ionómeros menos solubles, más estables, menos iónicos y menos hidrosolubles que en otro tipo de películas pictóricas al óleo reticuladas en ausencia de iones metálicos con poder secativo. (Aguado-Guardiola et al., 2017a; Aguado-Guardiola et al., 2017b; Aguado-Guardiola, 2017).

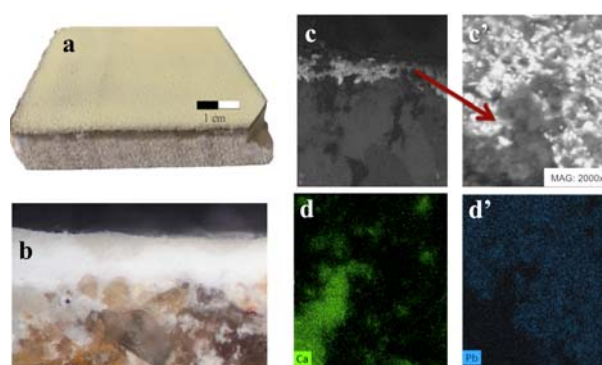


Fig. 4 (a., b., c., c', d, d'). a. Probeta con película pictórica al óleo con albayalde sobre arenisca de Pitillas; b. Sección estratigráfica de la probeta 90x; c. Imagen de electrones retrodispersados 300x de la sección estratigráfica de la probeta usando un microscopio electrónico de barrido Zeiss EVO60 con un EDX Detector Quantax 200 (Bruker); c'. Detalle 2000x de la imagen c. En la que se identifica un agregado de carboxilatos; d. y d'. Mapa elemental de la imagen c' usando un microscopio electrónico de barrido Zeiss EVO60 con un EDX Detector Quantax 200 (Bruker).

## 6. CONCLUSIONES.

Para poder comprender los elementos que contribuyen a la estabilidad de las películas de aceite y albayalde sobre sustratos pétreos, con el fin de garantizar su preservación durante las intervenciones de conservación y restauración, debe tomarse en consideración que la escultura pétrea policromada es una estructura estratificada (soporte pétreo y capas de la policromía), compleja (cada estrato contiene mezclas de materiales de naturaleza orgánica e inorgánica), abierta (diversos materiales procedentes del exterior del sistema pueden interactuar con la policromía y el soporte) y dinámica (esa estructura y los materiales que la componen están en continua evolución y reaccionan entre ellos para dar lugar a nuevos materiales). En consecuencia, los equilibrios físico-químicos de las policromías sobre piedra y propiedades tales como su solubilidad, pH, conductividad, adhesión, cohesión, etc. de este sistema estratificado, complejo, abierto y dinámico, cambian en función de su composición y de las condiciones

medioambientales en las que se conservan a lo largo del tiempo.

Películas pictóricas creadas con mezclas similares de aceite y pigmentos, pero depositadas sobre distintos sustratos pueden presentar propiedades diversas entre ellas tras su secado y envejecimiento. Así mismo, películas pictóricas idénticas en el momento de su creación pueden presentar propiedades diversas si han envejecido en condiciones medioambientales diversas, especialmente si permanecieron en contacto con reactivos procedentes del entorno que han pasado a formar parte de su composición. Dado que las películas al óleo sobre piedra son mezclas complejas, la suma de los reactivos presentes en cada película así como la comparencia de unos reactivos (y/o catalizadores) u otros, darán como resultado una variedad de películas al óleo de distinta composición y propiedades. La presencia del calcio en los agregados de carboxilatos identificados en el interior de la película pictórica de la probeta estudiada en esta investigación (que se formuló sin compuestos ni minerales de calcio) pone de manifiesto no solo la afinidad de sus ácidos grasos hacia el calcio (frente al plomo que es el metal mayoritario en su entorno más inmediato, si bien quizás no esté aun lo suficientemente ionizado), sino también el hecho de que los iones de calcio han migrado desde el sustrato hasta el interior y la superficie de la película.

La hidrólisis de los enlaces éster de los triglicéridos y la posterior salificación del ácido, son reacciones químicas que desprenden agua. El agua también puede llegar a la interfase sustrato/película a través de los poros de la roca. El medio acuoso sería necesario para la disociación de los iones de calcio y para que se verificasen reacciones entre ácidos y bases. A partir de las evidencias de la salificación de los ácidos grasos del aceite secante (se están formando carboxilatos) en presencia de iones de calcio, se puede concluir que se están dando las condiciones de pH necesarias para la ionización de los carbonatos de calcio del sustrato.

El hecho de que un mismo aceite seque y se degrade de manera distinta no solo en función del sustrato sobre el que envejece sino también según los pigmentos que pueda contener y disolver (tal y como ya han demostrado las investigaciones en torno a las películas al óleo), tendría como consecuencia el que en una misma obra de arte convivan diversas películas y que pese a que todas ellas sean al óleo, cada una pueda adquirir propiedades físico-químicas diversas que además, irán cambiando de distinto modo a lo largo del tiempo, en función de las condiciones ambientales en las que se conserve, conforme la película seque y, posteriormente, vaya degradándose. Esto explicaría, en parte, el que las distintas superficies de una misma escultura pétreo otorguen diversos valores de pH a una gota de agua retenida en un gel de agarosa cuando ésta se deposita sobre zonas de un color (en la que aceite ha reaccionado con un determinado pigmento) u otro. Por ello, tanto la selección crítica de los materiales y

métodos durante las intervenciones de conservación de este tipo de películas pictóricas como el diseño de estrategias para su restauración y mantenimiento han de estar determinados por el conocimiento previo y preceptivo de los equilibrios que rigen estos sistemas pictóricos.

## AGRADECIMIENTOS

Esta investigación ha sido desarrollada en el marco del proyecto HAR2016-75131-P financiado por el Ministerio de Economía, Industria y Competitividad (MICINN/FEDER) - Programa Estatal de Fomento de la Investigación Científica y Técnica de Excelencia, Subprograma Estatal de Generación del Conocimiento”.

Se agradece al Dr. Francisco Prado Villar, a la Fundación Barrié de la Maza y al Cabildo de la Catedral de Santiago el apoyo dado a esta investigación a través de una beca predoctoral concedida por la Fundación Andrew W. Mellon en el marco del Programa Catedral de Santiago.

El estudio de algunas de las transformaciones químicas sufridas por las películas pictóricas mediante FTIR y SEM-EDX fue posible gracias los equipamientos del Departamento de química de la Universidad de Turín y el CCR La Venaria Reale de Turín (Italia). Ha de agradecerse así mismo al Dr. Chiantore, la Dra. Piccirillo, la Dra. Croveri y a los colegas científicos de los laboratorios del CCR La Venaria Reale su ayuda y soporte a esta investigación.

Se agradece al profesor Richard C. Wolbers (Delaware University) la preparación de las secciones estratigráficas de las muestras para su estudio con microscopía tanto óptica como electrónica. A Bibiano Esparza Tres (Deán de la Catedral de Tudela), Alicia Ancho Villanueva y Violeta Romero Barrios (Institución Príncipe de Viana del Gobierno de Navarra), se les agradece las facilidades ofrecidas para la toma de datos del pH de las superficies del Sepulcro de Villaespesa. Del mismo modo, se agradece a Alicia Ancho Villanueva y Violeta Romero Barrios (Institución Príncipe de Viana del Gobierno de Navarra), a Blanca Sagasti (Sagarte S.L Servicios Artísticos y de Restauración) y a la Fundación Gondra Barandiarán las facilidades ofrecidas para la toma de datos del pH de la fachada de Santa María de Olite (Navarra) y al Ayuntamiento de Daroca y a su alcalde Miguel García Cortés, las facilidades ofrecidas para medir el pH de la escultura de Santa Clara de la Capilla de los Corporales de Santa María de Daroca.

Al Gobierno de Aragón y a la Escuela Superior de Conservación y Restauración de Bienes Culturales de Aragón deseo agradecerles el haber puesto a disposición de esta investigación sus equipamientos y a D. José Manuel Moli Baila su generosidad y la paciente ayuda

con las aplicaciones informáticas. Por último, se agradece a D. Alberto Perpiñá, D<sup>a</sup>. Tatiana Brezmes y a D<sup>a</sup>. María José Frutos (Hispanagar S.A.) el haber puesto a disposición de esta investigación no solo su conocimiento acerca del comportamiento de la agarosa sino también varias muestras de este polisacárido con distintas propiedades para poder testarlas y seleccionar el material más idóneo para esta modalidad de uso.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Aguado-Guardiola, E., (2017) *Estudio del rol de los agregados minerales en la formación, envejecimiento y conservación de películas pictóricas al óleo. /Study of the role of mineral assemblages in the formation, ageing and conservation of oil paint films.* Universitat Politècnica de València. Tesis Doctoral.
- Aguado-Guardiola, E., Fuster-López, L., Chiantore, O., Piccirillo, A., Poli, T., Nervo, M. y Croveri, P., (2017a), The aggregation of lead and calcium carboxylates on experimental models. A combined analytical approach for their sampling, identification and characterization. *Technart 2017*. Universidad del País Vasco. Bizkaia Aretoa. Bilbao. Presentación oral.
- Aguado-Guardiola, E., Fuster-López, L., Chiantore, O., Gambino, F., Borghi, A., Nervo, M. y Croveri, P., (2017b), The role of mineral assemblages in oil paint films: a synergic study of chemical-mineral composition, pH and conductivity. *Technart 2017*. Universidad del País Vasco. Bizkaia Aretoa. Bilbao. Póster.
- Aguado-Guardiola, E. y Fuster-López, L., (2017), The role of stone substrate in the stability of oil paint films. An insight into some issues influencing durability and conservation. en Litjens, S. y Seymour, K. (ed.), *Polychrome Sculpture: Tool Marks, Construction Techniques, Decorative Practice and Artistic Tradition*. Tomar: ICOM-CC, pp. 16-26.
- Aguado-Guardiola, E.; Muñoz-Sancho, A.M. E Ibáñez Fernández, J., (2014), Transferts des techniques de taille et de polychromie de la sculpture en pierre bourguignonne dans la péninsule Ibérique. Apports pour leur conservation, restauration et entretien. En Dubois, J., Guillouet, J.M. Y Van Den Bossche, B., (eds.) *Les Transferts artistiques dans L'Europe Gothique*. Paris, Picard, pp. 91-102.
- Arnold, A. y Zehner, K., (1990) Salt weathering on monuments. En *First International Symposium on the Conservation of Monuments in the Mediterranean Basin*, Brescia, Ed. F.Zezza, pp. 31-58.
- Berner, R.A., (1968) Calcium Carbonate Concretions Formed by the Decomposition of Organic Matter, *Science* 159, pp. 195-197.
- Boon, J.J., (2006) Processes inside paintings that affect the picture: chemical changes at, near and underneath the paint surface. En Boon, J.J. y Ferreira, E.S.B. (eds.), *Reporting Highlights of the De Mayerne Programme*, pp. 21-32.
- Burnstock, A. y van den Berg, K. J., (2014), Twentieth Century Oil Paint. The Interface Between Science and Conservation and the Challenges for Modern Oil Paint Research. En Van Den Berg, K. J., Burnstock, A. De Keijzer, et al. (eds), *Issues in Contemporary Oil Paint* Londres, Reino Unido: Springer, pp. 1-19.
- Cooper, A., Burnstock, A., van den Berg, K., y Ormsby, B. (2014) Water Sensitive Oil Paints in the Twentieth Century: A Study of the Distribution of Water-Soluble Degradation Products in Modern Oil Paint Films. En Van Den Berg, K. J., Burnstock, A. De Keijzer, et al. (eds.), *Issues in Contemporary Oil Paint* Londres, Reino Unido: Springer, pp. 295-310.
- Dolgaleva, I., Gorichev I., Izotov, A. y Stepanov V., (2005), Modeling of the Effect of pH on the Calcite Dissolution Kinetics, *Theoretical foundations of chemical engineering* 39(6), pp. 614-621.
- Erhardt, D, Paints Based on Drying-Oil Media. En Dorge, V. y Howlett, C. (eds.), (1994) *Painted Wood: History and Conservation*, Proceedings of a symposium organized by the Wooden Artifacts Group of the American Institute for Conservation of Historic and Artistic Works and the Foundation of the AIC, held at the Colonial Williamsburg Foundation. Los Angeles, Getty Conservation Institute, p. 17.
- Erhardt, D. y Tsang, J., (1990), The extractable components of oil films. *Studies in Conservation*, vol. 35, pp. 93-97.
- Ferreira, E.S.B., Boon, J.J., Marone, F. y Stampanoni, M., (2011), Study of the mechanism of formation of calcium soaps in an early 20th century easel painting with correlative 2D and 3D microscopy. *Proceeding of 16th Triennial meeting ICOM-CC, Lisbon*. S.I.: James & James.
- Fine, P.M., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T., (1999), Characterization of fine particle emissions from burning church candles. *Environ. Sci. Technol.* 33, 2352–2362.
- Fuster Lopez, L., y Mecklenburg, M. F. (2017). A Look into Some Factors Influencing the Film Forming Properties of Oil Paint Films in Copper Paintings and the Effects of Environment in Their Structural Behaviour. In *Paintings on copper and other metal plates: production, degradation and conservation issues*, Universidad Politècnica de Valencia, pp. 95-102.
- Fuster-López, L., Izzo, F.C., Piovesan, M., Yusá-Marco, D.J., Sperti, L. y Zendri, E., (2015), Study of the chemical composition and the mechanical behaviour of 20th century commercial artists' oil paintings containing



- manganese-based pigments. *Microchemical Journal*, 124, pp.962-973.
- Hermans, J.J., Keune, K., Van Loon, A., Corkery, R.V., y Iedema, P.D., (2016), Ionomer-like structure in mature oil paint binding media, *Royal Society of Chemistry Advances* 6, 2016, 93363–93369,
- Juita, Dlugogorski, B.Z., Kennedy, E.M. y Mackie, J.C., (2012), Low Temperature Oxidation of Linseed Oil: A Review. *Fire Science Reviews* 1(1):3.
- Lazzari, M. y Chiantore, O., (1999), Drying and Oxidative Degradation of Linseed Oil, *Polymer Degradation and Stability* 65(2), pp. 303–13.
- Lee, J. y Ormsby, B., (2017), *The trouble with modern oils* [en línea] Tate, disponible en: <http://www.tate.org.uk/about/projects/cleaning-modern-oil-paints/trouble-modern-oils> [accesado el día 27 de mayo de 2017].
- Mecklenburg, M.F. y Tumosa, C.S., (1991), Mechanical behaviour of paintings subjected to changes in temperature and relative humidity. En M.F. Mecklenburg (ed.), *Art in Transit*. Washington, pp. 173-190.
- Mecklenburg, M.F., Tumosa, C.S. y Erhardt, D., (1994), Structural Response of Painted Wood Surfaces to Changes in Ambient Relative Humidity. En Dorge, V. y Howlett, C. (eds.), *Painted Wood: History and Conservation, Proceedings of a symposium organized by the Wooden Artifacts Group of the American Institute for Conservation of Historic and Artistic Works and the Foundation of the AIC*, Getty Conservation Institute, pp. 473-482.
- Mecklenburg, M. F., (2005), The structure of canvas supported paintings. En Castell, M., Fuster, L., Martín, S., et al. (eds.) *International Conference on Painting Conservation. Canvases: behaviour, deterioration & treatment*. Universidad Politécnica de Valencia, pp.137.
- Mecklenburg, M.F. y Fuster-López, L., (2006), Failure mechanisms in canvas supported paintings: approaches for developing consolidation protocols. En *The Care of painted surfaces. Materials and methods for consolidation, and scientific methods to evaluate their effectiveness*, Padova, Il Prato,
- Mecklenburg, M.F., (2007), *Meccanismi di cedimento nei dipinti su tela. Approcci per lo sviluppo di protocolli di consolidamento - Failure mechanisms in canvas supported paintings: approaches for developing consolidation protocols*, Padova: Il Prato,.
- Mecklenburg, M.F. y Fuster-López, L., (2009a), *Estudio de la pintura de caballete: comportamiento estructural y mecanismos de degradación*, Valencia, Universidad Politécnica de Valencia.
- Mecklenburg, M.F. y Fuster López, L., (2009b), *Apuntes del curso 'Estudio de las propiedades mecánicas y dimensionales de los materiales pictóricos'*. Valencia, Universidad Politécnica de Valencia, (Documento *Power Point* inédito).
- Mills, J.S. y White, R., (1994), *The Organic Chemistry of Museum Objects*. London: Butterworths, , pp. 31-48.
- Mohamed-Sánchez, S. y Aguado-Guardiola, E., (2015), *Cambios en las propiedades de las películas pictóricas al óleo aplicadas sobre litotipos con diversa proporción de magnesio en su composición*. Final Degree Thesis held at the Department of Restauration at the Escuela Superior de Conservación y Restauración de Bienes Culturales de Aragón, Spain.
- Otero, V. , Sanches, D., Montagner, C., Vilarigues, M., Carlyle, L., Lopes, J. y Melo, M.J., (2014), Characterisation of metal carboxylates by Raman and infrared spectroscopy in works of art, *Journal of Raman Spectroscopy* 45, pp.1197-1206.
- Robinet, L. y Corbeil, M.C., (2003), The characterization of metal soaps. *Studies in Conservation* 48, pp. 23–40
- Sawicka, A., Burnstock, A., Izzo, F.K., Keune, K., Boon, J., Kirsch, K. y van den Berg, K., (2014), An investigation into the Viability of Removal of Lead Soap Efflorescence from Contemporary Oil Paintings. En van den Berg, K. J., Burnstock, A., de Keijzer, et al. (eds.), *Issues in Contemporary Oil Paint* Londres, Reino Unido, Springer, pp. 311-331.
- Schauer, J.J., Kleeman, M.J., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T., (2002), Measurement of emissions from air pollution sources. 4. C<sub>1</sub>-C<sub>27</sub> organic compounds from cooking with seed oils. *Environ. Sci. Technol. Environ. Sci. Technol.* 36, pp. 567-575
- Silvester G, Burnstock A, Megens L, Learner, T., Chiari, G. y van den Berg, K., (2014), A cause of water-sensitivity in modern oil paint films: the formation of magnesium sulphate. *Studies in Conservation* 59(1), , pp.38-51.
- Simoneit, B.R.T., (2002), Biomass burning. A review of organic tracers for smoke from incomplete combustion, *Applied Geochemistry* 17, pp.129-162.
- Torraca, G., (2009), *Lectures on Materials Science for Architectural Conservation*, Los Ángeles, The Getty Conservation Institute, pp.88-89.
- Tumosa, C.S. y Mecklenburg, M.F., (2005), The influence of lead ions on the drying of oil", *Reviews in Conservation* n°6, p. 44.
- Tumosa, C.S. y Mecklenburg, M F, Erhardt, D., (2005), Linseed oil paint as ionomer: synthesis and

characterization, *Materials Issues in Art and Archaeology* VII, 852, Materials Research Society, pp. 25-31.

van den Berg, J.D.J., van den Berg, K.J. y Boon, J.J., (2001), Determination of the degree of hydrolysis of oil paint samples using a two-step derivatisation method and on-column GC/MS. *Prog Org Coat* 41, pp.143–155.

Van Den Berg, K. J., Burnstock, A., de Keijzer, M., Krueger, J., Learner, T., de Tagle, A. y Heydenreich, G. (eds.), (2014), *Issues in Contemporary Oil Paint*, Londres, Reino Unido: Springer, pp. 311-331.

van den Weerd, J., van Loon, A. y Boon J.J., (2005), FTIR Studies of the Effects of Pigments on the Aging of Oil", *Studies in Conservation* 50, p. 3-22.

Wensel R.W., Penaloza M., Cross W.M., Winter R.M. y Kellar J.J., (1995), Adsorption Behavior of Oleate on

Mg(OH)<sub>2</sub> as Revealed by FT-IR Spectroscopy. *Langmuir* 11, pp. 4593-95.

Wolbers, R.C., (2014), *Lecture notes for Cleaning Workshop Aqueous Materials and Methods – Dos and Don'ts. Raising Awareness on the Possibilities and Safe Boundaries of Surface Cleaning*. Universidad Politécnica de Valencia, 1-3 Julio 2014.

Wolbers, R.C., (2017), *Informe analítico de ocho muestras extraídas del Sepulcro de Villaespesa de la Catedral de Tudela (Navarra, Spain)*. (Informe inédito).

Zehnder, K. y Arnold, A., (1989), Crystal Growth in Salt Efflorescence. *Journal of Crystal Growth* 97(2), p. 513-521.

Zehnder, K. y Schoch, O., (2009), Efflorescence of mirabilite, epsomite and gypsum traced by automated monitoring on-site. *Journal of Cultural Heritage* 10, pp. 319-33.

<sup>1</sup> Los carbonatos de calcio y magnesio presentes en muchas rocas pueden actuar como 'reserva' de iones Ca<sup>2+</sup> y de Mg<sup>2+</sup> (en condiciones ácidas: 2<pH<4.7) pero también de iones CaOH<sup>+</sup> y MgOH<sup>+</sup> (en condiciones básicas: 6,7<pH<13) (Berner, 1968; Dolgaleva et al., 2005) y contribuir así a aumentar la estabilidad y las propiedades secativas de los iones de plomo.