



**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***

Doctoranda: Elena AGUADO GUARDIOLA

Directores: Laura FUSTER LÓPEZ (Universitat Politècnica de València)
Oscar CHIANTORE (Università degli Studi di Torino)

TESIS DOCTORAL INTERNACIONAL

Programa de Doctorado en Ciencia y Restauración del Patrimonio Histórico-Artístico

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

Julio de 2017



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI TORINO

**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***

Título: Estudio del rol de los agregados minerales en la formación, envejecimiento y conservación de películas pictóricas al óleo. / Study of the rol of mineral assemblages in the formation, ageing and conservation of oil paint films.

Autor: Elena Aguado Guardiola.

© Elena Aguado Guardiola

Impresión: 1ª edición, 2017

ISBN: 978-84-697-7126-6

D. L.: HU-200/2017

Portada: Detalle del *Sepulcro del Canciller Francisco de Villaspesa. Catedral de Tudela.*

Diseño y maquetación: Laura Fuster López.

© Fotografía: Gobierno de Navarra

Promociona y distribuye:

Elena Aguado Guardiola

elenaguado@gmail



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI TORINO

**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***

Doctoranda: Elena AGUADO GUARDIOLA

Directores: Laura FUSTER LÓPEZ (Universitat Politècnica de València)
Oscar CHIANTORE (Università degli Studi di Torino)

TESIS DOCTORAL INTERNACIONAL

Programa de Doctorado en Ciencia y Restauración del Patrimonio Histórico-Artístico

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

Septiembre de 2017

*If I have seen further, it is by standing
on the shoulders of giants.*

Isaac Newton, 1676

AGRADECIMIENTOS

Sirvan estas líneas de agradecimiento al Departamento de Conservación y Restauración de Bienes Culturales de la Universitat Politècnica de València y al Dr. Mas i Barberà por haber apoyado el proyecto de esta tesis doctoral. De forma muy especial quiero agradecer a la Dra. Fuster López, mi Tutora y también Directora de esta Tesis Doctoral, el haber compartido conmigo su experiencia, conocimientos y afán de superación y el haberme conducido con amable paciencia, rigor y exigencia hacia un nuevo horizonte.

Deseo agradecer al Dipartimento di Chimica de la Università di Torino (Italia) y al Centro di Conservazione e Restauro La Venaria Reale (Italia), por la estancia concedida en el año 2016. De forma especial quiero agradecer al Dr. Chiantore, también Director de esta Tesis Doctoral, su interés por esta investigación, el haberme dado acceso a los laboratorios científicos de las citadas instituciones y su generosa disponibilidad e inestimable ayuda. Quiero hacer extensible este agradecimiento al Dr. Poli y a todos los compañeros científicos del CCR la Venaria Reale de Turín por su soporte y ayuda durante mi estancia.

Gracias al Dipartimento de Scienze della Terra de la Università di Torino (Italia) y de manera especial al Dr. Alessandro Borghi y a D^a Francesca Gambino por compartir conmigo sus conocimientos y por haber puesto a disposición de esta tesis doctoral su trabajo y entusiasmo. Gracias también a la Fundación Andrew W. Mellon por la beca predoctoral que me concedió, y gracias a la cual he podido avanzar durante los dos últimos años en el estudio del pH y la conductividad de las superficies policromadas. Hago extensible este agradecimiento a la Fundación Barriè de la Maza, al Programa Catedral de Santiago, a D. Javier Alonso de la Peña y de manera especial al Dr. Prado Vilar por su confianza en mi trabajo y por la información que ha permitido incluir en esta tesis doctoral.

Gracias también a D^a Ana María Muñoz Sancho, al Dr. Ibáñez-Fernández y a la Dra. Álvaro Zamora (Universidad de Zaragoza) por su ayuda en la investigación histórico-artística de la escultura española de raigambre borgoñona. A D. Alberto Perpiñá, D^a. Tatiana Brezmes y a D^a. María José Frutos (Hispanagar S.A.) he de agradecerles su soporte y ayuda para el desarrollo de esta tesis doctoral. 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 tesis doctoral sus equipamientos y a D. José Manuel Moli Baila su generosidad y la paciente ayuda con las aplicaciones informáticas.

Por último, quiero agradecer al profesor Richard Wolbers (Universidad de Delaware, USA) la generosa contribución que ha hecho a la tesis doctoral. Deseo hacer extensible este agradecimiento a todos aquellos profesionales que han generado el conocimiento sobre la degradación de los materiales pétreos, el envejecimiento de las películas pictóricas al óleo y los materiales y métodos para la limpieza de superficies pictóricas; sin su esfuerzo compartido esta tesis doctoral no hubiera sido posible.

No quisiera acabar estas líneas sin dar las gracias a todas aquellas personas que de una manera u otra han contribuido a dar forma a esta Tesis, en especial a D^a Alicia Ancho Villanueva, D^a Violeta Romero Barrios y a la Dra. Jover Hernando (Gobierno de Navarra. Institución Príncipe de Viana) por la inestimable información y ayuda prestada así como por haber hecho posible el acceso al Sepulcro de Villaespesa y la Portada de Santa María de Olite. Concluyo con un agradecimiento especial a D. Fernando Cellalbo Orós por su incondicional apoyo.

Deseo dedicar esta tesis doctoral a mi familia, y muy especialmente a mi madre, de la que aprendí la cultura del esfuerzo y a mi padre, quien sembró mi curiosidad hacia la ciencia, el arte y sus materiales.

Resumen

El excepcional estado de conservación de las policromías del caso de estudio de esta tesis doctoral (el *Sepulcro de Villaespesa* de la catedral de Tudela, Navarra, España) sugiere que tanto la composición químico-mineral de la roca seleccionada por sus escultores como la composición de las películas pictóricas al óleo con las que se policromó dicha piedra, podrían ser responsables de su inesperada durabilidad.

En el transcurso de esta tesis doctoral se prepararon probetas con distintas películas pictóricas al óleo sobre la arenisca del caso de estudio. Para hacer un análisis comparativo de su comportamiento también se prepararon probetas con las mismas películas sobre otros soportes (vidrio de microscopio, madera de pino y varios litotipos con yeso y/o carbonatos de calcio y magnesio en su composición). Se monitorizó el pH y la conductividad tanto del caso de estudio como de todas probetas. A través del uso combinado de microscopía óptica, SEM-EDX y microespectroscopía FT-IR se estudiaron las transformaciones diferenciales en la composición de cada película pictórica durante su formación y envejecimiento. En algunas de las películas pictóricas al óleo con albayalde y minio se identificó y se caracterizó la agregación de carboxilatos de calcio y plomo.

En aquellas películas al óleo con albayalde o minio que habían envejecido durante cuatro años sobre sustratos de arenisca y madera de pino, las reacciones de saponificación, la formación de ionómeros y la agregación de carboxilatos contribuyeron a generar estratos pictóricos menos ácidos, menos ionizados, menos hidrolizados y menos solubles. Películas pictóricas idénticas se tornaron más ácidas e ionizadas tras envejecer, en las mismas condiciones medioambientales, sobre vidrio de microscopio.

La comprensión de los mecanismos físico-químicos que gobiernan no solo el pH y la conductividad sino también las fuerzas adhesivas y cohesivas de estas películas a lo largo del tiempo, no es sencilla. Tanto los agregados minerales como la disponibilidad de iones que presentan sus sustratos juegan un papel fundamental en la eventual formación, migración y agregación de carboxilatos de calcio y plomo no solo en su superficie, sino también en la interfase sustrato-película pictórica. Cuando los mecanismos que gobiernan los equilibrios físico-químicos de estos sistemas pictóricos no se comprenden adecuadamente, los materiales y métodos empleados en su conservación así como las condiciones medioambientales en las que se mantienen pueden tener un efecto dramático en el comportamiento de estos sistemas pictóricos y comprometer su estabilidad a largo plazo.

Abstract

Very few stone sculptures conserve their original polychromy nowadays so the exceptional condition presented by the oil paint films of the *Tomb of Chancellor Villaespesa* in the Cathedral of Tudela (Spain) here presented as case study, suggested that both the chemical-mineral composition of the oil paint films and of the lithotypes chosen for the artists to be in contact with the polichromy, could be responsible for their unexpected durability.

In this study, mock-ups simulating different oil paint layers in contact with the sandstone of the case study have been prepared; mock-ups with the same oil paint films in contact with other substrates have been made for comparison purpose. After four years of natural ageing, the aggregation of lead and calcium carboxylates have been identified and characterized on some of these mock-ups by means of the combined use of UV-VIS light microscopy, SEM-EDX and micro FT-IR spectroscopy. pH and conductivity have been measured and monitorized both in the mock-ups and the case study.

Saponification reactions, ionomer formation and carboxylate aggregation in lead white or minium oil paint films contributed to make them less acidic, less ionized, less hydrolyzed and less soluble after ageing in contact with sandstone or with pine wood. The same given paint films became more acid and more ionized after ageing on a control substrate (microscope glass slide).

Mineral assemblages as well as the availability of ions in the substrate of a given oil paint film containing lead white or minium play a fundamental role in the eventual formation, migration and aggregation of lead and calcium carboxylates not only at their surface but also within the substrate-film interface. Understanding the properties of such films, the chemical-physical mechanisms governing their pH, conductivity and their adhesive and cohesive forces is not easy. Furthermore, when the mechanisms governing these painted structures stability are not understood properly, conservation materials and methods and even environmental conditions can have a dramatic effect in their performance and compromise their stability in the long term. Monitoring surface pH and conductivity as well as understanding solubility issues and the adhesion forces existing between soils, the paint layer and the substrate is needed when designing any conservation strategy to minimize risks and to preserve the balance acquired by these artworks in time.

Resum

Molt poques escultures pètries conserven la seua policromia original. L'excepcional estat de conservació en que es conserven les policromies del cas d'estudi d'aquesta Tesi Doctoral (*el Sepulcre de Villaespesa* de la catedral de Tudela, Navarra, Espanya) sugereix que tant la composició química-mineral i la porositat de les roques seleccionades pels artistes com la composició de les pel·lícules pictòriques a l'oli que van preparar per a policromar la pedra, podrien ser responsables de la seua inesperada durabilitat. Quan els mecanismes que governen els seus equilibris fisicoquímics no han estat compresos adequadament, els materials i mètodes emprats en la seua conservació així com les condicions mediambientals en què es mantenen poden tindre un efecte dramàtic al comportament d'aquests sistemes pictòrics i comprometre la seua estabilitat a llarg termini.

En aquesta tesi es van preparar provetes amb diferents pel·lícules pictòriques a l'oli sobre l'arenisca emprada en el cas d'estudi. També es van preparar provetes amb les mateixes pel·lícules sobre altres suports per fer una anàlisi comparatiu. Després de quatre anys d'envelliment natural, es va identificar i caracteritzar l'agregació de carboxilats de calci i plom en algunes de les provetes a través de l'ús combinat de microscòpia òptica, SEM-EDX i micro espectroscòpia FT-IR. També es monitoritzaren el pH i la conductivitat de les provetes així com del cas d'estudi.

En aquelles pel·lícules a l'oli amb blanc de plom o mini que van envellir durant quatre anys sobre substrats de gres i fusta de pi, les reaccions de saponificació, la formació de ionómers i l'agregació de carboxilats van contribuir a generar estrats pictòrics menys àcids, menys ionitzats, menys hidrolitzats i menys solubles. Aquestes pel·lícules pictòriques es van tornar més àcides i ionitzades després d'envellir, en les mateixes condicions mediambientals, sobre vidre de microscopi.

La comprensió dels mecanismes fisicoquímics que governen el seu pH i la seua conductivitat així com les forces adhesives i cohesives d'aquestes pel·lícules al llarg del temps no és senzilla. Tant els agregats minerals com la disponibilitat de ions que presenten els seus substrats juguen un paper fonamental en l'eventual formació, migració i agregació de carboxilats de calci i plom no només en la seua superfície, sinó també en la interfase substrat-pel·lícula pictòrica.

ÍNDICE	pág.
Agradecimientos	2
Resúmenes	4
Índice	7
1. INTRODUCCIÓN	
i. Justificación.	10
ii. Objetivos.	11
iii. Metodología.	13
2. ESTADO DE LA CUESTIÓN	15
2.1. La pérdida de las policromías sobre piedra: transcendencia histórica.	15
2.2. La conservación y restauración de películas al óleo sobre piedra.	18
2.2.1. Problemática de las policromías sobre piedra: acumulación de materiales en su superficie y falta de adhesión.	20
a. Depósito y acumulación de materiales sobre la superficie.	20
b. Pérdida de adhesión de la policromía a la superficie.	27
2.2.2. El uso de métodos acuosos en el tratamiento de películas al óleo en presencia de agregados minerales.	30
2.3. La necesidad de definir los elementos que contribuyen a la estabilidad y los equilibrios del sistema antes de intervenirlo.	37
2.4. La presencia de agregados minerales naturales bien como sustratos o bien como cargas de películas pictóricas al óleo.	38
2.4.1. Los agregados minerales como sustrato pictórico para películas pictóricas al óleo.	38
a. La interfase piedra-policromía.	
b. Policromía y soluciones salinas en la red porosa del sistema pétreo.	
c. Los materiales de la policromía en cuanto a reactivos químicos.	
2.4.2. Los agregados minerales como <i>cargas e inertes</i> .	44
2.5. Formación, envejecimiento y degradación de las películas pictóricas al óleo.	45
2.5.1. Introducción.	45
2.5.2. Composición y estructura química de las películas pictóricas aglutinados con aceite de linaza.	46
2.5.3. La capacidad secante del aceite de linaza y su naturaleza poliinsaturada.	48

2.5.4. Factores que influyen en las propiedades físicas y químicas de las películas al óleo.	49
2.5.5. Reacciones que experimentan los aceites secantes durante el secado.	51
2.5.6. Formación, movilidad, cambios de fase y agregación de los carboxilatos en las películas pictóricas al óleo.	57
3. CASO DE ESTUDIO. <i>Sepulcro de Villaespesa</i> de la catedral del Tudela.	61
3.1. Investigación histórico-artística del caso de estudio: El Sepulcro de Villaespesa y los talleres de la corte navarra en Olite.	61
3.2. Estudios técnicos y analíticos preexistentes del caso de estudio.	73
3.3. Factores de la durabilidad de las policromías hispanas de raigambre borgoñona.	78
4. EXPERIMENTAL	86
<u>Introducción.</u>	86
i. Metodología	86
ii. Estudios previos del caso de estudio	87
4.1. <u>Materiales y métodos.</u>	90
4.1.1. Toma de muestras y preparación de cortes estratigráficos del caso de estudio.	90
4.1.2. Elaboración de probetas.	92
a. Substratos	95
b. Películas pictóricas	98
c. Preparación de las probetas	99
d. Envejecimiento de las probetas	101
4.1.3. Preparación de secciones estratigráficas de las probetas.	101
4.1.4. Preparación de los geles de agarosa para la medición del pH y la conductividad.	102
4.2. <u>Instrumental</u>	103
4.2.1. Microscopía óptica: caso de estudio y probetas.	103
4.2.2. Espectroscopía infrarroja por Transformada de Fourier (micro-FTIR y ATR-FTIR).	105
4.2.3. Microscopía de barrido electrónico-Energía dispersiva de rayos X y espectroscopía con microanálisis. (SEM-EDS).	106
4.2.4. Fluorescencia de rayos X (XRF).	107
4.2.5. Medición de pH y conductividad.	108

4.3. <u>Resultados</u>	109
4.3.1. Microscopía óptica.	109
a. Caso estudio	109
b. Probetas	110
4.3.2. Espectroscopía infrarroja por Transformada de Fourier (micro-FTIR and ATR-FTIR).	114
4.3.3. Microscopía de barrido electrónico-Energía dispersiva de rayos X y espectroscopía con microanálisis. (SEM-EDS).	120
a. Caso de estudio	120
b. Probetas	121
4.3.4. Fluorescencia de rayos X (XRF).	127
a. Caso de estudio	127
4.3.5. Medición de pH.	130
4.3.6. Medición de conductividad.	140
4.3.7. Diseño del croquis del sistema pictórico del caso de estudio.	150
5. CONCLUSIONS	152
6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	163

1. INTRODUCCIÓN

i. Justificación.

La policromía de esculturas pétreas es un género pictórico muy particular que impone problemas de conservación específicos; desde la antigüedad se han venido documentando importantes y abundantes ejemplos de policromías sobre piedra sin embargo, la literatura acerca de su producción, envejecimiento, degradación y conservación es escasa.

Muy pocas esculturas pétreas mantienen su policromía original. El excepcional estado de conservación en el que se encontraba el conjunto escultórico pétreo policromado que se presenta como caso de estudio en esta tesis doctoral (el *Sepulcro del Canciller Francés de Villaespesa y su esposa Isabel de Ujué* en la *Capilla de la Esperanza* de la catedral de Tudela, Navarra¹) sugiere que los complejos equilibrios físico-químicos alcanzados en el tiempo por sus películas pictóricas al óleo, tras haber secado y envejecido en contacto con agregados minerales muy específicos, podrían ser los responsables de su inesperada durabilidad.

Algunos de los autores de dicho caso de estudio habían sido colaboradores de Claus Sluter y Jean Malouel en Dijon (Francia) circa 1396-1405 y trajeron a España no solo el novedoso y ya triunfante estilo escultórico borgoñón sino también una interesante tecnología artística para pintar esculturas. La selección del litotipo, el modo en el que las superficies pétreas eran rayadas con unas gradinas con dientes muy pequeños, la cuidadosa selección de las técnicas y materiales pictóricos, serían algunos de los factores que explicarían los equilibrios físicos químicos que éstos sistemas abiertos y complejos habrían adquirido a lo largo del tiempo. Así mismo, el hecho de que los artistas pudieran haber tomado en consideración las condiciones medioambientales en las que las esculturas permanecerían expuestas durante siglos podría haber contribuido a su inesperada supervivencia y al excepcional estado de conservación que presentan hoy en día.

Para encontrar una explicación científica a las propiedades alcanzadas por la policromía del *El sepulcro de Villaespesa* a lo largo del tiempo, se preparó una probeta que representase la estructura estratigráfica más significativa en dicho conjunto escultórico. Para ello se utilizó una roca arenisca extraída de la misma cantera de la que procedía la piedra del sepulcro (Pitillas, Navarra), que se cubrió con una película pictórica a base de albayalde y aceite de linaza prensado en frío sin aditivos. Con el fin de hacer estudios comparativos del

¹ En adelante *Sepulcro de Villaespesa*

comportamiento químico de dicha probeta y de sus propiedades, se preparó una serie de probetas con la misma materia pictórica (albayalde y aceite de linaza) pero haciéndola envejecer en contacto con substratos distintos: vidrio de microscopio, alabastro, caliza, caliza magnesiana, magnesita y madera de pino. Por último, y con el objetivo de completar los estudios comparativos, se prepararon otras series de probetas con los mismos substratos y con películas pictóricas también al óleo pero con otros pigmentos, más concretamente, minio y de cinabrio. Todas las probetas se sometieron a envejecimiento natural durante cuatro años.

Es necesario comprender las películas pictóricas al óleo como sistemas complejos, abiertos y dinámicos que experimentan cambios en su composición química a lo largo del tiempo. Tal y como ha sido ampliamente referido por la literatura especializada, dichas películas secan y envejecen fundamentalmente a través de la combinación de cuatro procesos: oxidación (con la formación de productos más polares y más ácidos), hidrólisis (con la consiguiente depolimerización y formación de productos más ácidos), polimerización (con la formación de producto de mayor peso molecular) y finalmente, en presencia de iones metálicos, la formación de ionómeros, carboxilatos y otras sales.

A consecuencia de su compleja cinética, algunos de los carboxilatos que pueden llegar a formarse cuando el aceite entra en contacto con determinados iones procedentes de los pigmentos o el substrato, forman agregados que pueden pasar de estar en forma líquida a estarlo en forma semilíquida o incluso sólida formando entes amorfos o cristalinos. Además, bajo determinadas condiciones medioambientales pueden migrar a través de la película pictórica hacia la superficie y formar protrusiones y costras responsables de importantes alteraciones ópticas y estéticas. Estos fenómenos pueden estar condicionados por el perfil del aceite, la composición y morfología de las partículas de pigmento y la eventual presencia de aditivos pero también por los reactivos presentes tanto en el substrato como en el medioambiente. Más aun, la temperatura, la humedad relativa, el agua líquida y la radiación UV pueden actuar como catalizadores de los mecanismos y reacciones que dan lugar a los fenómenos agregación y cristalización de dichos carboxilatos.

A causa de todos estos cambios, algunas de las propiedades fisico-químicas de las películas pictóricas al óleo tales como su solubilidad, su pH o su conductividad, así como sus fuerzas de cohesión y adhesión, también pueden cambiar contribuyendo a aumentar o reducir la estabilidad del sistema pictórico en su conjunto.

ii. Objetivos.

Para profundizar en el estudio de dichas cuestiones, los principales objetivos del apartado del experimental de esta tesis doctoral fueron:

- Estudiar la composición, el pH y la conductividad de la policromía del caso de estudio de la presente tesis doctoral
- Estudiar la incidencia de determinados factores (porosidad del sustrato pétreo, composición química de sus agregados minerales, pigmentos, aglutinantes, eventual formación de carboxilatos) en la adhesión, cohesión, pH y conductividad de la policromía del caso de estudio.
- Hacer una probeta con materiales afines a los del caso de estudio para recrear su sistema pictórico, eludiendo el uso de técnicas de envejecimiento artificial.
- Generar una colección de probetas con películas pictóricas de aceite de linaza + diversos pigmentos (albayalde, minio, cinabrio, ocre, verdigrís, malaquita y negro carbón) aplicadas sobre distintos soportes vidrio de microscopio, madera, arenisca, caliza, caliza magnesiana, magnesita y alabastro.
- Hacer un estudio analítico de todas las probetas de albayalde y minio tras cuatro años de envejecimiento para obtener tanto datos como evidencias de:
 1. la influencia de los agregados minerales del sustrato en:
 - formación de carboxilatos metálicos y agregados de estas sales orgánicas .
 - las propiedades (pH y conductividad) de dichas películas pictóricas.
 - cambios en la morfología superficial de las películas pictóricas (aparición de arrugas de secado, etc).
 2. la influencia en el pH de todas las probetas de albayalde y minio de la presencia de carboxilatos.

Desde una perspectiva conservativa, los agregados de carboxilatos que se pueden formar en las películas pictóricas al óleo y en la interfase que existe entre estas películas y los sustratos que les sirven de soporte, plantean una extremada complejidad en la práctica de la conservación y restauración. Comprender las propiedades de las películas pictóricas que se forman y envejecen en contacto con agregados minerales, los mecanismos físico-químicos que gobiernan sus

fuerzas de adhesión y cohesión, así como el pH y la conductividad de sus superficies no es fácil. Más aún, si estos mecanismos no se han comprendido adecuadamente, los materiales y los métodos empleados en las intervenciones de conservación y restauración, así como las condiciones medioambientales en las que se conservan estas obras, pueden comprometer su estabilidad a largo plazo.

iii. Metodología.

La investigación que se presenta en esta tesis doctoral tuvo su origen la intervención de conservación y restauración del *Sepulcro de Villaespesa*, en la Capilla de Nuestra Señora de la Esperanza de la Catedral de Tudela (Navarra, España) que tuvo lugar en el año 2006. El contacto directo con la obra durante los meses que duró, suscitó la necesidad de comprender qué aspectos de su circunstancia histórico-artística explicaban el extraordinario e insólito estado de conservación de sus policromías. Esta tesis doctoral aportará datos que permitirán explicar en profundidad los logros de aquellos profesionales, no sólo desde una perspectiva histórica sino también desde los ámbitos de la tecnología artística y la ciencia.

La investigación histórico-artística se inició en 2008, en Navarra, y se prolongó durante más de 5 años con el vaciado de la bibliografía en torno a la escultura europea del siglo XV, la visita a los principales focos de creación en Europa y la exhaustiva documentación fotográfica de las policromías sobre piedra del siglo XV que se localizaron. Las conclusiones de esa primera investigación histórico-artística se han difundido en publicaciones de ámbito nacional e internacional (Ibáñez, Aguado-Guardiola, Muñoz-Sancho 2010; Aguado-Guardiola, Muñoz-Sancho e Ibáñez 2012; Ibáñez 2012; Aguado-Guardiola, Muñoz-Sancho e Ibáñez 2014). Gracias a aquellas investigaciones hoy se conoce no solo la fecha de contratación y construcción del caso de estudio de la presente tesis doctoral sino también el nombre de maestro escultor, Pere Johan, así como que algunos de sus compañeros de equipo se habían formado en Borgoña con Claus Sluter, uno de los escultores más relevantes de todos los tiempos.

Para profundizar en las razones de índole científico que habían permitido al sepulcro conservar en un estado casi prístino su policromía al óleo, la segunda fase de esta tesis doctoral consistió en el vaciado y estudio de la literatura científica relativa no solo a formación, envejecimiento y degradación fisico-química de las películas pictóricas al óleo sino también de aquella que profundizaba en la degradación de los materiales pétreos. Este complejo estado de la cuestión se completó con el estudio teórico-práctico de aquellas técnicas

analíticas que permitirían el estudio de las propiedades y la composición de las películas pictóricas al óleo objeto de esta tesis doctoral (Medición de pH y conductividad, Microscopía Óptica y Electrónica, Fluorescencia de rayos X, micro-Espectroscopía de Infrarrojos por Transformada Fourier y Cromatografía).

Por último, se elaboró un estado de la cuestión acerca de los materiales y métodos de intervención que en la actualidad se utilizan en la conservación y restauración no solo de escultura pétreo sino también de superficies policromadas.

Concluido este primer estadio del estado de la cuestión, la primera fase del experimental consistió en el análisis químico del caso de estudio y la medición del pH y la conductividad de su policromía. En paralelo, se realizaron mediciones del pH y conductividad de otros conjuntos medievales labrados en piedra policromada y se estudiaron los informes técnicos que profundizaban en la naturaleza de sus materiales. A partir de estas informaciones, se preparó un set de probetas con materiales afines a los identificados en las policromías del caso de estudio. Para ello fue necesario la localización de dos de las canteras de las que extrajeron piedra los autores del caso de estudio, así como cortar las probetas a partir de bloques de piedra extraídos de dichas canteras. Las probetas se pintaron con películas pictóricas preparadas con aceite de linaza con pigmentos (albayalde minio y cinabrio). También se hicieron probetas sobre otros soportes orgánicos e inorgánicos (vidrio de microscopio, madera, rocas con diferente porosidad y composición) para poder abordar estudios comparativos de su comportamiento a lo largo del tiempo.

Durante cuatro años de envejecimiento natural de este material, se midió el pH y la conductividad de todas las probetas y sus sustratos a lo largo del periodo de envejecimiento. Así mismo, mediante el uso de la Microscopía Óptica y Electrónica y la micro-Espectroscopía de Infrarrojos por Transformada de Fourier, se estudiaron los cambios experimentados por las probetas a nivel tanto elemental como estructural. Por último, pero no menos importante, se identificó, caracterizó y localizó la formación de agregados de carboxilatos metálicos en aquellas probetas que reproducían una secuencia estratigráfica afín a la del caso del estudio.

Para concluir, se elaboraron bases de datos con los resultados de la investigación y el material gráfico que permitiría discutir los resultados de la investigación, extraer sus conclusiones y poder afrontar la redacción y defensa de esta tesis doctoral.

2. ESTADO DE LA CUESTIÓN

- 2.1. La pérdida de las policromías sobre piedra: transcendencia histórica.
 - 2.1.1. La conservación y restauración de películas al óleo sobre piedra.
 - 2.1.2. Deterioro del sistemas pictórico al óleo sobre piedra: acumulación de materiales en su superficie y falta de adhesión.
 - a. Depósito y acumulación de materiales sobre la superficie.
 - b. Pérdida de adhesión de la policromía a la superficie.
 - 2.1.3. Estrategia de intervención con métodos acuosos en películas pictóricas al óleo.
 - 2.1.4. Conclusión: necesidad de definir, antes de la intervención, los elementos que contribuyen a la estabilidad y los equilibrios del sistema.
- 2.2. La presencia de los agregados minerales naturales como substratos (o *cargas*) de películas pictóricas al óleo.
 - 2.2.1. Los agregados minerales como substrato pictórico.
 - c. La interfase piedra-policromía.
 - d. Policromía y soluciones salinas en la red porosa del sistema pétreo.
 - e. Los materiales de la policromía en cuanto a reactivos químicos.
 - 2.2.2. Los agregados minerales como *cargas e inertes*.
- 2.3. Formación, envejecimiento y degradación de las películas pictóricas al óleo.
 - 2.3.1. El aceite como aglutinante de películas pictóricas.
 - 2.3.2. Composición y estructura química de las películas pictóricas aglutinados con aceite de linaza.
 - 2.3.3. La capacidad secante del aceite de linaza y su naturaleza poliinsaturada.
 - 2.3.4. Factores que influyen en las propiedades físicas y químicas de las películas al óleo.
 - 2.3.5. Reacciones que experimentan los aceites secantes durante el secado.
- 2.4. Formación, movilidad, cambios de fase y agregación de los carboxilatos en las películas pictóricas al óleo.

2.1. La pérdida de las policromías sobre piedra. Transcendencia histórica.

Desde los tiempos más remotos, el ser humano ha construido y esculpido en piedra. Dada su disponibilidad, su aparente estabilidad y su durabilidad, la roca era un material ideal para dar forma no solo a objetos de la vida cotidiana sino también a obras de arte llamadas a hacerse eco de los mensajes políticos y espirituales de las clases dominantes. En consecuencia, son muchas las obras de arte pétreas que han llegado a nuestros días aunque muy pocas conservan su policromía original (Rivas López 2008, 361).

Se cuenta con pocos datos documentales y bibliográficos acerca de lo que aconteció al nivel de la praxis del oficio de escultor y del pintor de piedras en las logias, talleres, andamios y canteras durante la Edad Media². Los escasos datos y

² *The sculptor (must) think in bronze* (trad. *El escultor debe pensar en bronce*; Wilde 2001, 16) No es frecuente sin embargo que el historiador cuente con esa capacidad cuando pretende convertir la materialidad de la escultura en ..."la historia narrada". ¿Cómo recrear un asunto de indiscutible tenor práctico como la sucesión de gestos que alumbraron una obra de arte en el pasado... desde 'el hoy', con un conocimiento teórico del arte y en lenguaje escrito? Se hace necesario aproximar el ámbito desde el que se escribe a la circunstancia y materialidad desde las que

evidencias que se han conservado permiten formular una de las hipótesis que inspiró la realización de esta tesis doctoral: los artífices de las policromías en piedra basaron sus logros en los errores y aciertos de sus predecesores y eran, en gran medida, conscientes de cuándo estaban arriesgando y de cuándo el resultado de su trabajo y su pervivencia estaba garantizado o amenazado por lo que de novedoso o ‘nunca ensayado’ podían tener un procedimiento artístico o las condiciones medioambientales en las que debería sobrevivir. Atesoraban conocimientos que se apoyaban en un devenir secular (Aguado-Guardiola et al, 2014).



Fig. 2.1 (a y b). (a) Pérdida de policromía, degradación de la piedra del soporte escultórico (caliza de Boñar) y grueso estrato de suciedad superficial adherido. *Anciano Simeon, Fachada occidental de la Catedral de León* (España) S.XIV. (b) Detalle.

Policromar las esculturas de piedra ha sido siempre un desafío a lo largo de la historia (Aguado-Guardiola y Fuster-López 2017). Una batalla casi perdida de antemano por el artista (Fig. 2.1). El talento no era suficiente. Era también necesario aprender del conocimiento del pasado y del presente y desarrollar la capacidad de crear algo nuevo y mejor con los materiales disponibles. Eso significa que cada traza o resto de policromía sobre piedra es depositaria y retiene en sí misma una parte de lo mejor de aquellos artistas, su necesidad de ir más allá de lo que se les había enseñado: la búsqueda de la excelencia. De ahí el que las escasas policromías sobre piedra que han pervivido deban ser

se crearon las esculturas y sus policromías. Hacer de la comprensión de los datos objetivos (artísticos, científicos e históricos) relativos a cada obra de arte, un ejercicio de rigor científico.

comprendidas, valoradas, admiradas y preservadas en cuanto a testimonio de una historia de superación artística. Las policromías sobre madera repetían una técnica y una combinación de materiales más o menos estandarizada que venía funcionando desde el Antiguo Egipto; el sistema pictórico creado entonces había superado la prueba del tiempo y su perdurabilidad estaba más o menos garantizada. La pervivencia y durabilidad de las policromías sobre piedra, sin embargo, siempre había sido la cuestión por resolver. Uno tras otro, los artistas contemplaban cómo fracasaban las técnicas empleadas por sus predecesores y las esculturas antiguas de piedra se iban descarnando. En ello reside la paradoja de la escultura pétreo: se la elige para adornar los exteriores de los inmuebles por ser la que mejor resiste los embates del tiempo pero es, precisamente por ello, por lo que el trabajo de sus autores debe superar las pruebas de resistencia más difíciles. Si se considera además de la policromía de esa piedra, pocos han sido los artistas que, a lo largo de la historia, han creado recubrimientos duraderos. En la actualidad son escasas las esculturas pétreas que conservan a la vista su policromía original (Rivas López 2008, 361).

En el ámbito de la investigación histórico-artística la historiografía más reciente está subsanando el anacronismo interpretativo que durante siglos indujo a desvincular la idea de los paramentos y la escultura en piedra de su recubrimiento policromo original (Verret y Steyaert 2002; Brinkman y Bendala 2009; Brinkman et al 2010; Gómez Urdáñez 2013). El color está recuperando su significado no solo como elemento consustancial a la producción de las esculturas pétreas en la Antigüedad, sino también como clave interpretativa de su percepción, interpretación y usos. De ahí emana una poderosísima tradición que se prolongó en los tiempos medievales (Brinkmann y Bendala 2009; Ancho y Fernández-Ladreda 2010). Conforme se profundiza en el conocimiento histórico de las policromías sobre piedra se acrecienta la curiosidad de los investigadores hacia los problemas vinculados a la tecnología artística utilizada para pintar dichas esculturas (Murray 2000, 207; Vueillelard-Jenn 2013, 14).

La poca durabilidad de las policromías sobre piedra, tal y como se explicará más adelante en esta tesis doctoral, no solo está determinada por las condiciones ambientales extremas a las que a menudo han estado expuestas; los materiales por los que optó el artista así como el modo en el que los trabajó y combinó (el tipo de piedra que utilizaron los artistas, el acabado superficial que se le dio a esa piedra, la preparación para la policromía, el tipo de materiales y procedimientos empleados en la confección de la película pictórica) ayudan a entender también cómo es la obra de arte y su durabilidad. (Aguado-Guardiola et al. 2014). Ahora bien, alcanzar una comprensión más profunda del comportamiento a lo largo del tiempo de los materiales artísticos implica el conocimiento de determinadas propiedades químicas y físicas de ese cúmulo de

sustancias que dan forma a la obra de arte así como de los mecanismos y fenómenos que rigen el comportamiento de estos sistemas complejos y abiertos a lo largo del tiempo.

2.2. La conservación y restauración de películas al óleo sobre piedra.

Introducción

- 2.2.1. Problemática de las policromías sobre piedra: acumulación de materiales en su superficie y problemas de adhesión
- 2.2.2. El uso de métodos acuosos en el tratamiento de películas al óleo en presencia de agregados minerales.
- 2.2.3. La necesidad de definir los elementos que contribuyen a la estabilidad y los equilibrios del sistema antes de intervenirlo .

Introducción.

Desde el campo de la conservación-restauración en las dos últimas décadas se viene afrontando la conservación de los escasos recubrimientos pictóricos al óleo que quedan sobre la escultura en piedra. La literatura científica relativa a ese tipo de películas pictóricas (aceite secante + pigmentos) en pintura de caballete, viene profundizando durante las tres últimas décadas en el estudio de las reacciones químicas y los mecanismos físicos que explican la formación, envejecimiento y degradación de los *películas* pictóricos al óleo (Mills y White 1987; Erhardt 1994, Lazzari y Chiantore 1999, van den Berg, van den Berg y Boon 2001; van der Weerd, van Loon y Boon 2005; Juita el at 2012; Van de Berg, 2013).

Tal y como se detallará en el siguiente capítulo de este *Estado de la cuestión (Formación, envejecimiento y degradación de las películas pictóricas al óleo)* los fenómenos que definen los procesos de formación y secado de estas películas pictóricas así como su estabilidad o degradación bajo determinadas condiciones medioambientales, comienzan con la formulación de la mezcla pictórica (aceite secante, pigmentos y eventuales cargas y aditivos, etc.) y están muy condicionados por el tipo de aceite empleado (semillas del que procede, proceso de extracción y refinado de éste, etc.), los pigmentos que aglutina, las condiciones medioambientales (incidencia de la luz, temperatura, humedad relativa, disponibilidad de oxígeno y de contaminantes atmosféricos, por ejemplo) y por las características físico-químicas del substrato sobre el que se aplica la mezcla de color. (Mecklenburg y Tumosa 1991; Mecklenburg, Tumosa y Erhardt 1994; Roche 2003; Roche, Ottolini y Riggardi 2008, 140; Izzo 2010; Juita 2012). Algunas investigaciones recientes profundizan en el estudio de las implicaciones que tienen la presencia de determinados aglutinantes, cargas y

pigmentos en las propiedades mecánicas y dimensionales de las películas pictóricas sobre tela, madera y cobre así como en la incidencia que en esas propiedades pueden tener la temperatura y la humedad (Mecklenburg, Tumosa y Erhardt 1994; Mecklenburg 2005; Mecklenburg y Fuster-López 2006; Mecklenburg 2007; Mecklenburg y Fuster-López 2009; Fuster-López et al 2015; Fuster-López y Mecklenburg 2017).

Sin embargo, es todavía muy incipiente y escasa la literatura científica que afronta la incidencia del substrato pétreo en las reacciones químicas y los mecanismos físicos que explican la formación, secado y degradación de las películas pictóricas, o si una misma película se forma, seca y degrada de igual modo sobre piedra que sobre madera, lienzo o metal (Aguado-Guardiola, Muñoz-Sancho e Ibáñez, 2014, 99; Aguado-Guardiola y Fuster-López 2017). Tampoco se ha profundizado en cómo se degrada una determinada película sobre diversos tipos de piedra. Esta tesis doctoral pretende aportar evidencias y datos científicos acerca de cuestiones hasta ahora conocidas únicamente a un nivel meramente empírico, a saber, que el comportamiento en el tiempo de las películas pictóricas aglutinadas con aceite secante de linaza sobre un soporte pétreo difiere notablemente del comportamiento de esa misma película sobre un soporte celulósico como la madera y la tela o sobre vidrio. Es más, el comportamiento de estas mezclas es muy diverso en función del tipo de roca. A partir del momento en el que se aplica la pintura sobre la piedra se suscitan infinidad de fenómenos de orden químico y físico entre los materiales de la roca y la pintura, que resultaban difíciles de prever. Aun hoy, nuestro conocimiento acerca de la cuestión es muy limitado.

Desde el punto de vista químico, cuando los materiales que conforman la policromía de la escultura entran en contacto con los minerales de la piedra y con otros reactivos y catalizadores presentes en su entorno, se desencadenan reacciones que hacen que los materiales originales de la película pictórica reaccionen, entre sí y con las sustancias exógenas, modificándose (de manera aun hoy muy poco conocida) su composición y propiedades, buscando nuevos equilibrios químicos que traen consigo la formación de nuevos productos más o menos estables, más o menos solubles, más o menos adheridos o más o menos cohesionados. Todas estas alteraciones en la película pictórica, combinadas con otros factores que poco a poco se irán explicando traen consigo la progresiva pérdida de las policromías sobre piedra. De entre los fenómenos que han llevado a la desaparición de los revestimientos pictóricos sobre escultura pétreo cabe destacar:

- La acumulación y adhesión de materiales en su superficie.

- La cristalización de sales en la interfase que se genera entre el estrato pictórico y la piedra.
- La lixiviación del propio soporte pétreo bajo el estrato de policromía que puede dar lugar a pérdidas de cohesión y disgregación del sustrato físico sobre el que se asienta la policromía.
- La eliminación de la policromía por acción directa del ser humano (cambios de gusto o moda, vandalismo).
- La degradación físico-química de las películas pictóricas dando lugar a nuevos sub-productos químicos que pueden contribuir bien a su estabilidad o bien a su degradación.

2.2.1. Problemática de las policromías sobre piedra: acumulación de materiales en su superficie y problemas de adhesión.

a. Depósito y acumulación de materiales sobre la superficie

Las partículas y sustancias que se localizan sobre una escultura policromada pétreo proceden de fuentes muy diversas (Fig. 2.2). Una fracción a la que podríamos denominar como *soils* o partículas de deposición accidental, procede de la atmósfera más o menos cercana a la escultura y desde allí van cayendo hasta la superficie sobre la que se acumulan por deposición: polución, polvos cementicios, cenizas, polen, etc.. Ese particulado de deposición es muy heterogéneo y a menudo combina materiales hidrófilos, lipófilos y mixtos (Wolbers 2000, 1-5). En el momento de llegar a la superficie, las partículas pueden estar secas o llegar en forma de gotas, como solución acuosa de diverso pH, conductividad y tensión superficial: es lo que se ha dado en llamar *aerosol atmosférico*.

Una vez depositado sobre la superficie, y dependiendo de las condiciones medioambientales, parte de ese particulado (conjunto de partículas formando agregados más o menos compactos) estará seco mientras que otra fracción podría mantenerse húmeda. Más allá de las condiciones ambientales, es importante tomar en consideración la compleja y heterogénea composición de los materiales que se depositan desde la atmósfera sobre las superficies dado que, de una parte, de su naturaleza se devendrá el que puedan llegar a reaccionar con los materiales constitutivos alterándolos. Además, de su forma, tamaño y composición dependerá también, en parte, el tipo de adhesión a la superficie de todas estas partículas (Wolbers 2000, 1-5).

Otra fracción de las sustancias que han llegado a lo largo del tiempo a la superficie procede de organismos y microorganismos que viven o han vivido sobre la escultura excretando sustancias de muy diversa naturaleza: animales,

plantas superiores, líquenes, hongos, bacterias, etc. Esas excreciones pueden consistir en un material más o menos inerte, en el sentido de que no reacciona con la policromía si bien puede servir de sustrato para otras formas de vida más ‘dañinas’. En otras ocasiones, los materiales excretados por los macro y microorganismos son susceptibles de reaccionar químicamente con los materiales originales generando nuevos subproductos dentro de los estratos pictóricos y sobre la superficie, es decir, alterando la composición de las policromías de un modo difícil de prever.



Fig. 2.2. Gruesa capa de suciedad adherida a la superficie de la jamba del *Sepulcro de Villaespesa* 1420-1422, Catedral de Tudela (Navarra, España). © Gobierno de Navarra.

Otra fracción de la suciedad que suele localizarse sobre estas policromías son iones y especies salinas que proceden del propio soporte pétreo y de los estratos de la policromía y que a menudo se han movilizado hasta la superficie disueltos o dispersos en soluciones acuosas que transitan por los poros del material y que se depositan bien sobre las superficies o bien bajo la misma, recristalizando al evaporar el agua o por sobresaturación de las soluciones.

Otra fracción procede de los materiales de construcción del edificio en el que se encuentra la escultura y que son transportados hasta ella disueltos o

disgregados en soluciones acuosas que transitan por los poros, fisuras y grietas del edificio hasta la escultura.

Por último, pero no menos importante, queda una fracción de sustancias de diversa naturaleza, procedentes de los suelos del entorno y que por fenómenos de capilaridad pueden ascender a través de los muros hasta la superficie de la escultura. (Arnold y Zehner 1990; Grossi y Esbert 1994; Arnold y Kueng 1995; de la Vega 2001).

Muchos de estos materiales y sustancias pueden quedar adheridos a la superficie de la policromía tan sólo mediante la fuerza de la gravedad, o también a través de fuerzas moleculares, electrostáticas, de capilaridad e incluso mediante auténticos enlaces químicos. En este sentido, los materiales depositados sobre la escultura puedan llegar a reaccionar químicamente con su superficie, combinándose con el material original, suscitando sinergias que dan como resultado pátinas o costras que pasan a formar parte indivisible de la escultura modificando, en algunos casos incluso de forma dramática, las propiedades físico-químicas no solo de la piedra sino también de la policromía y la apariencia estética de la escultura (Inkpen y May 2006).

Una vez en la superficie de la escultura, la adhesión de todos estos materiales dependerá de tres factores:

- La naturaleza físico-química de las partículas de suciedad.
- La composición y propiedades de la superficie de la policromía.
- Las condiciones medioambientales.

Tal y como se explicará, la naturaleza de las fuerzas de adhesión de la suciedad a la superficie policromada pueden cambiar si cambian las condiciones medioambientales. En consecuencia, se puede reducir la naturaleza e intensidad con las que determinadas partículas de suciedad se adhieren a una superficie pictórica actuando sobre los parámetros medioambientales.

a.1. La naturaleza físico-química de las partículas y sustancias que componen la suciedad.

Como ya se ha explicado, una fracción de las partículas y sustancias que se puede encontrar sobre la superficie de la escultura son sales u otras especies inorgánicas que forman parte de los minerales del soporte pétreo y que han sido transportados hasta allí disueltos o disgregados en agua o bien, simplemente por deposición desde zonas superiores de la escultura sometidas a procesos de erosión. A través de la estructura porosa de la

piedra también circulan materiales disueltos o dispersos en agua que pueden proceder del edificio en los que la escultura se aloja o incluso de los suelos del entorno.

Otra parte de las partículas que se localiza en la superficie de la escultura proviene de la atmósfera: son lo que comúnmente se denomina en la literatura con el término anglosajón *soils* y que hace referencia a las partículas o agregados de partículas que se acumulan sobre la superficie de la policromía por deposición accidental (Wolbers 2000, 1-5)..

Estos *soils* pueden haberse originado en el entorno más inmediato de la escultura o por el contrario, pueden haber recorrido miles de kilómetros antes de depositarse sobre la superficie de la escultura. Cuanto menor es el tamaño de las partículas, mayor facilidad tienen para mantenerse suspendidas y ser transportadas por los agentes atmosféricos hasta llegar a la policromía.

La naturaleza física de los *soils*, su tamaño y su forma propiciarán en mayor o menor medida el que las fuerzas electrostáticas (y de una manera especial las fuerzas de coulomb) tiendan a retenerlos sobre la superficie en ambiente seco. Cuánto menor sea el tamaño de las partículas, y más seco sea el ambiente, más importante será el rol de las fuerzas de atracción electrostática en la adhesión de los agregados de partículas a la superficie. Sin embargo, con humedades relativas (HR) superiores al 65%, el agua condensa y elimina las fuerzas electrostáticas. A partir de este rango de HR, es el agua la que contribuye a adherir al particulado de menor tamaño mediante fuerzas de capilaridad y moleculares (Wolbers 2000, 1-5).

El tamaño y la forma de las partículas también influirá en la intensidad con la que esas fuerzas intra e inter moleculares (iónicas, dipolares, de Van der Waals y puentes de hidrógeno) atraigan y retengan las partículas en la superficie tanto en ambiente húmedo como seco.

En lo que a la naturaleza química de los *soils* se refiere, los agregados de partículas que habitualmente pueden encontrarse sobre las esculturas pétreas (tanto en interiores como al exterior) son una mezcla de materiales hidrófilos e hidrófobos, orgánicos e inorgánicos así como también materiales más heterogéneos y mixtos.

Algunas de las sustancias excretadas por los hongos o los líquenes (que frecuentemente las esculturas al aire libre) son capaces de descomponer la piedra y su policromía dando lugar a nuevos subproductos más o menos solubles que o quedarán sobre la superficie o bien

reaccionarán y pasarán a formar parte de ella o bien se disolverán en el agua y serán transportados a otras zonas de la escultura y de su entorno (Adamo y Violante 2000, 230-231; Jarosz-Wilkolazka y Gadd 2003, 541). De entre los fenómenos de elevada intensidad local promovidos por los líquenes o los hongos en las esculturas pétreas cabe citar:

- La excreción de ácidos carboxílicos orgánicos de bajo peso molecular tales como los ácidos oxálico, cítrico, glucónico y láctico que combinan propiedades quelantes y ácidas.
- La producción de compuestos polifenólicos poco hidrosolubles denominados 'ácidos liquénicos' capaces de formar complejos con los cationes metálicos presentes en los minerales que forman la piedra y las películas pictóricas.

a.2. Las propiedades fisico-químicas de la superficie de la policromía.

La rugosidad, porosidad, elasticidad, rigidez y permeabilidad de la superficie así como su color (especialmente su claridad u oscuridad que determinarán el albedo o calentamiento diferencial bajo el sol), son algunas de las propiedades físicas de la superficie que explican la adhesión de las partículas de suciedad ambiental (Wolbers 2000; Gómez Heras 2005).

La porosidad del soporte es determinante en las transformaciones que sufre la película pictórica, en cuanto a que permite en mayor o menor medida la migración de iones bien de la piedra a la capa pictórica, o bien entre los propios estratos que componen las propias policromías

Junto a las propiedades físicas de la superficie, las propiedades químicas que explican el modo en el que las partículas son atraídas y retenidas por una superficie determinada son su polaridad, conductividad, pH y sus propiedades electrostáticas (Wolbers 2000). Los materiales filmógenos utilizados por los pintores en sus policromías tienden a alterarse sustancialmente atendiendo a una combinación de tres procesos: oxidación (con formación de compuestos más polares y más ácidos), hidrólisis (con la consiguiente despolimerización y formación de compuestos, también en este caso, más ácidos) y reticulación (en este caso, con formación de compuestos de mayor peso molecular) (Mills y White 1994).

Sobre un soporte pétreo, se pueden suscitar también reacciones conducentes a la mineralización de los materiales orgánicos de la película pictórica (formación de jabones metálicos y sales de origen orgánico como oxalatos). Las consecuencias, a nivel físico, de todos estos fenómenos químicos en la película pictórica pueden ser: aparición o aumento de coloración, incremento de su rigidez y la reducción o incluso la pérdida de

las propiedades adhesivas y cohesivas. A un nivel químico, este tipo de reacciones propias de películas pictóricas depositadas sobre sustratos pétreos puede traer consigo valores de conductividad, polaridad y pH diversos a los que se suelen dar en películas pictóricas con similar composición en origen pero que han envejecido sobre otro tipo de sustratos.

La composición de los pigmentos juega un papel importante en las propiedades químicas diferenciales de las distintas áreas cromáticas de la superficie. Los pigmentos más susceptibles de ser alterados por soluciones ácidas (ej. carbonatos de calcio y de cobre) pueden dar lugar a la mineralización de la policromía a través de la formación, por ejemplo, de oxalatos, mientras que esta reacción es prácticamente imposible en el caso de aquellos pigmentos mucho más resistentes a soluciones ácidas (ej. cinabrio y minio) (Bordignon et al 2008). Determinados pigmentos compuestos por arcillas pueden tener una mayor tendencia a retener agua (Mecklenburg et al 2013). Además, tal y como se explicará en esta tesis doctoral, ciertos minerales metálicos pueden actuar como catalizadores de la oxidación o como reticulantes dando lugar a la formación de jabones metálicos.

Sin embargo las características físicas y químicas de la superficie no bastan para explicar la fuerza con la que las diversas partículas y agregados de suciedad se adhieren a dicha superficie. Tal y como se explicará, las propiedades de la superficie de la policromía actúan de manera sinérgica con otros factores como las propiedades físico-químicas de las partículas que se adhieren a ella así como las diversas condiciones medioambientales en las que tiene lugar la adhesión de las partículas. En consecuencia: la fuerza con la que la superficie retiene a las partículas de depósito puede verse incrementada o reducida al alterarse las propiedades de dicha superficie, las propiedades de las partículas o bien al cambiar las condiciones medioambientales.

a.3. Las condiciones medioambientales.

La naturaleza de las fuerzas de adhesión de la suciedad a la superficie policromada pueden cambiar si cambian las condiciones medioambientales. En consecuencia, es posible reducir la intensidad con la que determinadas partículas de suciedad se adhieren a la superficie pictórica si se actúa sobre los parámetros medioambientales.

La distinta temperatura de transición vítrea (T_g) de cada superficie policromada determina que su elasticidad o rigidez se vea alterada al variar la temperatura. Las superficies más elásticas ofrecen mayor superficie de

contacto a las partículas que se depositan sobre ella y propician la aparición de fuerzas de adhesión tanto moleculares como electrostáticas. Al aumentar la temperatura ambiental por encima de la Tg de una determinada policromía su superficie se hará más elásticas y ofrecerá mayor superficie de contacto a las partículas que se depositan sobre ella. Como resultado, se incrementan las fuerzas de adhesión tanto moleculares como electrostáticas.

Debido a que las películas policromas son una mezcla de aglutinante, cargas y pigmentos, su composición varía de unas zonas a otras y con ello la elasticidad de la superficie al variar la temperatura. El albedo condicionará el que unas zonas de la policromía puedan ser más elásticas que otras al incrementarse la temperatura por encima de sus correspondientes Tg. Por lo tanto, la intensidad de las fuerzas con las que la superficie de una misma escultura policromada retendrá a las partículas estará condicionada por la composición y el color de cada zona de la policromía (Wolbers 2000, 1-5).

Las variaciones en la humedad relativa ambiental también puede modificar la rigidez o elasticidad de los materiales presentes en la policromía. Igualmente, la diversa respuesta dimensional ante los cambios en la humedad relativa puede hacer que los materiales que conforman la superficie de la policromía reduzcan o incrementen la superficie de contacto con las partículas de suciedad. Nuevamente, a mayor superficie de contacto, mayores serán las fuerzas de adhesión. Igualmente, a mayor polaridad y permeabilidad de la superficie, mayor facilidad tendrá el agua para actuar como adhesivo mediante las fuerzas de capilaridad y de fuerzas inter e intra moleculares. Sin embargo para ello deberán darse humedades relativas superiores al 65%, dado que es a partir de este rango cuando el agua podrá condensar sobre la superficie y penetrar entre el particulado de depósito, eliminando, merced a su elevada constante dieléctrica, las fuerzas de atracción electrostáticas pero dando lugar a esas nuevas fuerzas de adhesión moleculares o de capilaridad (Wolbers 2000, 1-5).

La radiación ultravioleta (UV), los gradientes térmicos y los altos niveles de humedad relativa catalizan e intensifican la oxidación de los materiales orgánicos, convirtiendo, por ejemplo, a los lípidos en una mezcla de especies de bajo peso molecular. La radiación UV es de particular importancia debido a que puede inducir reacciones de foto-oxidación. Estas reacciones hacen a la policromía más polar, ácida, hidrófila y permeable determinando las fuerzas de adhesión de las

partículas de depósito a la superficie policroma de la piedra. A su vez, la presencia de las partículas oscurecen la superficie lo que provoca el que ésta se caliente con mayor intensidad bajo los rayos del sol (Gómez Heras 2005, 50-61). En aquellas condiciones medioambientales favorables para el desarrollo de ciertos tipos de vida tanto macroscópica como microscópica, la presencia de material orgánico puede desencadenar la proliferación de fenómenos de biodeterioro (Jarosz-Wikolazka y Gadd 2003).

b. Pérdida de la adhesión de la policromía a la superficie

Cuando el escultor labra en roca una escultura para ser policromada, tenía que preparar la superficie no para ser vista sino para cubrirla con sustancias de una naturaleza en cierta medida ajena a la de la piedra tales como el aceite y los pigmentos. De este modo, al policromarse, la escultura se constituía como una estructura estratificada compuesta por un sustrato pétreo sobre el que se depositaba una secuencia de capas pictóricas compuestas, a su vez, por distintos materiales orgánicos e inorgánicos combinados (básicamente aglutinante y pigmento).

b.1. La escultura pétreo policromada en cuanto a estructura estratificada: estratos e interfaces.

Los artistas sabían por experiencia que la mezcla pictórica a base de un pigmento amasado en aceite no secaba y envejecía del mismo modo sobre madera, lienzo o piedra. Es más, distintas maderas, lienzos o piedras tenían una influencia dispar en el comportamiento de una misma película pictórica. De ahí el que a menudo el sustrato sobre el que se pintaba se aislase mediante estratos intermedios (imprimaciones o preparaciones) compatibles tanto con las características del soporte que iban a cubrir como con las de las películas pictóricas que iba a recibir. De la adherencia de unas capas a otras, depende la estabilidad estructural del sistema. Su carácter estratificado viene dado porque sobre el soporte se extendieron varias capas de pintura. Esto implica la existencia de discontinuidades producidas al depositar unos estratos de pintura sobre otros y sobre la piedra: entre la piedra y entre esas capas policromas se genera un límite, una frontera, entre distintos sistemas termodinámicos. Dicha frontera se constituye como una 'interfase'. Sin embargo esta interfase no siempre implica un vacío, una interrupción o discontinuidad entre estratos de diferente naturaleza: determinadas técnicas de elaboración de policromías sobre piedra pueden dar lugar a que la interfase sea precisamente el lugar en el que se generan reacciones químicas entre los materiales constitutivos del soporte, los materiales transportados por las soluciones acuosas que se desplazan por su matriz porosa y los materiales de la película pintada

(Aguado-Guardiola et al, 2014). A consecuencia de ello, se generan nuevos estratos intermedios con nuevas y distintas composiciones y propiedades (Aguado-Guardiola y Fuster-López, 2017). Del mismo modo, cuando la escultura se va cubriendo de suciedad, la superficie de la escultura se transforma en una nueva interfase policromía-suciedad en la que acontecerán reacciones de variada índole y en constante evolución.

- b.2.** Otros factores que inciden en la cohesión y la adhesión de la película pictórica al sustrato: la escasez de aglutinante, la suciedad, la temperatura y la humedad.

Tanto la escasez de aceite en relación al pigmento en la mezcla pictórica como la contaminación de la superficie por presencia de suciedad, puede llegar a desencadenar una mala adherencia de la pintura en el momento de ser policromada. Las policromías de esculturas conservadas en exteriores pueden también perder cohesión debido a su exposición a ciclos con elevados gradientes de humedad que promueven la hidrólisis prematura del aceite y su depolimerización dando lugar a fragmentos de menor peso molecular más susceptibles a su vez de ulterior degradación o lavado. La brusca sucesión de fenómenos de humectación y secado de las capas de policromía puede llegar a afectar al soporte si el fenómeno de agrietamiento, descamación o delaminación, que se acaba de describir, está en un estadio avanzado. (Mecklenburg, Tumosa y Erhardt 1994, 480).

Las temperaturas frías también pueden influir en la elasticidad, la adherencia y la resistencia al impacto de la mayoría de las películas pictóricas al óleo, y causar la formación de escamas en las películas. Para ello no es necesario que la temperatura descienda por debajo de 0°C; dicha susceptibilidad puede iniciarse en torno a los 10°C en el caso de la pintura al óleo. (Mecklenburg, Tumosa y Erhardt 1994, 480).

- b.3.** La influencia de la porosidad y composición del sustrato pétreo en la adhesión de la policromía.

La piedra en la que se esculpió la escultura, en cuanto a material poroso, está íntimamente vinculada a las dinámicas térmohigrométricas y de fluidos del edificio que la acoge. Los cambios de temperatura y humedad relativa en un inmueble generan movimientos de masas de agua (con sustancias en dispersión y disolución) en el interior de la estructura porosa de la piedra. Las masas de agua en el interior de la piedra tienden a evaporar por las zonas más cálidas que a menudo coinciden con la superficie policromada de la escultura, especialmente cuando el sol las

caliente o cuando el aire que las rodea está más caliente que la piedra (Arnold y Zehner 1990; de la Vega 2001).

El agua tiene la capacidad de ionizar, disociar o dispersar determinados materiales cementantes no solo de las piedras sino también de los suelos cercanos (llegando hasta la piedra por capilaridad) y desde otras zonas del edificio (filtrándose hasta el interior de las rocas porosas) (Kung 2007).

Una vez en la piedra, estas soluciones salinas se convierten en electrolitos sujetos a fenómenos de transporte de sustancias disueltas (por capilaridad; difusión o migración de iones; ósmosis cuando el agua alcanza una membrana semipermeable como la que conforma la película al óleo), depósito de los reactivos que contiene (cuando el agua evapora), acumulación de reactivos (en las zonas en las que el agua va evaporando de manera cíclica) y fragmentación de sistemas salinos (las especies menos solubles alcanzan su punto de saturación antes, cristalizando y abandonando la solución y su trayectoria en unas zonas, mientras que las especies más solubles, seguirán disueltas y movilizándose hasta que se evapore la suficiente cantidad de agua como para que cristalicen en otra zona. De este modo, el sistema salino disuelto en las soluciones se va depositando, conforme se evapora el agua, de manera fraccionada (Arnold y Zehner 1990; Grossi y Esbert 1994; Arnold y Kueng 1995; de la Vega 2001). El tránsito de estas soluciones por el sistema poroso pétreo así como su recristalización, tienen efectos dramáticos en la red porosa de la roca y en las propiedades mecánicas de las esculturas pétreas policromadas.

Cuando las soluciones se movilizan hacia la zona superficial de la piedra pueden llegar hasta la interfase piedra-película pictórica. Allí pueden encontrar bien una estructura compacta e impermeable (si la policromía ha mantenido tanto su cohesión como su adhesión al substrato pétreo) o bien bolsas de aire seco y caliente en las que las soluciones evaporan y las sales recristalizan (incrementando su volumen) sometiendo a las capas de policromía a un esfuerzo mecánico cíclico que va estresando y degradando tanto a la interfase como a la película pictórica que se agrietará, pudiendo llegar a desplazarse y, por último, desprenderse (Fig. 2.3).

En el primer caso, la estabilidad del soporte evitaría el que estas policromías se agrietasen y el fracaso por los cambios de temperatura o de humedad relativa no llegaría a ser ni muy evidentes ni permanentes (Mecklenburg, Tumosa y Erhardt 1994, 480). Pero en ocasiones, si es el substrato pétreo quien cede a la presión de los nuevos materiales que

cristalizan en la interfase, sin que la película pictórica vea romperse sus fuerzas de cohesión, se puede asistir a fenómenos de delaminación y deplacación de grandes superficies de policromía.



Fig. 2.3. Deplacación de policromía. *Sepulcro de Villaespesa* 1420-1422, Catedral de Tudela (Navarra, España). © Gobierno de Navarra.

2.2.2. El uso de métodos acuosos en el tratamiento de películas al óleo en presencia de agregados minerales.

Tal y como ya se ha explicado, la adhesión de gruesos estratos de suciedad a la superficie de las policromías sobre piedra así como la falta de adhesión de los estratos pictóricos al substrato pétreo, son dos de las patologías a las que ha de enfrentarse el conservador-restaurador de este tipo de bienes culturales. Los materiales depositados sobre la escultura puedan llegar a reaccionar químicamente con su superficie, combinándose con el material original, generando pátinas o costras que pasan a formar parte indivisible de la escultura modificando, en algunos casos incluso de forma dramática, las propiedades físico-químicas de la policromía y la apariencia estética de la escultura. Así mismo, la cristalización de sales en la interfase entre la película y la piedra puede generar tensiones y esfuerzos que terminarán por romper la adhesión entre la película y el substrato pétreo.

Entender la degradación y el fallo de los materiales y sistemas artísticos acostumbra a ser el desafío en el los conservadores y restauradores concentran su atención. Sin embargo debería ser la estabilidad que convive con esa degradación y fallo la que marcarse los límites de la intervención. De ahí el que sean los mecanismos físicos y equilibrios químicos alcanzados por las zonas aun estables de estos sistemas pictóricos los que merezcan una especial atención (Aguado-Guardiola y Fuster López, 2017).

En este sentido, en la práctica diaria de la conservación-restauración y de la conservación a veces hay un pequeño vacío entre los resultados analíticos y la comprensión de los conservadores-restauradores tanto de algunas de las

propiedades fundamentales de los materiales artísticos como de los equilibrios físicos y químicos que estos alcanzan a lo largo del tiempo. Los datos que la analítica aporta (aglutinantes, pigmentos y estructura estratigráfica) no bastan si no se discuten (en su significado y transcendencia) entre los diversos profesionales implicados en la comprensión y la intervención de la obra.



Fig. 2.4. Medición de pH y conductividad de la superficie. *Sepulcro de Villaspesa* 1420-1422, Catedral de Tudela (Navarra, España). © Gobierno de Navarra.

En la última década las medidas del pH y la conductividad de la superficies de las películas pictóricas (Fig. 2.4) se han convertido en un procedimiento fácil, útil y habitual para los conservadores-restauradores que les permite comprender tanto cuestiones relativas al envejecimiento de las películas pictóricas al óleo como los cambios que experimentan en algunas propiedades como su sensibilidad al agua (Getty Conservation Institute; Wolbers 2014). Ello se debe a que, tal como apuntan las investigaciones, adaptar el pH y la conductividad de las soluciones, emulsiones y dispersiones acuosas con las que se interviene al pH y la conductividad de los materiales sobre los que se interviene, consiente gestionar el riesgo de ionizarlos, hidrolizarlos y disociarlos (Wolbers 2000; Stavroudis et al 2005; Ormsby y Learner 2009; Soldano y van den Berg 2014; Wolbers 2014).

Del mismo modo, si el conservador-restaurador no conoce el pH de estas películas (que en ocasiones pueden ser bastante menos ácidas de lo que cabría

esperar) la intervención con métodos acuosos puede tener efectos dramáticos en el medio-largo plazo en propiedades tan fundamentales para la estabilidad de estos sistemas como lo son la solubilidad de sus materiales constitutivos o la adhesión y cohesión de los estratos (Wolbers 2000; Wolbers 2014).

En esta tesis doctoral se pone de relieve cómo la presencia de determinados substratos pétreos interrumpe el proceso de hidrólisis y acidificación de algunas películas al óleo produciendo películas menos ácidas de lo que cabría esperar de la simple mezcla aceite secante y pigmento envejecida durante más de 4 años. Un fenómeno similar parece tener lugar cuando en las películas pictóricas de albayalde se forman carboxilatos metálicos que pueden migrar y agregarse.

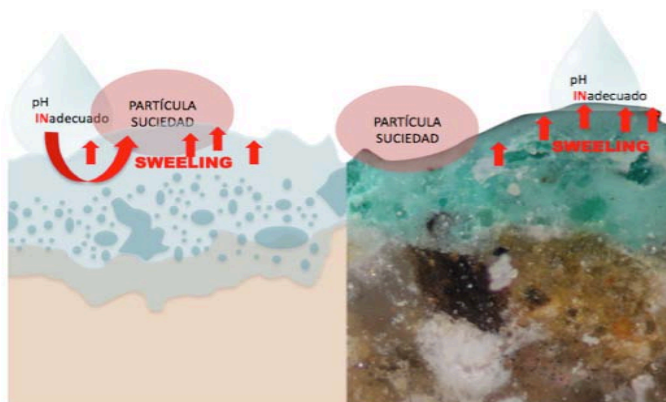


Fig. 2.5. Esquema del efecto 'sweeling' en una película pictórica sometida a un tratamiento de limpieza (ruptura de la fuerza de adhesión de las partículas de suciedad a la superficie) con una solución acuosa con un pH inadecuado. La película se hincha y engloba todavía más a la partícula de suciedad.

Ajustar el pH y la conductividad de los sistemas acuosos empleados en tratamientos de conservación como la limpieza o la consolidación al pH y la conductividad de las películas pictóricas (que funcionan y deben ser entendidas también como membranas semipermeables), limita el riesgo de causar fenómenos tan dañinos como la ionización, la lixiviación (habitualmente conceptualizada con el término anglosajón *leaching*), la hinchazón (habitualmente conceptualizada con el término anglosajón *swelling*), la difusión iónica, la presión osmótica así como otros fenómenos que podrían comprometer la estabilidad de estos películas a lo largo del tiempo (Figs. 2.5 y 2.6). (Wolbers 2000, Stavroudis et al 2005, Ormsby and Learner, 2009; Dillon et al 20014; Wolbers 2014).

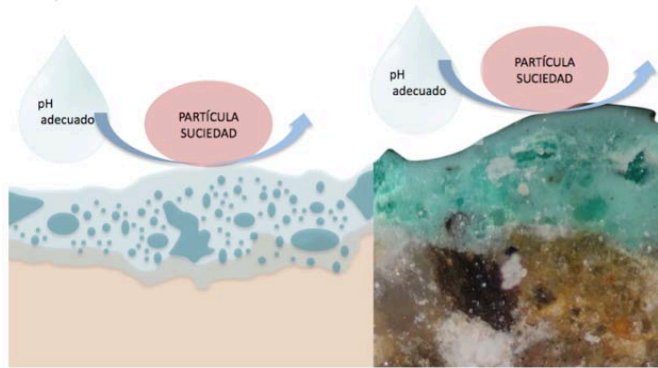


Fig. 2.6. Esquema del efecto de un tratamiento de limpieza (ruptura de la fuerza de adhesión de las partículas de suciedad a la superficie) con una solución acuosa con un pH ajustado y tamponado. La película no se hincha y la solución rompe las fuerzas de adhesión de la partícula a la superficie.

También hay que conocer la composición y propiedades de la película y el sustrato para poder decidir la pertinencia de aditar las soluciones acuosas con las que se interviene con coadyuvantes que modifiquen su capacidad solvente (quelantes, enzimas, reactivos ácidos o alcalinos, etc.) (Wolbers 2000; Wolbers 2014). La selección de los materiales de intervención ha de limitarse, a priori, no a los que sean capaces de ‘limpiar’ o ‘consolidar’, sino a aquellos materiales que son compatibles con las propiedades físico-químicas del sistema estratificado y de todos sus componentes.

Se debería por lo tanto prestar atención a los mecanismos que rigen la estabilidad de estas películas pictóricas para no alterarlos cuando se pretenda resolver un problema de conservación. Introducir reactivos, trabajar con un pH o una conductividad inadecuada o incluso introducir sustancias consolidantes (que puedan cerrar y clausurar en cierto modo la red porosa), puede no solo incidir en los equilibrios a corto plazo sino incluso tener también un efecto dramático en el medio-largo plazo.

Las propiedades de estas películas y de sus sustratos subyacentes tales como su solubilidad, permeabilidad, hidrofilia/hidrofobia, sensibilidad al agua, porosidad y permeabilidad, deberían determinar también la forma de aplicación de las soluciones acuosas: emulsionadas en materiales apolares (polímeros silicónicos polietóxilados que no requieren la adición de tensioactivos para retener sustancias polares en su interior), con una viscosidad incrementada por agentes gelificantes o contenidos en materiales porosos (geles y nanogeles porosos, tanto físicos como químicos).

a. Fuerzas de capilar vs. fuerzas electrostáticas .

Conviene retomar a esta altura del discurso lo ya comentado acerca cómo con humedades relativas por debajo del 65%, muchos de estos materiales presentes en el particulado de depósito acumulado sobre las superficies artísticas pueden quedar adheridos a la superficie de la policromía, tal y como ya se va a pasar a explicar en detalle, tan sólo mediante la fuerza de la gravedad, o también a través de fuerzas moleculares de tipo electrostáticas. Para eliminar ese particulado una limpieza en seco aportando el esfuerzo necesario para romper las fuerzas de adhesión electrostática (brochas, bayetas, microfibra, gomas y espumas) bastaría. El tamaño y la forma de las partículas también influirá en la intensidad con la que esas fuerzas intra e inter moleculares (iónicas, dipolares, de Van der Waals y puentes de hidrógeno) atraigan y retengan las partículas a la superficie tanto en ambiente húmedo como seco.

Con humedades relativas (HR) superiores al 65%, el agua, al condensar, elimina las fuerzas electrostáticas y las sustituye por fuerzas de capilaridad e incluso, en presencia de los reactivos oportunos, en auténticos enlaces químicos.. A partir de este rango de HR, es el agua quien contribuye a adherir, mediante fuerzas de capilaridad, moleculares y químicas, el particulado de menor tamaño (Wolbers 2000, 1-5).

Las variaciones en la humedad relativa ambiental también puede modificar la rigidez o elasticidad de los materiales presentes en la policromía. Igualmente, la diversa respuesta dimensional ante los cambios en la humedad relativa puede hacer que los materiales que conforman la superficie de la policromía reduzcan o incrementen la superficie de contacto con las partículas de suciedad. A mayor superficie de contacto, mayores serán las fuerzas de adhesión. Igualmente, a mayor polaridad y permeabilidad de la superficie, mayor facilidad tendrá el agua para actuar como adhesivo a través de las fuerzas de capilaridad y de fuerzas inter e intra moleculares.

b. Poder disolvente del agua: ¿es posible adaptarlo a nuestras necesidades?

El poder disolvente del agua depende no solo de su propia naturaleza fisico-química sino de las características químico-físicas del material a disolver. Además, la acción del agua en cuanto a disolvente puede ser una acción meramente física (ruptura de enlaces intermoleculares de la sustancia que disuelve) o también química (acción dentro de las moléculas del material a disolver). La mayor parte de las películas al óleo (en función de que esté más o menos ionizado, hidrolizado, saponificado, cohesionado, adherido, etc.)

responderán de distinta manera a las soluciones acuosas con las que el restaurador pretenda limpiar o consolidar.

Así pues, ¿cómo adaptar las propiedades del agua a las propiedades de la superficie para evitar los riesgos?. En primer lugar, tal y como ya se ha explicado, se deben de considerar las propiedades del material pictórico: pH, conductividad, lipofilia, porosidad. Se debe de considerar así mismo la cuestión de los residuos: si se aplica un material sobre la superficie, ¿cómo garantizar que será posible retirar los residuos del mismo?. Conviene que todos los reactivos que se emplearán en la formulación de las mezclas acuosas y su productos de reacción sean lo más solubles y estables posible. Así mismo, habrá que tender a formularlas limitando al máximo el número de reactivos y la cantidad que se aporta de cada uno de ellos (Wolbers 2000; Cremonesi 2011).

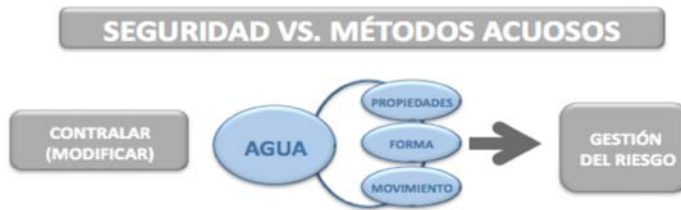


Fig. 2.7. Gestionar el riesgo de las soluciones acuosas.

Para controlar las propiedades, forma y movimiento de las soluciones acuosas y adaptarlas a las propiedades de los materiales que se van a limpiar o consolidar es importante controlar no solo la solubilización o la lixiviación de la película pictórica sino también su hinchazón: es más sencillo eliminar los materiales que hay sobre la superficie pictórica cuando ésta no está hinchada. Para no hincharla con los materiales de limpieza, una vez más es importante controlar el pH y la conductividad (Wolbers 2014).

Tal y como se puede ver (Fig. 2.7), las 3 estrategias básicas relacionadas con la temática central del agua y de su seguridad, están basadas en tres ideas sencillas que redundan en la necesidad de que el restaurador controle unos procedimientos sencillos para, tal y como afirma Wolbers, *poder hacer ingeniería con el agua* (Wolbers 2014):

- modificar las propiedades del agua.
- modificar la forma del agua.
- controlar el movimiento del agua.

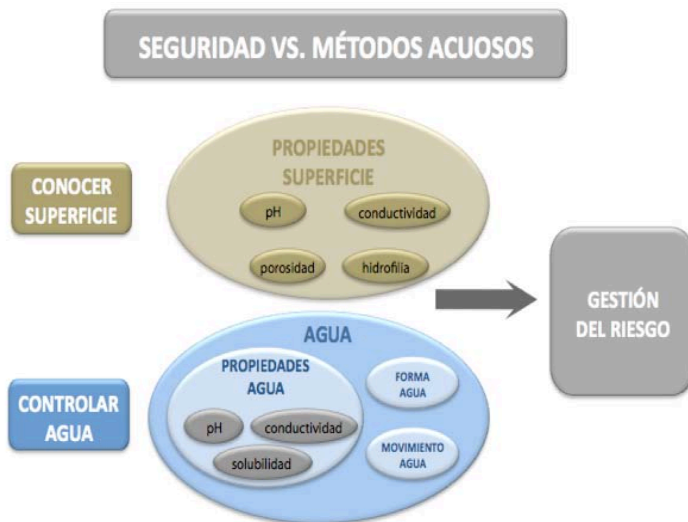


Fig. 2.8 Gestionar el riesgo de las soluciones acuosas 2.

Si se toman en consideración estas tres ideas, estas tres estrategias, se logrará un mayor control en el uso del agua como agente de limpieza o consolidación, adaptando las características de los materiales y métodos de la intervención a las propiedades de los materiales de la obra de arte. Para ello se debería (Wolbers 2014):

- Gestionar las propiedades del agua: ajustar su pH y conductividad.
- Gestionar la forma de ese agua: se pueden gelificar los materiales, cambiar su viscosidad, o retener las soluciones en retículos porosos de diversa naturaleza y comportamiento (geles porosos físicos y químicos).
- Gestionar el movimiento del agua: es posible retener el agua con determinado tipo de solventes (ciclododecano, ciclometicota tetramera y pentamera) y evitar que el agua vaya a aquellos lugares a los que no se desea que se difunda o penetre (Fig. 2.8).

Tal y como el propio Wolbers viene expresando desde los años ochenta, gestionar el riesgo asociado al uso de los métodos acuosos cuando se interviene en películas pictóricas implica conocer con antelación el pH y la conductividad de su superficie. El conocimiento de propiedades como el pH y la conductividad de una superficie artística es preceptivo para poder adaptar el pH y la conductividad del material acuoso con el que el restaurador interviene a las propiedades (pH y conductividad, principalmente) de la obra de arte, bien se trate de una protección de urgencia, de un consolidante, de una solución de limpieza, etc.

Limpiar una policromía sobre piedra envejecida debería consistir en eliminar únicamente las sustancias que se hayan ido depositando de manera accidental sobre su superficie transformada, manteniendo inalterado el estrato pictórico, lo cual implica conocer bien la nueva composición y propiedades que a lo largo de los siglos ha ido adquiriendo aquello que se pretende conservar inalterado.

Para retirar esas sustancias a las que denominamos ‘suciedad’ y limpiar esas superficies, hay que vencer las fuerzas con las que la suciedad se adhiere a los distintos materiales de la policromía y a la piedra. Sin embargo, esta operación es compleja dado que la naturaleza e intensidad de dichas fuerzas de adhesión dependen de tres factores:

- La naturaleza físico-química de las partículas y sustancias que componen la suciedad.
- La nueva composición y propiedades de la propia policromía.
- Las condiciones medioambientales.

2.3. La necesidad de definir los elementos que contribuyen a la estabilidad y los equilibrios del sistema antes de intervenirlo.

Para poder comprender los elementos que contribuyen a la estabilidad y equilibrio del sistema pictórico (con el fin de garantizar su preservación durante la intervención) 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 las propiedades tales como su solubilidad, pH, conductividad, adhesión, cohesión, etc. de este sistema estratificado, complejo, abierto y dinámico, cambian en función las condiciones medioambientales y a lo largo del tiempo.

Si se alteran las condiciones medioambientales de la superficie de la piedra, es posible cambiar la naturaleza de las fuerzas de adhesión de determinadas partículas de suciedad. Ahora bien, este tipo de acciones han de programarse dentro de un proceso conjunto de toma de decisiones que contemple la trascendencia de estas actuaciones en la conservación integral de la obra de arte. Es el concepto de conservación preventiva (Mecklenburg 1991) basada en las posibilidades reales de intervenir en la manufactura actuando sobre

las condiciones medioambientales.

De acuerdo a los objetivos de esta tesis doctoral se pretende definir algunos de los equilibrios químicos que la composición de las policromías sobre piedra pueden adquirir a lo largo del tiempo así como su repercusión en determinadas propiedades las mismas (pH y conductividad) con la intención de facilitar la comprensión de los mismos como paso previo al diseño de cualquier estrategia de intervención o de conservación preventiva.

2.4. La presencia de agregados minerales naturales bien como sustratos o bien como cargas de películas pictóricas al óleo.

2.4.1. Los agregados minerales como sustrato pictórico para películas al óleo.

El modo en el que la presencia de un sustrato u otro afecta a la cohesión interna del mismo durante su envejecimiento, a su sensibilidad al agua, a su color, a su pH o a su adhesión a los demás estratos de la policromía y al soporte es aun desconocido. Sin embargo, más allá de los cambios que afectan a las propiedades de estas películas, también faltan estudios científicos que profundicen en las reacciones químicas y mecanismos físicos que explicarían estos cambios en las propiedades. Esta tesis doctoral pretende dar respuestas a algunas de esas cuestiones.

Una película pictórica de óleo dispuesta sobre piedra puede adquirir unas propiedades distintas a otra película idéntica, dispuesto sobre otro tipo de soporte. Tal y como se ha explicado, la composición de la película y del soporte; la porosidad del sustrato y la textura de su superficie; la técnica de ejecución de la película pictórica así como las condiciones medioambientales en la que transcurre su devenir secular, son factores fundamentales en el comportamiento y propiedades que adquiere dicha película durante su formación y secado, así como de su estabilización o degradación en el tiempo (Aguado-Guardiola, Muñoz-Sancho y Ibáñez 2014; Aguado-Guardiola y Fuster-López 2017). Tal y como se pasará a argumentar más adelante, la formación, envejecimiento y degradación de las películas pictóricas al óleo varía en función de su porosidad así como de la solubilidad y reactividad de los minerales presentes en el sustrato sobre el que se dispongan y asienten.

Las policromías al óleo sobre escultura pétreas consisten en una capa de pintura aplicada sobre una disparidad de sustratos líticos de porosidad variable y sujetos a diferentes fenómenos físicos y reacciones químicas cuando entran en contacto con la acidez del aceite o con soluciones acuosas del entorno (que actuarán como ácidos o bases débiles en función de los reactivos que contengan

y del sustrato al que se enfrenten). La piedra, en cuanto a sistema reactivo más o menos poroso:

- 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, hidrólisis, polimerización, así como la formación de carboxilatos y otras sales orgánicas, inorgánicas y mixtas).
- Promueve el crecimiento de microorganismos.
- 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.
- Cada litotipo (tipo de roca), en cuanto a agregado natural de minerales, actúa como una reserva de reactivos específicos que pueden tener en el aceite y sus mezclas pictóricas un efecto secativo, inhibiendo reacciones como la oxidación, y aportando acidez o alcalinidad al mismo.

Las rocas se definen, genéricamente, como agregados naturales de minerales. Junto con las calizas y las areniscas, el mármol (roca metamórfica compuesta fundamentalmente de carbonato de calcio), el granito (roca plutónica compuesta de cuarzo, feldespato y mica con cantidades variables de óxidos de hierro y minerales de calcio) y el alabastro (roca sedimentaria evaporítica compuesta fundamentalmente de sulfato de calcio) son las rocas más profusamente empleadas como soporte escultórico para ser policromadas. En España, las rocas sedimentarias que contienen carbonatos de calcio (básicamente calizas o las areniscas con cemento calcáreo) junto con el alabastro y rocas plutónicas (como el granito) o metamórficas (como el mármol), han sido los agregados naturales de minerales más empleados por los escultores. En relación a las calizas y a pesar de la abundancia de este tipo de rocas, era poco común encontrarlas totalmente puras: las calizas dolomíticas, que contienen también carbonato de magnesio, y carbonato de calcio-magnesio, eran muy habituales en la producción artística.

Como ya se ha mencionado, al colocar una materia pictórica sobre la superficie de la piedra se genera una interrupción en la continuidad material de la obra de arte, una discontinuidad o frontera entre sistemas termodinámicos diversos, a la que podemos llamar *interfase*. Las propiedades del material, a un lado y otro de dicha interfase pueden llegar a ser muy dispares. Sin embargo, en esa estrecha discontinuidad, los materiales de uno y otro estrato pueden llegar combinarse y dar lugar a nuevos compuestos. De ahí el que podamos identificar la *interfase* como un espacio físico en el que se generan las reacciones entre los

materiales constitutivos del soporte y de la película pictórica (Pavlopoulou and Watkinson 2006; Mecklenburg, Tumosa y Vicenzi 2013).

El tipo de interfase ideada por el escultor y el pintor tenía que estar basada en el conocimiento tanto de los materiales pétreos y policromos como del modo en el que estos se relacionan en unas condiciones ambientales dadas. El modo en el que tanto el escultor como el pintor valorasen y diseñasen la interfase piedra-policromía determinaría el comportamiento de ambos sistemas y de sus relaciones a lo largo del tiempo. Dicho de otro modo, de la atención que se le prestase a la preparación de esta interfase y de su correcto entendimiento, dependerían no sólo la futura adhesión de la policromía a la piedra sino también muchas de las alteraciones que podrían terminar por afectar gravemente a la cohesión y solubilidad tanto de la materia pictórica como del propio soporte pétreo. Por esta razón, la correcta comprensión de la interfase por parte del escultor y del pintor redundaba en la durabilidad no sólo de los recubrimientos policromos sino de la propia piedra. Del mismo modo, la única vía de minimizar los riesgos durante las intervenciones de restauración en este tipo de sistemas estratificados pasa por el correcto entendimiento que el restaurador ha de tener de los equilibrios físico-químicos creados por los artistas y modificados por el tiempo en la propia piedra, la interfase piedra/película, el *bulk* (término utilizado por la literatura anglosajona que podría traducirse como 'el bloque' o 'núcleo', para aludir a todo su espesor) de la película pictórica y en su superficie (Aguado-Guardiola y Fuster-López 2017).

La porosidad, la estabilidad dimensional y la composición de los agregados minerales del soporte pétreo (su solubilidad y reactividad con otras especies químicas) es determinante en las transformaciones que sufre la película pictórica, puesto que puede permitir una cierta migración de iones de la piedra a la capa pictórica, o entre los propios estratos que componen las propias policromías.

La estabilidad dimensional de la roca frente a los cambios de humedad relativa y temperatura, es uno de los factores que explica la adhesión de la película pictórica a un sustrato pétreo. La influencia de la estabilidad dimensional de soportes rígidos como la madera y las planchas de cobre en la adhesión de las películas pictóricas al óleo ha sido ya señalada y argumentada científicamente en la literatura (Mecklenburg, Tumosa y Erhardt 1994, 480) (Fuster-López y Mecklenburg 2017): la adhesión de las películas pictóricas a un estrato rígido como la madera, varía en función de la porosidad del mismo de lo que cabe inducir que es, en gran medida, mecánica. (Mecklenburg, Tumosa y Erhardt 1994, 480).

Pero más allá de la naturaleza porosa del soporte pétreo, también las propiedades físico-químicas de los estratos de policromía determinarán el que las soluciones y dispersiones acuosas que circulan por la piedra reaccionen con ellos, 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 igualmente tomada en consideración. No obstante, tanto los mecanismos de adhesión mecánica como química de la película al sustrato poroso se ven seriamente afectados por la afinidad de este último por el agua, tal y como ocurre en el caso de la madera.

En cuanto a reactivos, tanto el soporte pétreo como las sustancias que forman la policromía pueden reaccionar entre sí y con otros productos procedentes del medioambiente. Como ya se ha comentado, los iones metálicos que pueden reaccionar con el aceite no solo están presentes en los pigmentos (especialmente en aquellos a base de metales polivalentes como el manganeso, el cobalto o el plomo) incluidos en la película pictórica sino también en el sustrato pétreo o en el medio ambiente. Los enlaces covalentes e iónicos que se suscitan al reaccionar la película pictórica con un sustrato inorgánicos, contribuyen significativamente a la adhesión de la pintura al sustrato pétreo. Además, al incrementarse la porosidad, (o al texturizarse su superficie ampliándose con ello el área del plano de contacto) y fomentarse con ello la adhesión mecánica, lo cierto es que también se consigue incrementar el número de sitios susceptibles de enlazarse químicamente con la película pictórica que quedan expuestos. En el caso de la madera, y retomando lo anteriormente explicado, los mecanismos de adhesión son una combinación de enlaces químicos (fundamentalmente fuerzas de van der Waals) y unión mecánica. (Mecklenburg, Tumosa y Erhardt 1994; Mecklenburg y Fuster-López 2006)

Igualmente relevante es el hecho de que los ácidos grasos del aceite pueden reaccionar con el carbonato de calcio para formar jabones cálcicos insolubles (Berner 1968; Erhardt y Tsang 1990, 95; Ferreira et al 2001). Se ha propuesto, en el caso las pinturas al óleo sobre preparaciones de gesso a base de carbonato de calcio, se ha propuesto que tanto el calcio como el potasio pueden formar los carboxilatos que se han encontrado en algunas películas pictóricas; los jabones cálcicos son muy versátiles y pueden desempeñar un papel fundamental en la estabilización de pinturas aunque su presencia no ha sido demostrada con métodos analíticos en películas pictóricas al óleo con anterioridad a la investigación de esta tesis doctoral. (Boon 2006, 27).

Algunos investigadores han propuesto que una pequeña cantidad de carbonato de calcio junto a una cantidad significativa de arcilla y de mica en estratos preparatorios de pintura sobre lienzo, puede promover la cesión de iones Ca^{2+} que podría dar lugar a la formación de jabones cálcicos en las películas al óleo. Algunos textos hacen referencia a la formación de carboxilatos del calcio a partir de la presencia de carbonato de calcio con un exceso de ácidos grasos libres unido a una baja concentración de CO_2 atmosférico. Sin embargo, tal y como argumentan algunos autores difícil juzgar si estas condiciones podían existir en la interfase película/capa de preparación de esas pinturas aunque es probable que en tales circunstancias, la presencia de agua promovería la hidrólisis de los ácidos grasos que conduciría así a la subsiguiente reacción de saponificación que produciría jabón cálcico (Ferreira et al 2011, 6).

Tal y como se estudiará más adelante en esta tesis doctoral, los carbonatos de calcio y magnesio presentes en muchas rocas pueden actuar como 'reserva' de iones Ca^{2+} y de Mg^{2+} (en condiciones ácidas: $2 < \text{pH} < 4.7$) pero también de iones CaOH^+ y MgOH^+ (en condiciones básicas: $6.7 < \text{pH} < 13$) (Berner 1968; Dolgaleva et al 2005) y contribuir así a aumentar la estabilidad y las propiedades secativas de los iones de plomo. La química atmosférica puede ayudar a explicar la formación de nuevas sales orgánicas e inorgánicas en esculturas de piedra policromadas. La combustión de los hidrocarburos emana a la atmósfera 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, deposición, acumulación y fraccionamiento en la superficie cuando las condiciones termohigrométricas varíen.

Durante las últimas tres décadas, se viene investigando la formación de sales de sulfato de magnesio solubles como la epsomita (sulfato heptahidratado de magnesio o *sal de Epson* y mirabilita en sustratos pétreos con un alto contenido en carbonato de magnesio insoluble, 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; Zehnder y Voûte, 2009). La transformación del carbonato de magnesio en epsomita ha sido también estudiada en el caso de películas pictóricas al óleo modernas y contemporáneas. Se trata de pinturas que se pintaron con óleo de tubo, que fueron aditivados con cargas de carbonatos de magnesio y que hoy en día, tras haber estado en contacto con compuestos de azufre presentes en el medioambiente presentan entes cristalinos de epsomita sobre su superficie así como una extremada sensibilidad al agua (Burnstock and Van den Berg. 2014; Cooper et al. 2014;

Silvester et al. 2014; Lee y Ormsby 20017). Dado que es posible que esta patología pudiera también producirse en escultura pétreo policromada al óleo sobre sustratos pétreos dolomíticos, en el apartado experimental de la presente tesis doctoral se han introducido litotipos con contenido variable en carbonato de magnesio para valorar la incidencia de esta variable en el comportamiento de las películas pictóricas que se forman y envejecen sobre dichos sustratos.

También se ha investigado el ácido oxálico en relación a su capacidad de complejar minerales que a menudo están presentes en las obras de arte (Bordignon et al 2008; Sutherland et al 2013; Casadio et al 2013). Siendo la especie diácida con mayor presencia en la contaminación atmosférica ($pK_1=1.2$), el ácido oxálico puede formar complejos con los metales (Kawamura y Usukura 1993, 281; Mkoma y Kawamura 2012, 25659), contribuyendo no solo a la disolución de algunos minerales tales como el carbonato de calcio ($CaCO_3$), sino también a la formación de algunos complejos organometálicos como los oxalatos de calcio (muy estables e insolubles) y otros metales en presencia de humedad. Los líquenes, a través de la excreción de ácidos carboxílicos orgánicos de poco peso molecular presentes en los denominados ‘ácidos liquénicos’ (oxálicos, cítrico, glucónico y láctico, por ejemplo) son capaces de reaccionar con los cationes metálicos de rocas y pigmentos, y también pueden dar lugar a la formación de complejos insolubles como los oxalatos de calcio (Adamo y Violante 2000, 230). Los hongos también pueden ser una fuente de ácido oxálico (y de otros ácidos orgánicos), causando algunos procesos biogeoquímicos como la disolución de minerales en la piedra y la película pictórica así como la formación de nuevas sales tales como los oxalatos (Jarosz- Wilkolazka y Gadd 2003, 541).

Por todo lo anteriormente expuesto, es necesario tomar en consideración que los materiales que cabe localizar sobre las policromías de esculturas pétreas, en su interior o en la interfase que la vincula al sustrato inorgánico de la escultura pétreo, pueden proceder no solo de la propia escultura sino también del inmueble que la acoge, de su entorno y de la atmósfera y pueden promover reacciones químicas y procesos biológicos en la película. Las reacciones que hacen que sus materiales originales se recombinen (entre sí y con los agregados minerales del sustrato pétreo o con las sustancias llegadas del exterior), modifican, de manera aun hoy muy poco conocida, la composición y propiedades de las películas pictóricas sobre piedra. Todos estos cambios pueden traer consigo bien nuevos equilibrios físico-químicos que redunden en una mayor estabilidad del sistema pictórico, o bien la fragilidad y deterioro de las películas pictóricas y de su adhesión al sustrato pétreo.

2.4.2. Los agregados minerales como *cargas e inertes*

Algunos de los minerales que se presentan en forma de agregados naturales en los substratos escultóricos pétreos pueden encontrarse en forma de polvo añadido en las formulaciones de óleo industriales. Los sulfatos de calcio, carbonatos de calcio, carbonatos de magnesio, así como diversos silicatos se introducen a menudo en dichas mezclas con función de secativos auxiliares, de coadyuvantes para optimizar las propiedades reológicas o como *cargas*, supuestamente inertes, añadidas para abaratar el coste de producción de los óleos de tubo.

Las nuevas recetas de los óleos industriales que se empezaron a producir desde el siglo XIX, modificaban las propiedades de la mezcla básica aceite secante-pigmento mediante la adición bien de agregados minerales, bien de aceites de menor coste pero con menor capacidad secante o bien de otros aditivos para acelerar el secado y optimizar las propiedades de los colores al óleo en el momento de ser usados por los pintores (Mecklenburg, Tumosa y Erhardt 1994; Mecklenburg 2005; Mecklenburg y Fuster-López 2006; Mecklenburg 2007; Mecklenburg y Fuster-López 2009; Izzo 2010; Burnstock et Van den Berg 2014; Izzo et al 2014; Kokkori et al 2014; Fuster-López et al 2015). Desde un punto de vista químico-físico, este tipo de mezclas complejas tiene consecuencias impredecibles en el comportamiento de películas en el medio y largo plazo pudiendo tener una influencia determinante tanto en su apariencia estética como en su durabilidad. A consecuencia de la competencia en el mercado, los fabricantes mantienen el secreto industrial de sus formulaciones. Por ello, el análisis científico de las mezclas presentes en estas formulaciones y los subproductos que pueden llegar a generarse a lo largo del tiempo se enfrenta a la ausencia de datos en torno a los materiales que cada fabricante mezclaba antes de introducirlo en los tubos con los que pintaron los artistas modernos.

La presencia de estos minerales en la pintura al óleo moderna y contemporánea se ha puesto ya en relación con determinados fenómenos de degradación como la aparición de blanqueamientos y protrusiones en su superficie (Burnstock et al 2014), cambios en sus propiedades mecánicas y dimensionales (Mecklenburg, Tumosa y Erhardt 1994, Mecklenburg 2005; Mecklenburg y Fuster-López 2006; Mecklenburg 2007; Mecklenburg y Fuster-López 2009; Fuster-López et al 2015) así como una temprana sensibilidad al agua de los óleos todavía jóvenes. Tal y como se apuntaba en el subapartado precedente, la formación de nuevos subproductos en películas al óleo tales como el sulfato heptahidratado de magnesio (epsomita) se ha relacionado con la presencia de cargas como el carbonato de magnesio en las mezclas de óleo comerciales que emplearon los autores de estos lienzos.

La investigación desarrollada en los últimos años en torno a la degradación de las pinturas al óleo modernas que contienen cargas inorgánicas (tales como carbonatos de calcio/magnesio o sílice) ha profundizado en el estudio de las reacciones y la estabilidad de películas en contacto con especies químicas que a su vez se encuentran frecuentemente en los sustratos pétreos escultóricos. Ello permite extrapolar algunos de los últimos descubrimientos de la investigación científica sobre la pintura al óleo moderna y contemporánea al campo de la escultura pétrea policromada y ayudaría a comprender que tanto la intuición como el conocimiento empírico de los viejos maestros acerca de cómo seleccionar la roca para tallar (tomando también en consideración la influencia de cada roca en la formación, secado y envejecimiento de la película de pintura), podría ser un aspecto clave en la fabricación de algunas esculturas pétreas policromadas. De un modo recíproco, la investigación que se aborda en esta tesis doctoral puede reportar interesantes conclusiones acerca de cómo la convivencia en una misma película de pigmentos, aceites secantes y agregados minerales puede dar lugar a nuevas especies químicas que alteren las propiedades de la misma, haciéndola más estable o más susceptible al deterioro en el medio-largo plazo. Esta información permitirá la optimización de los protocolos de conservación y restauración no solo de películas al óleo que han envejecido sobre sustrato pétreo sino también de aquellas películas que han sido formuladas con adición de cargas de agregados minerales afines.

2.5. Formación, envejecimiento y conservación de las películas pictóricas al óleo.

2.5.1. Introducción.

Los aceites secantes procedentes de las semillas de la amapola, el lino o la nuez están formados, en cuanto a líquidos, por moléculas separadas entre sí, con una relativa capacidad de movimiento (mayor que en los sólidos y menor que en los vapores) que les permite difundirse, fluir. Sin embargo, al entrar en contacto con el oxígeno del aire, las moléculas de estos aceites secantes se unen entre ellas a través de enlaces cruzados con el oxígeno y van perdiendo capacidad de movimiento. De este modo, el aceite pasa progresivamente del estado líquido a un estado semisólido, llegando por último a endurecer.

Lo que diferencia a los aceites secantes de los demás aceites, aquello que les permite endurecer en contacto con el oxígeno del aire, es, tal y como se explicará más adelante, la presencia de ácidos grasos con un elevado porcentaje de insaturaciones (dobles enlaces) en los triglicéridos que los componen. Esas insaturaciones son, en gran medida, las responsables de su capacidad para reaccionar con el oxígeno (Gettens y Stout 1966, 38; Lazzari y Chiantore 1999)

y polimerizar. Gracias a la propiedad que tienen estos aceites de endurecer en contacto con el aire, tradicionalmente se han empleado para aglutinar materiales con color (pigmentos o colorantes) y generar pintura, es decir, una mezcla líquida coloreada con la que poder cubrir superficies que secasen rápidamente.

No existen certezas acerca de cuando se empleó por primera vez un aceite secante para pintar pero su uso para la fabricación de materiales pictóricos se ha documentado tanto en la Edad Antigua como en la Alta Edad Media (Brinkmann 2010; Merrifield 1999; Erhardt 1994). Sin embargo, no será hasta el siglo XV, en Flandes, cuando más allá de solucionar determinadas cuestiones de sus obras con ‘óleo’, los artistas flamencos desarrollarán la tecnología necesaria para controlar determinadas propiedades de los aceites secantes y sus mezclas con pigmentos y conseguir así hacer de este material el vehículo o médium con el que resolver toda la superficie pictórica dando lugar a lo que se ha dado en llamar la técnica al óleo. Será también en este momento cuando se desarrolle la técnica de policromar la escultura pétreo con pigmentos aglutinados con aceites secantes. El óleo terminó por imponerse en los siglos sucesivos como aglutinante de materiales pictóricos por generar superficies insolubles al agua, por el elevado índice de refracción (cercano al del vidrio) y la saturación del color que proporcionaba (aportando la peculiar luminosidad de las superficies pictóricas al óleo) y por su rápido secado que permitía a los artistas volver a depositar nuevos estratos pictóricos sobre aquellos que acababan de secar.

2.5.2. Composición y estructura química de las películas pictóricas aglutinadas con aceite de linaza.

Químicamente, la película pictórica al óleo y, más concretamente a base de aceite de semillas de lino o linaza, puede describirse como una mezcla líquida o semilíquida de sustancias orgánicas (aceite secante: mezclas de triglicéridos poliinsaturados y ácidos grasos libres) e inorgánicas (pigmento y cargas: minerales).

Tal y como ya se ha explicado, la composición y estructura químicas del aceite de linaza determinan el que la película no seque y se endurezca por evaporación de componentes volátiles presentes sino a través de reacciones de polimerización que van convirtiendo al aceite en una gran red tridimensional de moléculas orgánicas (y eventualmente iones procedentes de los pigmentos, el medioambiente o el soporte) cada vez más entrelazadas y reticuladas. (Mills y White 1987; Erhardt 1994; Lazzari y Chiantore 1999; Van den Berg, van den Berg y Boon 2001; Tumosa y Mecklenburg 2005; Noble y Boon 2007; Juita et al. 2012; Burnstock y van den Berg 2014)

Todos estos procesos de carácter químico tienen repercusión en las propiedades mecánicas y dimensionales de las películas. En 1991, en la Smithsonian Institution de Washington, Marion Mecklenburg publica una parte de la sustanciosa investigación que venía desarrollando acerca de las fuerzas desarrolladas por estas películas que le permitió cuantificar las afortunadas o dramáticas consecuencias que en las películas podían tener la presencia de determinados pigmentos o la exposición a determinadas condiciones medioambientales (Mecklenburg y Tumosa 1991, 173-190). Una de las principales conclusiones de aquellos estudios fue la de que las propiedades físicas de esas películas evolucionaban en el tiempo era debido a que las reacciones químicas que explicaban el secado de los películas seguían adelante mucho tiempo después de su aparente ‘secado al tacto’. (Mecklenburg 2005). La presencia en la película pictórica de determinados pigmentos puede dar lugar, si se disuelven en el aceite, a iones que darán lugar a la formación de ionómeros es decir, polímeros orgánicos termoplásticos que incluyen iones. Esto alterará la composición del polímero y sus propiedades, haciéndolo generalmente más estable en el tiempo y más duradero, tal y como sucede con las películas de aceite y blanco de plomo (Tumosa, Mecklenburg y Erhardt 2005).

Cada película pictórica a base de aceite de linaza difiere de las demás en sus propiedades en función del modo en el que se extrajo y se procesó el aceite que la aglutina, el tipo y la cantidad de los pigmentos y cargas que se añadieron para pintar con él, el sustrato sólido sobre el que se depositó y los iones que de él pasan a la *película*, el grosor de la película que se creó, las condiciones medioambientales en las que secó y se degradando dicha película y los materiales que, a lo largo del tiempo, se incorporaron a él procedentes de su entorno. En consecuencia, en una misma obra de arte pueden convivir películas al óleo que tengan propiedades físico-químicas diversas. Por la misma razón, películas creadas con mezclas similares de aceite y pigmentos, pero depositadas sobre distintos sustratos pueden presentar tras su secado y envejecimiento propiedades diversas entre ellos. Por último, 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 son mezclas complejas, la suma de los reactivos presentes en cada película así como la comparecencia de unos catalizadores u otros darán como resultado una variedad de películas al óleo de distinta composición y propiedades.

El hecho ya demostrado de que un mismo aceite seque y se degrade de manera distinta según los pigmentos que pueda contener y disolver tendrá como consecuencia el que en una misma obra de arte convivan diversas películas y que

pese a que todos ellos sean al óleo cada uno tendrá propiedades físico-químicas diversas que, además, irán cambiando de distinto modo, a lo largo del tiempo, conforme la película seque y, posteriormente, vaya degradándose (Mecklenburg-Fuster-López 2006). Esto explica, en parte, el que las distintas superficies de una misma escultura pétreo otorgue diversos valores de pH y conductividad a una gota de agua cuando ésta se deposita sobre zonas de un color (en la que aceite ha reaccionado con un determinado pigmento) u otro, tal y como se mostrará en esta tesis doctoral. Se mostrará también cómo las condiciones medioambientales cambiantes pueden alterar los equilibrios químicos de una mezcla específica y con ello sus valores de pH y conductividad.

2.5.3. La capacidad secante del aceite de linaza y su naturaleza poliinsaturada.

El aceite de linaza se extrae, mediante prensado (en caliente o en frío) de las semillas de diversas variedades del lino. Posteriormente se procesa para refinarlo así como para inducirle cambios en algunas de sus propiedades tales como el pH, la solubilidad, el color, su transparencia, la velocidad y el tipo de secado, la viscosidad, etc. (Erhardt 1994). Estos tratamientos con adición de secativos, reactivos ácidos o básicos, calentamiento con o sin aire, etc. serán determinantes en los cambios de algunas de las propiedades de las películas a lo largo del tiempo. Es importante retener que de estas variaciones en los procesos de extracción y procesado del aceite se devienen cambios en la composición resultante y, por lo tanto, en la existencia de diversos tipos de aceite de linaza con propiedades físicas y químicas diversas. Sin embargo, el análisis de películas pictóricas envejecidas y de los ratios entre los ácidos grasos y dicarboxílicos, no permite verificar cuál ha tenido un tratamiento u otro porque, tras el envejecimientos, las diferencias evidentes entre los aceites líquidos frescos obtenidos con un tratamiento u otro, desaparecen y son todos similares (Bonaduce et al, 2012, 13).

A nivel químico, el aceite de linaza fresco que mezclaban los artistas con los pigmentos estaba compuesto mayoritariamente por triglicéridos. Este tipo de molécula se compone de tres ácidos grasos enlazados a un glicerol por una triple unión éster (Mills y White 1987). En la composición de un aceite de linaza hay también, junto a aquellos ácidos grasos que han sido esterificados con el glicerol formando los triglicéridos, un exceso de ácidos grasos, no esterificados, a los que se denomina ácidos grasos libres (FFA³). Sus largas cadenas carbonatadas les imparten carácter apolar si bien la presencia del grupo carboxílico en alguno de sus extremos les determina un cierto carácter tensioactivo y reactivo. En el

³ Ffa (del inglés Free Fatty Acid)

aceite fresco, la convivencia de los triglicéridos neutros con una mayor o menor presencia de FFA puede impartir un leve carácter ácido. Esta acidez puede aumentar, a lo largo del tiempo, cuando la hidrólisis de los triglicéridos da lugar a nuevos ácidos grasos libres, mono o incluso di-carboxílicos, que incrementan también la polaridad y la hidrofilia del aceite.

2.5.4. Factores que influyen en las propiedades físicas y químicas de las películas al óleo

Las propiedades físicas y químicas de cada tipo de aceite en particular, están determinadas por su composición química y, más concretamente, por el tipo y proporción de ácidos grasos que entran en la composición de sus triglicéridos. La diferencia entre la composición química de un aceite llamado secante, que seca en contacto con el aire, y la de un aceite 'no secante', es decir que no se endurece en contacto con el aire (ej. de girasol, de oliva, de ricino) radica en un aspecto muy concreto de los ácidos grasos que da forma a sus triglicéridos: si los ácidos grasos de los triglicéridos del aceite tienen insaturaciones (enlaces dobles), el aceite será más secante, más reactivo, y por lo tanto tenderá a secarse en contacto con el aire (Mills y White 1987, 31). El 'número de yodo' es un valor que indica la cantidad total de insaturación en un aceite (Gettens y Stout 1966, 39). Los aceites de semillas de lino, amapola o nuez poseen un alto número de yodo. Esa es la razón por la que endurecen en contacto con el aire y han sido elegidos por los artistas para aglutinar pigmentos y generar material pictórico. El aceite de linaza es más insaturado y se seca mejor que el de semilla de amapola o el aceite de nuez, pero amarillea más (Erhardt 1994). Todos estos aceites secantes ganarán entre un 7 y un 20% (Erhardt 1994; Lazzari y Chiantore 1999) de peso por absorción de oxígeno durante el envejecimiento. Algunos autores hablan hasta de un 40% de incremento del peso (Juita et al 2012). A continuación, irán perdiendo peso, progresivamente, al degradarse y generarse por hidrólisis fragmentos de bajo peso molecular en la película. El aceite de linaza se verá menos afectado por la difusión de los disolventes que el de amapola y nuez y esto se evidencia porque es el que menor pérdida de peso experimenta (Tumosa y Mecklenburg 2013, 52).

Los triglicéridos del aceite de linaza están compuestos por un alto porcentaje de ácidos grasos di y tri-insaturados (Mills y White 1987, 31-48). Estos dobles enlaces de carbono son, junto con los enlaces éster, las zonas más reactivas de la molécula. Son zonas susceptibles de sufrir reacciones tanto de reticulación como de hidrólisis.

Los ácidos grasos esterificados en los triglicéridos de un aceite de linaza fresco se definen por su composición de largas cadenas de 16 o 18 carbonos

hidratados (que les determinan un marcado carácter apolar). En los triglicéridos presentes en el aceite de linaza podemos encontrar los siguientes ácidos grasos: linolénico (con 18 carbonos y tres insaturaciones; es el que mayor poder secante imparte al aceite por su alto carácter reactivo), linoléico (con 18 átomos de carbono y dos insaturaciones), oleico (con 18 átomos de carbono y una sola insaturación), ácido esteárico (18 carbonos y libre de insaturaciones) y palmítico (16 átomos de carbono y libre de insaturaciones). De ellos, tan sólo el esteárico y el palmítico son ácidos grasos saturados.

La presencia de insaturaciones en los ácidos grasos los hace muy susceptibles a la reticulación autooxidativa en un primer momento sin embargo, los enlaces éster son uno de los posibles focos de hidrólisis dado que la reacción de esterificación que dio lugar al triglicérido puede ser reversible. Estos fragmentos quedan en la red del polímero. Si la ruptura ocurre al final de la cadena carbonatada, se forman fragmentos de bajo peso molecular que permanecen líquidos en la red o, incluso, pueden llegar a volatilizarse. (Mills y White 1987; Erhardt 1994; Lazzari y Chiantore 1999).

La presencia de uno u otro tipo de pigmento, condicionará bien la catálisis o bien la inhibición de muchas de estas reacciones. La acción de un determinado pigmento en el secado de la película estará condicionada por la capacidad del aceite para disolver los iones del mineral. En ese sentido, conforme avancen los fenómenos de hidrólisis del aceite, más susceptible será este de reaccionar con los pigmentos dando lugar a la hidrólisis o disolución de iones del mineral. La temperatura, la humedad o la luz también pueden actuar como catalizadores de estas reacciones dando lugar a películas más estables y fuertes o más frágiles. La presencia de sustancias contaminantes en la atmósfera o la acción enzimática promovida por algunos microorganismos puede asimismo provocar cambios en la composición de estas películas.

Iones como Mn^{2+} y Fe^{2+} son considerados secativos primarios o catalíticos y actúan durante el proceso de autooxidación. Los iones Pb^{2+} , son secativos secundarios que actúan durante la polimerización y los iones Ca^{2+} y K^+ , son secativos auxiliares que modifican la actividad de los secativos catalíticos (van den Berg 2002; Tumosa y Mecklenburg 2005). Existe ya evidencia de que algunos iones metálicos son capaces de migrar no sólo dentro de una misma película pictórica sino también hasta los estratos adyacentes afectando también en ellos a las reacciones de formación, secado y envejecimiento de la película (Mecklenburg, Tumosa y Vicenzi 2013, 64).

Estos iones, al reaccionar con ácidos libres podrían, por ejemplo, dar lugar a jabones metálicos que se conforman como cristales líquidos (Boon 2006,

27) capaces por ello de movilizarse con facilidad desde unos estratos a otros. Los estratos compuestos de carbonato básico de plomo pueden generar gran cantidad de estos carboxilatos. Las sales grasas solubles pueden alterar la captación de oxígeno durante el proceso de secado. Las sales grasas insolubles pueden ayudar a mantener suspendidos los pigmentos (Tumosa y Mecklenburg 2005). Los procesos de ruptura de la matriz reticulada en sus componentes bioquímicos (glicerol, ácidos grasos, diácidos y algunas fracciones poliácidas reticuladas) pueden provocar la ruptura de la película. Los mecanismos de ‘auto-reparación’ mediante los cuales el plomo mantiene unidos estas terminaciones con cambios limitados de volumen dando lugar a una red metálica coordinada evitan la ruptura de las películas que los contienen (Boon 2006, 29).

Las alteraciones en la composición de la película pictórica al óleo determinarán cambios continuos y progresivos en sus propiedades químicas alterando su estabilidad, su hidrofilia, su concentración iónica, pH o su polaridad, por ejemplo. Los cambios en las propiedades físicas a consecuencia de los cambios en su composición la llevarán, por ejemplo, a ser más o menos rígida, resistente, traslúcida o pesada.

2.5.5. Reacciones que experimentan los aceites secantes durante el secado

Partiendo de los estudios precedentes y tras dos décadas de investigación, Van den Berg (Burnstock y van den Berg 2014, 7) propone el siguiente modelo teórico para explicar la formación, el secado y la degradación de estas películas a base de aceites secantes:

- Polimerización oxidativa: es la que hace que la película seque formándose una red tridimensional reticulada. Este proceso tiene lugar en competencia con:
- Degradación oxidativa: que da lugar a la formación de moléculas más pequeñas que no toman parte en el proceso de polimerización oxidativa.
- Hidrólisis: que tiene lugar, gradualmente, tras los primeros estadios de secado de la película y se prolonga a largo plazo. Este proceso reduce el peso molecular de la matriz haciendo la película más flexible. Esto la puede hacer susceptible de procesos de lixiviación que afectan a los fragmentos de bajo peso molecular cuando interactúa con solventes.
- Si hay iones polivalentes presentes en la película, por ejemplo allá donde haya plomo, se formará un película más rígida, estable y resistente.

Por lo tanto, a lo largo de los años, tanto los triglicéridos como los ácidos grasos libres del aceite de linaza sufrirán varios tipos de reacciones que pueden

coincidir o no en el tiempo, inducirse las unas a las otras o no, o incluso generar nuevos subproductos que darán a su vez lugar a nuevas reacciones. Se generarán con todo ello las sinergias que explican cómo el aceite seca, envejece y se degrada en las obras de arte.

Los triglicéridos que forman el aceite fresco sufrirán, por una parte, reacciones de reticulación y polimerización que los harán unirse entre ellos y con otros compuestos. Si en los triglicéridos del aceite existe la suficiente cantidad de ácidos grasos poliinsaturados, el aceite tendrá el suficiente carácter reactivo como para captar oxígeno del aire y así polimerizar mediante enlaces cruzados formando una sustancia cada vez más reticulada, más pesada, rígida y sólida a la que se denomina linoxina.

La mayor parte de estas reacciones de reticulación tienen lugar durante los años que dura la primera fase de secado. La película que era líquida se irá transformando por polimerización de sus componentes en una red cada vez más densa, más seca, dura, rígida, estable, insoluble y duradera. Estas reacciones pueden ser aceleradas por la presencia en la película de oxígeno del aire o por la presencia de determinados compuestos presentes en aquellos pigmentos denominados 'secativos catalíticos'. La habilidad de un compuesto metálico para catalizar la oxidación del aceite y formar una película sólida depende tanto de la solubilidad como de la disociación del ion metálico de dicho pigmento en el aceite (Tumosa y Mecklenburg 2005).

Según la naturaleza de los iones, el primer efecto de secado al tacto así como los procesos que inducen el posterior secado del *bulk* de la película pueden verse catalizados y auxiliados en sus reacciones de reticulación. Estos iones que favorecen la reticulación de las películas al óleo pueden proceder tanto de los pigmentos y cargas de la, como de estratos pictóricos adyacentes, del propio soporte o del medioambiente en el que la obra de arte se encuentra. Los iones metálicos pueden reaccionar con productos de la ruptura de la matriz del aceite generando mecanismos de 'auto-reparación' por formación de compuestos metálicos coordinados dentro de la matriz, tal y como se explicará. Además, cuanto más rígida y dura sea una película, más resistente será ante los disolventes porque la rigidez y la dureza son una consecuencia de la polimerización y la reticulación (Mecklenburg, Tumosa y Vicenzi 2013, 64).

Por otra parte, estas moléculas orgánicas sufrirán reacciones de hidrólisis y fragmentación que las llevarán a romperse y fraccionarse haciendo la película más vulnerable y soluble (Mills y White 1987; Erhardt 1994; Lazzari y Chiantore 1999; Juita 2012). Los puntos más reactivos de los triglicéridos son las insaturaciones presentes en los ácidos grasos y los enlaces éster. La hidrólisis

de los enlaces éster biológicos puede disolver completamente la matriz reticulada del aceite (Bronken y Boon 2014, 239). Una temprana fragmentación del triglicérido puede dar lugar a la progresiva pérdida de ácidos grasos que quedarán libres alterando en los estadios iniciales del secado las propiedades químicas y mecánicas de la de aceite (Tumosa y Mecklenburg 2013 56). La reacción que produce los enlaces éster uniendo los ácidos grasos al glicerol y dando lugar a los triglicéridos, puede ser reversible (Erhardt, Tumosa y Mecklenburg 2005). El triglicérido podría hidrolizarse dando nuevamente lugar a los ácidos grasos que quedarían libres; si la hidrólisis sigue adelante el glicerol puede liberarse completamente. La presencia de esos fragmentos libres en la matriz reticulada le otorgará una mayor flexibilidad (Erhardt 1994, 17-32). Sin embargo, la película quedará más vulnerable a la extracción de estos fragmentos de bajo peso molecular por acción de los disolventes: cuando una pintura ha hidrolizado y es expuesta a la acción de disolventes, puede quedar sumamente alterada (Mecklenburg, Tumosa y Vicenzi 2013, 60). En esos casos, la presencia de determinados iones polivalentes puede dar lugar a la aparición de fenómenos de ‘auto-reparación’ como la formación de ionómeros más estables y resistentes.

La presencia en la película de pigmentos y cargas alcalinas, promoverá las reacciones de hidrólisis (Burnstock y van den Berg 2014, 6). Además, la presencia de materiales inertes puede contribuir a reducir dramáticamente las propiedades mecánicas de estas películas pictóricas (Fuster 2006; Mecklenburg, Tumosa y Vicenzi 2013, 56).

Los pigmentos que contienen plomo, por ejemplo, son proclives a provocar la desesterificación (Sawicka et al 2014, 313). Las películas que contienen pigmentos tierra ocre, siena y sombra pueden hidrolizarse en una fase temprana de su envejecimiento dejando a las películas especialmente sensibles a la humedad ambiental (Mecklenburg, Tumosa y Vicenzi 2013, 56; Fuster et al 2015). Estas películas, entendidas como membranas semipermeables, pueden resultar especialmente sensibles a fenómenos de presión osmótica cuando entran en contacto con humedad de condensación. La escasa concentración iónica del agua de condensación puede penetrar, por ósmosis en la película más concentrada, hinchándola y generando en la superficie una presión osmótica sumamente degradante. Conforme progresa la hidrólisis, el aceite de linaza incrementa su acidez y adquiere así la capacidad de disolver compuestos, presentes en las cargas y pigmentos o incluso, en determinados soportes pétreos, disociándolos en iones. La acidez en la que deriva la hidrólisis, influye en la capacidad de los iones de difundirse desde los pigmentos en el aceite. Los aceites secantes pueden parecer inertes pero a causa de la autooxidación y la hidrólisis pueden hacerse reactivos y llegar a reaccionar un metal como el cobre (Fuster y Mecklenburg 2017). Del mismo modo, determinados substratos como

el cobre o el plomo pueden reaccionar ante la acidez del aceite oxidado e hidrolizado y disolverse generando la cantidad de iones necesaria para influir en el secado del aceite (Tumosa y Mecklenburg 2013, 53).

Otro tipo de reacción que está en relación con las anteriores dado que puede inducir tanto la reticulación como la hidrólisis de las películas al óleo son las reacciones de oxidación. La presencia de dobles enlaces en las cadenas carbonadas de los ácidos grasos del triglicérido los llevará a absorber oxígeno del aire, reaccionando con él por formación de hidroperóxidos y peróxidos, creando enlaces cruzados entre triglicéridos, secando a la película, haciéndolo cada vez más rígido, polar y ácido y contribuyendo a que éste aumente su peso, por absorción de oxígeno, desde un 10-14% en las primeras fases del secado hasta un 20% (Mills y White 1987; Erhardt 1994; Tumosa y Mecklenburg 2013; Izzo 2010⁴).

Se ha visto cómo conforme la polimerización oxidativa avanza en el tiempo, los triglicéridos se enlazan más y más entre ellos, perdiendo movilidad y fluidez y haciendo a la película progresivamente más rígida. Sin embargo los ácidos grasos que de partida ya estaban saturados y no se hayan reticulado quedarán más libres, al igual que los ácidos grasos libres y algunas sustancias más o menos volátiles que se van generando por hidrólisis a lo largo de este tiempo. Estos compuestos, permanecen más libres dentro de la macro-retícula que da forma a la matriz polimérica otorgándole una cierta flexibilidad (Izzo 2010, 15). En pocos años, todas las insaturaciones que había en los ácidos grasos de los triglicéridos desaparecen. Se genera un aceite oxidado, reticulado, con una cierta flexibilidad pero duro, seco, apolar y por lo tanto hidrófobo aunque presenta una cierta permeabilidad que lo lleva a hincharse en presencia de agua⁵. Sin embargo, la existencia de grupos carboxílicos en los ácidos grasos libres le conferirá al aceite una leve acidez. Del mismo modo, la presencia de grupos cromóforos en las semillas vegetales inducirán al aceite a amarillear progresivamente, conforme la luz y la humedad (Laurie 1967, 129) hagan avanzar la oxidación y los ácidos grasos poliinsaturados oxiden en más de una posición (Izzo 2010, 16).

A partir de los ácidos grasos saturados (que no han reaccionado con otros triglicéridos) o de aquellos que eran insaturados pero se han escindido, la hidrólisis genera bien el ácido graso libre saturado original bien productos de la

⁴ Dependiendo de la cantidad de dobles enlaces que haya presentes.

⁵ Esta permeabilidad se verá acrecentada con el tiempo cuando comiencen a generarse grupos volátiles y la película se vaya haciendo más porosa. La presencia de pigmentos en la película no incrementa esa permeabilidad salvo que se supere una cierta concentración volumétrica, en cuyo caso, podría aumentar muy bruscamente (Roche 2003, 85)

escisión tales como diácidos, hidroxiaácidos, o ácidos grasos de cadena corta. Éstos ya no están unidos a la matriz del polímero. Así, la hidrólisis produce efectos similares a la oxidación, aumentando el número de grupos funcionales, causando rupturas en la matriz del polímero, y produciendo productos de degradación de bajo peso molecular.

Uno de los principales productos resultantes de la hidrólisis de los triglicéridos del aceite de linaza por la oxidación en el lugar 4C9 de un ácido graso insaturado (Mills y White 1987) es el ácido azelaico, un ácido de cadena larga (9 carbonos), di-carboxílico (tiene un grupo ácido carboxílico en cada uno de sus extremos cuando se rompe el enlace éster que en un principio lo mantiene enlazado al glicerol) por lo que incrementa la polaridad, la acidez y la hidrofilia de las películas al óleo. El envejecimiento adicional produce cantidades todavía mayores de ácido azelaico. Las películas pictóricas de más de un centenar de años de antigüedad tienden a contener cantidades de ácido azelaico iguales o mayores que las cantidades de los ácidos grasos no saturados (Erhardt 2014). El ácido azelaico puede crear productos de coordinación más estables porque posee la habilidad de construir cadenas en tres dimensiones mientras que los ácidos monocarboxílicos sólo pueden actuar como unidades finales en la cadena (Boon 2006). De hecho, los jabones metálicos formados a partir de ácido azelaico son muy termoestables (Bronken y Boon 2014).

Los productos de degradación de los triglicéridos pueden seguir hidrolizándose y fragmentándose, reaccionar con otras sustancias y permanecer en la película o difundirse y migrar a través de los estratos o fuera de ellos (Tumosa y Mecklenburg 2013 52). Cuanto menor es su tamaño, más solubles y más móviles son y menor es su punto de ebullición. Algunos de estos pequeños fragmentos pueden ser especies volátiles susceptibles de llegar a evaporarse o también susceptibles de lixiviación por acción de disolventes (Erhardt y Tsang 1990). La porosidad de una película pictórica está en relación con la evaporación de materiales volátiles pero, sobre todo está en relación con la cantidad de pigmento presente en la película (Roche 2003, 85).

La presencia de iones metálicos procedentes de determinados pigmentos en la película o bien de determinados minerales en el soporte y que han sido disueltos o disociados en el aceite (Tumosa y Mecklenburg 2005, 39), es un factor determinante para que se desencadenen en la película algunas reacciones de reticulación entre triglicéridos, bien dando como resultado una película más estable y duradera. La presencia de carbonato básico de plomo en la película lo hará mas fuerte y estable. Sin embargo, no todos los pigmentos de plomo forman películas duraderas (Mecklenburg, Tumosa y Vicenzi 2013, 60-61). Si el aceite consigue solubilizar dichos pigmentos o compuestos metálicos presentes en el

soporte o en estratos pictóricos subyacentes que pueden migrar a través de la película pictórica y extraer el porcentaje iones necesario, las reacciones de reticulación y las de oxidación se verán muy favorecidas. Así mismo, la capacidad de los triglicéridos y de los ácidos grasos libres para reaccionar con iones metálicos los llevará a formar diversos compuestos órgano-metálicos más o menos reactivos, móviles o solubles que pueden llegar a mineralizarse completamente. La formación de estos nuevos compuestos de naturaleza inorgánica o mixta contribuirá a la modificación de las propiedades físico-químicas de la película pictórica a lo largo del tiempo en diversas condiciones medioambientales.

Estas reacciones pueden verse aceleradas por la presencia en la película pictórica de oxígeno del aire o por la presencia de tan sólo un 0,5% (en peso) de determinados compuestos presentes en los pigmentos denominados secativos catalíticos (Mecklenburg, Tumosa y Vicenzi 2013, 53; Fuster et al 2015). Las películas que han reticulado, por ejemplo, en presencia de iones de carbonato básico de plomo, presentan mejores propiedades mecánicas y tienen una mayor estabilidad en el tiempo que películas idénticas en las que no se han disuelto iones de este compuesto durante el proceso de reticulación.

Los aceites sin pigmentar no forman películas duraderas (Mecklenburg, Tumosa y Vicenzi 2013, 60). Tal y como ya se ha explicado, la existencia de ácidos grasos libres y de iones alcalinos en la película puede dar lugar a reacciones de saponificación a través de neoformación de compuestos organometálicos por saponificación (Erhardt y Tsang 1990) de los ácidos grasos con iones alcalinos dando lugar a la formación de jabones metálicos. Estas reacciones, tal y como se verá en los siguientes apartados del presente estado de la cuestión son de enorme transcendencia en las propiedades físicas y químicas de los películas al óleo y pueden ser determinantes en su estabilidad y durabilidad.

La habilidad de los compuestos de plomo para ionizarse por la creciente acidez de aceite, dando lugar a ionómeros en la matriz polimérica así como sales de ácidos grasos, puede explicar la aparición del efecto de ‘secado al tacto’ en de la película pictórica más que la catálisis de su oxidación o la reducción de su tiempo de inducción (Tumosa y Mecklenburg 2005). Así mismo, cuando los carboxilatos metálicos no se agregan y permanecen distribuidos de un modo uniforme en la película pictórica, pueden conferirle estabilidad. Sin embargo, estos complejos metálicos pueden migrar hacia las interfases entre estratos pictóricos o hacia la superficie, mostrando una tendencia a agregarse. Dependiendo de las condiciones medioambientales así como de las características y de la historia de la película pictórica, estos jabones pueden pasar

del estado líquido en el que migran, a estados semisólidos o incluso sólidos, mineralizándose y cristalizando. (Boon et al 2002; Martínez Casado et al 2012). De este modo pueden generar masas expansivas (jabones metálicos) que, en ocasiones, llegan a romper la película pictórica e incluso hacerla eclosionar haciendo aparición en la superficie. Algunos de estos compuestos carboxilatos móviles, tras mineralizarse en la superficie de la película pictórica, pueden llegar a generar costras muy insolubles (Boon 2006, 29; Sawicka et al, 2014, 313).

Además, algunos metales presentes en las películas al óleo tradicionales como el cobre y el hierro así como determinados metales alcalino térreos como el calcio o alcalinos como el potasio, también pueden dar lugar a los carboxilatos que nos encontramos en los estratos pictóricos (Boon 2006, 27). Esta tendencia es menor cuando el nivel de coordinación metálica en la película es bajo o cuando existe susceptibilidad a la hidrólisis ácida. En estos casos los jabones parecen tener mayor tendencia a migrar que a generar agregados y costras. Esto podría explicar la aparición de eflorescencias de jabones de plomo en películas absorbentes y porosas que contienen creta, lacas, negro carbón y pigmentos tierra tal y como ha propuesto Van Loon (Sawicka et al, 2014, 313).

Todas estas reacciones pueden verse potenciadas por la presencia de catalizadores (temperatura, humedad, luz, determinados iones,) o retardadas por la presencia de inhibidores (determinados pigmentos, vitamina E presente en muchas semillas vegetales, etc.) (Izzo 2010, 16).

En suma, la propia naturaleza química del aceite de linaza explica por qué van a tener lugar algunas de estas reacciones. Otras reacciones sin embargo, estarán condicionadas por la presencia de catalizadores o de reactivos que entran en contacto con el aceite y que proceden del medioambiente (Boon 2006, 29) o de iones de los pigmentos y cargas que migren desde el soporte o desde otros estratos de la obra de arte.

2.6. Formación, movilidad, cambios de fase y agregación de los carboxilatos en las películas pictóricas al óleo.

Los carboxilatos son sales orgánicas que se forma en las películas pictóricas al óleo como producto de la reacción de un ácido graso o un ácido dicarboxílico procedente del aceite con iones metálicos que pueden proceder del sustrato sobre el que se deposita la materia pictórica, de los pigmentos, de los aditivos añadidos a la materia pictórica (cargas, secativos, etc.) o del medio ambiente (Aguado-Guardiola y Fúster-López, 2017).

Las condiciones medioambientales (temperatura y humedad relativa), la relación proporcional entre los reactivos (ácidos e iones) o la concurrencia de otros reactivos o catalizadores puede dar lugar a reacciones en cadena o sinérgicas que explicarían no solo la formación de los carboxilatos o su migración a través de los estratos del sistema pictórico hasta la superficie sino también su agregación en masas traslúcidas, que pueden llegar a ser perceptibles a simple vista (Boon et al, 2002; Boon et al 2005; Osmond et al 2005; Keune y Boon 2007). Estos agregados de carboxilatos pueden sufrir diversos cambios de fase entre el estado líquido y el sólido lo que explica desde su migración en forma de cristales líquidos a su cristalización y en el interior de los estratos o en las interfases superficie/película o película/substrato pétreo (Boon et al 2002; Martínez Casado et al 2012). El conocimiento de la cinética de todas estas reacciones, los mecanismos físicos implicados en la formación, migración, agregación y cambio de fase así como las condiciones que las propician es todavía muy escaso.

La investigación científica en torno a la formación, migración y agregación de carboxilatos metálicos en pintura de caballete data de los últimos 25 años. Desde 1990 las investigaciones promovidas o publicadas desde la Smithsonian Institution (Erhardt y Tsang 1990; Mecklenburg y Tumosa 1991; Mecklenburg 2005; Tumosa y Mecklenburg 2005; Tumosa, Mecklenburg y Erhardt 2005; Mecklenburg y Fuster López 2006; Mecklenburg y Fuster López 2009; Mecklenburg, Tumosa y Vicenzi 2013; Fuster-López y Mecklenburg 2017) y el Getty Conservation Institute (Erhardt 1994; Mecklenburg, Tumosa y Erhardt 1994) en los Estados Unidos abordan la incidencia de determinados pigmentos en las propiedades mecánicas y dimensionales de las películas al óleo. Estas investigaciones vinculan desde los años 90 la presencia de determinados iones en la película pictórica, procedentes del pigmento (blanco de plomo) o del soporte (lámina de cobre) con la formación de ionómeros y de carboxilatos en películas pictóricas de alta estabilidad en el tiempo y frente a diferentes condiciones medioambientales.

En Holanda, el desarrollo sucesivo desde 1995 de los proyectos MOLART y De Mayerne (Boon 2006) permitió ahondar no solo en el conocimiento de la química del aceite y los pigmentos en las películas pictóricas sino también en la presencia de los jabones metálicos como causa de alteración en obras de arte. En 1999 se publicaron los primeros resultados de la identificación y caracterización química de carboxilatos e hidroxiclóruros de plomo en protrusiones que deformaban la superficie de la célebre *Lección de anatomía* de Rembrandt (Heeren et al 1999) y que afectaban a las propiedades ópticas y a la estética de la obra. A partir de estas investigaciones, viene siendo habitual el vincular la presencia de jabones metálicos con alteraciones en la

estructura y la apariencia estética de las películas pictóricas dado que la formación de carboxilatos puede llegar a provocar falta de adhesión entre estratos, la aparición de protrusiones microscópicas o macroscópicas en el interior y la superficie de la película, la presencia de costras muy insolubles en su superficie o incluso fenómenos de transparencia. No obstante, el proyecto De Mayerne subrayaba en sus valoraciones finales que pese a que el proceso de ruptura de la matriz polimérica del óleo al envejecer traería consigo la degradación total de la película pictórica, esto no ocurre habitualmente en virtud de determinados mecanismos *de auto reparación* basados en la unión, a través de iones de plomo, de fragmentos de triglicéridos, generando una red coordinada (ionómero) a través de enlaces covalentes e iónicos en la matriz polimérica creada a partir de la linolina y los pigmentos de plomo (Boon 2006; Burnstock y van den Berg 2014).

Desde entonces, las investigaciones científicas en torno a los jabones metálicos, se vienen centrando, en desentrañar la cinética química de las reacciones implicadas en los fenómenos de formación, migración, agregación de los carboxilatos así como de sus cambios de fase. En la actualidad se están desarrollando modelos teóricos que expliquen la estructura de todos aquellos compuestos que cabe hallar en los películas al óleo y a los que se alude con el término ‘carboxilatos (oleatos, estearatos, palmitatos, linoleatos, etc. de plomo, zinc, cobre, ...).

Como consecuencia de su compleja cinética, algunos de estos carboxilatos forman agregados que pueden pasar de estar en forma líquida a estarlo en forma semilíquida o incluso sólida. [Martínez Casado et al 2012; Catalano et al 2015, 2340; Hermans et al 2016a].

En este sentido, en la Conferencia *Metal soaps in Art* que tuvo lugar en Amsterdam (mayo de 2016) se sugirió la existencia de dos tipos de carboxilatos basándose en la puesta en relación de estudios físicos del modelo teórico de estos alcanoatos con las vibraciones en sus moléculas (más concretamente la vibración asimétrica stretching) identificadas en las bandas que producen en sus espectros FTIR (Hermans JJ et al 2016b, 93368). En el primer tipo de carboxilatos, se detectan bandas agudas y bien definidas correspondientes a jabones metálicos cristalinos de ácidos grasos saturados. En el segundo tipo de carboxilatos se detectan bandas más anchas, frecuentemente desviadas hacia mayores números de ondas que se relacionarían con especies de jabones metálicos amorfas, sin estructuras cristalinas ordenadas (Hermans JJ et al 2016b, 93368). Además las investigaciones de este último año consideran que existe una evidencia cada vez mayor de que la ancha banda COOM (centrada en torno a 1500 cm⁻¹) demostraría que la red ionomérica sería quien contribuiría

principalmente a las señales de carboxilatos en el intervalo 1600-1500 cm^{-1} en los espectros FTIR de las películas pictóricas de aceite secante con contenido en pigmentos de plomo y zinc (Hermans JJ et al 2016b, 93368).

Algunos estudios apuntan la idea de que un exceso de ácidos grasos libres o diácidos en las películas puede dar lugar a la agregación o eflorescencia de estos fragmentos escindidos de los triglicéridos (Boon 2006, 37). Se ha propuesto también que los excesos de ácidos grasos y diácidos así como su movilidad pueda promover también, en presencia de los pertinentes iones metálicos, la formación, agregación y migración de jabones metálicos. Se considera, además, que se trata de procesos físicos en gran medida gobernados por los gradientes en la temperatura y la humedad en el interior de las obras de arte (Akerlund 2013; Boon 2006, 27; Cotte et al. 2006). La porosidad del substrato preparatorio en los cuadros ha sido señalada ya como un factor que facilitaría la absorción de ácidos grasos libres. La presencia de caolín, así mismo, se considera que podría bajar el pH localmente y promover reacciones implicadas en la saponificación (Ferreira et al. 2011).

La formación, movilidad, agregación y cambios de fase de los carboxilatos, tiene efectos en la apariencia estética y la estabilidad estructural de las películas al óleo (Duffy et al 2014). Bajo determinadas condiciones medioambientales, los carboxilatos pueden no solo migrar a través de la película pictórica hacia la superficie sino, una vez en ella, formar protrusiones y costras responsables de importantes alteraciones ópticas y estéticas. (Simadzu and van den Berg 2006, 50; Burnstock and Van den Berg. 2014). Estas costras de carboxilatos, han demostrado ser altamente insolubles en disolventes orgánicos neutros. Aunque la humedad y el agua afectan al comportamiento (formación, agregación y movilidad) de los jabones metálicos, sus costras tampoco resultan solubles en agua. Para disolverlas mediante métodos acuosos en condiciones de seguridad para las obras de arte, se ha sugerido complejar los iones metálicos que contienen los carboxilatos y sus costras (pueden incorporar en su matriz otro tipo de materiales e iones) con la ayuda de quelantes fuertes como el EDTA, prestando una extremada atención a las condiciones de pH en las que se efectúa el tratamiento para no ionizar otros materiales constitutivos de la película pictórica (Sawicka et al 2014).

3. CASO DE ESTUDIO. El *Sepulcro de Francisco de Villaespesa de la Catedral de Tudela (Navarra, España)*.

- 3.1 Investigación histórico-artística del caso de estudio: *El Sepulcro de Villaespesa* y los talleres de la corte navarra en Olite.
- 3.2 Estudios técnicos y analíticos preexistentes del caso de estudio.
- 3.3 Factores de la durabilidad de las policromías hispanas de raigambre borgoñona.

3.1. Investigación histórico-artística del caso de estudio: El *Sepulcro de Villaespesa* y los talleres de la corte navarra en Olite

La investigación que se presenta en esta tesis doctoral comenzó en 2008 con la filiación y la datación del *Sepulcro de Villaespesa* y su esposa Isabel de Ujué en la Capilla de Nuestra Señora de la Esperanza de la Catedral de Tudela (Navarra, España). Hasta ese momento no se contaba con datos acerca de sus autores o del momento concreto de su construcción por lo que resultaba difícil comprender qué aspectos de su circunstancia histórica-artística explicaban la extraordinaria durabilidad de sus policromías sobre piedra. La mayor parte de los resultados y conclusiones de esa primera investigación histórico-artística han sido ya difundidos en publicaciones de ámbito nacional e internacional (Ibáñez, Aguado-Guardiola, Muñoz-Sancho 2010; Aguado-Guardiola, Muñoz-Sancho e Ibáñez 2012; Ibáñez 2012; Aguado-Guardiola, Muñoz-Sancho e Ibáñez 2014). Esta tesis doctoral aportará datos que permitirán explicar en profundidad los logros de aquellos artistas no sólo desde una perspectiva histórica sino también desde los ámbitos de la tecnología artística y la ciencia.

La investigación que se inició en 2008 en Navarra se prolongó durante más de 5 años con el vaciado bibliográfico de la documentación, la realización del estado de la cuestión de la escultura pétreo de raigambre borgoñona y el estudio *in situ* de ésta en Castilla, Aragón, Navarra y Francia (especialmente en la Borgoña). Gracias a aquellas investigaciones se descubrió que 1422 fue la fecha de contratación y construcción del caso de estudio en el que se centra la presente tesis doctoral y que algunos de sus autores se habían formado muy pocos años antes en los talleres de la Cartuja de Champmol (Dijon, Francia) bajo las órdenes de Claus Sluter, uno de los escultores más relevantes de todos los tiempos.

La cartuja de Champmol había sido concebida como panteón de los duques de Borgoña, los mayores mecenas de la Europa del momento; príncipes de la casa de Valois y patronos de una corte de gusto tan refinado que sólo sería igualado unas décadas más tarde por la corte de los Médicis (Fliegel et al, 2004). Tras la muerte de Claus Sluter a comienzos del siglo XV, algunos de sus discípulos y colaboradores se desplazaron hasta España, trayendo no solo el

estilo borgoñón sino también una técnica para crear policromías con una inusitada durabilidad.

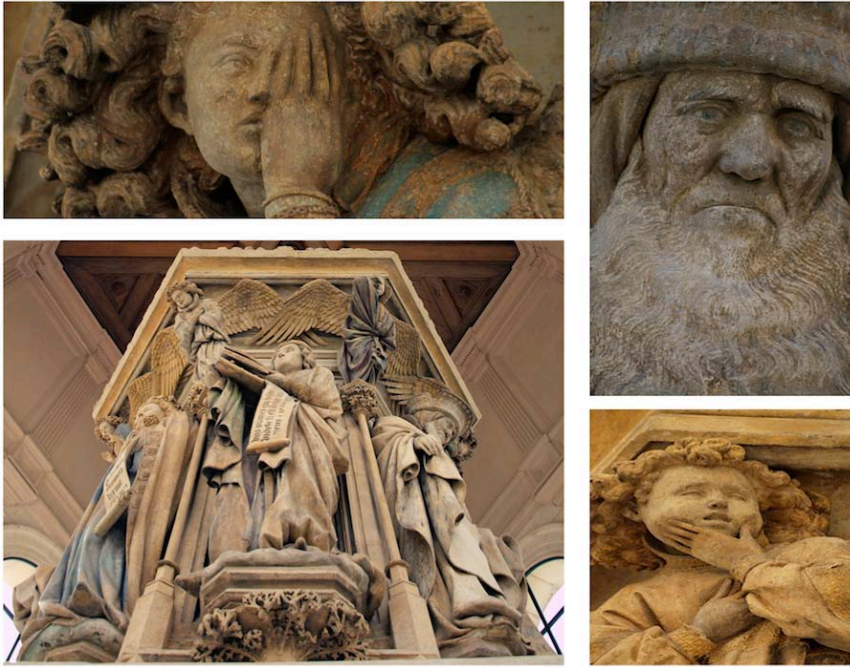


Fig. 3.1. *Gran Cruz de Champmol* (El pozo de Moises), Cartuja de Champmol, Dijon (Borgoña, Francia). Piedra caliza policromada. c. 1396-1406. Claus Sluter y Jean Malouel (Hennequin of Bruxelles en el equipo).

En el centro del claustro de la cartuja de Champmol, junto a la iglesia que le serviría de panteón, Felipe el atrevido, gran duque de Borgoña, se hizo retratar encarnado en la figura del profeta Jeremías⁶, en un conjunto escultórico llamado a convertirse en hito de la escultura universal (Fig. 3.1): *la Gran Cruz de Champmol* (también llamada *El pozo de Moisés*). A través de esta escultura Claus Sluter transformó la roca en algo extraordinariamente vívido; algo necesario para el Duque, dado que pretendía inspirar con ella a los cartujos que orarían *ad eternum* por el descanso de su alma.

Sin embargo Sluter sólo podía terminar de dotar a la piedra de la apariencia de "lo vivo" recubriéndola con una cálida piel policroma; una operación en la que contó con el concurso del pintor holandés Jean Malouel,

⁶ *Jeremiah was no ordinary representation. [...] the particular intensity of focus in the conception and finishing of this figure start to make sense when we realise that he is a portrait of Philip the Bold.* (Nash 2008, 737)

valet de chambre del duque. El afán del escultor por emular a la naturaleza a través de la roca alcanzaría su cénit cuando Malouel aplicase sobre ella sus mezclas de colores. Todo ello contribuye a explicar por qué la aportación de la obra de Sluter y Malouel a la escultura universal ha sido puesta en valor no sólo mediante su habitual comparación con otros grandes escultores de la piedra como Miguel Ángel o Bernini (Nash 2010a, 357 y 377) sino a la luz de su contexto y propósito original: las prácticas devocionales en la intimidad de un claustro cartujo. No se puede olvidar que ese contexto llevó a Sluter a ir más allá de lo propiamente escultórico creando una superficie dorada y policromada sobre la piedra⁷.

Gracias a las últimas investigaciones de Nash⁸ se sabe también que Claus Sluter mantenía una relación profesional muy estrecha con el también holandés Jean Malouel y que concibieron juntos la policromía para la *Gran Cruz de Champmol*. Ambos artistas estaban en poder de un prodigioso dominio de la técnica y, por lo tanto, del conocimiento de la potencialidad de los materiales con los que trabajaban. De ahí el que se pueda argumentar que la misma actitud innovadora y rigurosa que Sluter demuestra en el estudio de las formas de la naturaleza y en el ir más allá del horizonte artístico de su época, la pudo tener al buscar y seleccionar junto a Malouel los materiales y procedimientos técnicos depositarios de los *pathosformel*⁹ que sus creaciones reactivarían, en el sentido más *warburgiano* de la palabra, a través tanto de la piedra como de la materia pictórica.

Tanto Sluter como Malouel fueron recompensados con una dignidad concedida por la gracia del príncipe: la de *valet de chambre* (artistas de cámara del Duque) por lo que contaron con una cuantiosa cantidad de recursos materiales para dar forma a sus obras. Para estos artistas que habían pasado décadas desplazándose por toda Europa, de unos focos de creación a otros, la dirección de los talleres ducales comportaba asentarse en un ambiente que les ofrecía no solo una mayor calidad de vida al alcanzar una determinada edad sino también la posibilidad de desarrollarse en sus capacidades y destrezas disponiendo de los extraordinarios recursos materiales e instrumentales financiados por el propio duque para dar forma a sus encargos. Sin embargo, en

⁷ [...] a cross for the most inaccessible space of a Carthusian monastery, the great cloister, where the monks were buried and around which their cells, designed for silent contemplation, were arranged, and which was intended for their devotional practices alone (Nash 2010, 358).

⁸ Sluter and Malouel collaborated closely in the facture of this monument, and its colour must have been carefully considered from the start, entailing considerable discussion between painter, sculptor, the duke and the Carthusians, who used it to some purpose. (Nash 2010, 356-381)

⁹ Fórmulas con las que los artistas, a lo largo de los siglos, han dado forma a los diversos pathos y que los nuevos estilos y artistas "reactivan" (Gombrich 1992, 317; Prado-Vilar 2010, 84)

la Edad Media, este nombramiento no comportaba mayor reconocimiento social ni profesional (Camp 1990, 112) que el reconocimiento por parte de la corte de Dijon de su excepcionalidad como artistas. De hecho, pocos años después, el escultor aragonés Juan de la Huerta, al ser reconocido por el duque como el único capaz de concluir la obra de Sluter en Champmol, renunció a tal dignidad, entre otras razones porque comportaba la exclusividad del duque como cliente. Atendió a ese encargo, pero a la vez, diversificó notablemente su clientela y asumió ocupaciones distintas a las de su arte (Camp 1990, 119-62).

Tanto en Borgoña como en la península, desde principios del siglo XV los comitentes hacían de los encargos artísticos verdaderas obras pías. En este sentido, los sepulcros pétreos policromados a menudo estaban vinculados a liturgias especificadas en los testamentos de los difuntos y llegaron a concebirse, tal y como ocurría en Champmol, como un mérito más para lograr la salvación. De ahí el que fuese habitual el que los comitentes se hiciesen retratar en sus sepulturas (Fig. 3.2) consiguiendo así mantener vivo en el tiempo el mandato de perpetuar las plegarias por sus almas tras *el día de su muerte natural*.

En Navarra, en la catedral de Tudela, y emulando al *Gran Duque*, el Canciller real Francisco de Villaespesa se haría retratar en los relieves de su sepultura, asistiendo al oficio de difuntos previo a su misa de réquiem (Melero 2006, 263). Como alto funcionario de Carlos III de Navarra, había viajado de manera habitual a las cortes de la Francia de los Valois y dispuso a través de su testamento una capellanía espléndidamente dotada para garantizarse una liturgia "perpetua" que, vinculada físicamente a su sepulcro, propiciaría el eterno descanso de su alma tras el día de su *muerte natural*: la losa del sepulcro se convertía en el ara donde celebrar el sacrificio de la misa; los plorantes asisten participando para siempre en esa liturgia perpetua. El hecho de que Villaespesa eligiese para su sepultura la iconografía de la misa de San Gregorio subraya, como en el ejemplo del retablo-jubé de Daroca, la creciente devoción hacia estos objetos de la pasión de Cristo, considerados reliquias, y el auge del culto eucarístico desarrollado desde mediados del siglo XIV y durante todo el siglo XV, acorde con la nueva mentalidad frente a la pasión de Cristo que caracterizó la religiosidad de finales de la Edad Media (Melero 2006, 266).

La voluntad de estos comitentes de esculpir en piedra policromada sus retratos "en vida" para que perdurasen en la memoria de los tiempos, pudo imponer a los artistas la necesidad de crear un nuevo lenguaje artístico capaz asumir un doble desafío: el naturalismo¹⁰ y la durabilidad (Fig. 3.2).

¹⁰ *Cependant, avec leurs vêtements vivement ornés, leurs chairs roses et leurs yeux peints, ces figures au fini très travaillés [...] devaient avoir, autrefois, ressemblé à des créatures humaines*

Naturalismo mediante la plasmación en piedra y con colores de las representaciones sagradas que como devotos evocaban en sus oraciones. Durabilidad necesaria para que los plorantes, familiares o clérigos allí representados renovasen eternamente las plegarias por la salvación de sus almas. La tarea, tal y como se va a pasar a explicar, no era fácil en absoluto pero lograrían culminarla con éxito, gracias a la asunción y difusión de las soluciones ideadas en torno al 1400 por Claus Sluter y Jean Malouel.



Fig. 3.2. Felipe el Atrevido, Duque de Borgoña, retratado como el Profeta Jeremías en la *Gran Cruz de Champmol* (El pozo de Moises), Cartuja de Champmol, Dijon (Borgoña, Francia). Piedra caliza policromada. c. 1396-1406. Claus Sluter y Jean Malouel (Hennequin of Bruxelles en el equipo).

Para documentar el trabajo de los artistas de Champmol ha sido fundamental la consulta de la bibliografía relativa a la documentación conservada en Dijon (Monget 1898; Prost 1902–08; Prochno 2002; Delivré 2006 ; Faunieres y Payre 2006, 132-150; Lindquist 2008; Morand y Finn 1991, 318, 71-72 y 85; Nash 2010b, 98-182) que ha consentido además documentar a

vivantes. Elles devaient, alors, avoir provoqué un effet de choc réel aux visiteurs contemporains de la cathédrale (Murray 2000, 207).

otros artistas que trabajaron a las órdenes de Sluter en los talleres de aquella gran fábrica y que a su muerte se desplazaron a nuevos focos artísticos en la península ibérica difundiendo el nuevo lenguaje escultórico borgoñón en los territorios de Navarra, Castilla y la Corona de Aragón.

El rey de Navarra en tiempos de Sluter, Carlos III *el Noble*, estaba emparentado con los príncipes de la casa Valois: era sobrino del Gran Duque de Borgoña Felipe *el Atrevido*, del rey Carlos V de Francia y del duque de Berry. Tuvo ocasión de conocer el esplendor desplegado en las cortes de sus familiares, que ya emulaban el gusto de la corte de Dijon, puesto que residió como rehén en París siendo infante, entre 1378 y 1381 y regresó a la capital francesa, ya como rey de Navarra, en otras cuatro ocasiones. En sus periplos, tuvo ocasión de conocer otros centros de producción artística, como Bourges, en donde se detuvo en 1406, cuando Jean de Cambrai acababa de iniciar el sepulcro de Jean de Berry; o Dijon, en donde permaneció durante la práctica totalidad del mes de noviembre de 1410, justo cuando Claus de Werve, el sobrino y discípulo de Sluter y sus colaboradores acababan de finalizar el sepulcro de Felipe *el Atrevido*, que había quedado inconcluso a la muerte de Sluter en 1406 en Champmol (Martínez de Aguirre 2009, 379-415).

El monarca navarro adquirió en sus viajes por Francia numerosos objetos suntuarios –tapicerías, piezas de orfebrería, libros miniados- y emprendió una importante labor de promoción artística en sus dominios peninsulares tratando de emular el sentido de lujo y de ostentación de las cortes de los Valois. Para ello recurrió al concurso de un gran número de profesionales, muchos de ellos llegados del otro lado de los Pirineos, como Jean Lome, que terminó situándose a la cabeza del *gran taller* encargado de la materialización de proyectos tan importantes como los desarrollados en los castillos de Olite y Tafalla, o el propio sepulcro del monarca y su esposa Leonor de Trastámara, para la catedral de Pamplona (Janke 1977; Fernández-Ladreda 2011, 183-242). En el gran taller de la corte de Navarra que gestionaba Jean de Lome para el rey, se dieron cita profesionales con muy diversas procedencias y formaciones. Sin embargo, todas esas manos obedecieron las directrices que dictaría Lome, basadas en el deseo del rey de emular el esplendor del arte de la corte de Borgoña. Todos ellos, incluido el propio Lome, tenían un sueldo diario que recibían de los *contrarrolladores de las obras reales de Olite* (Jimeno Jurio 1974, 459), de ahí el que nos hayan sus nombres a través de los libros cuentas de la corte.

Jean de Lome aparece documentado en Olite por primera vez el 20 de agosto de 1411, en un recibo extendido por la talla de una imagen de San Juan Bautista realizada para el monarca; en él se declara natural de Tournai, una ciudad en la que pudo recibir su primera formación e iniciar su actividad

profesional como *taillador de imagines –tailleur dimages–*, el término con el que definió su perfil profesional en este mismo documento (Bertaux 1908, 100; Janke 1987, 202). Sin embargo, la realidad es que se desconoce cuál pudo ser su periplo antes de recalar en tierras navarras. La tradición historiográfica se ha limitado a plantear la posibilidad de que Carlos III se hiciera con sus servicios en París,¹¹ pero se lo ha identificado como *Jehannin de Honet*, uno de los profesionales documentados a las órdenes de Sluter en la ejecución de algunos detalles de la portada de la cartuja de Champmol, como el doselete que cubre la imagen de la Virgen que preside el parteluz, realizado en 1397 (Monget 1898, 297, y doc. nº 13, 392-393; Aguado-Guardiola, Muñoz-Sancho e Ibáñez-Fernández 2012, 363; Ibáñez Fernández 2013, 26; Aguado-Guardiola, Muñoz-Sancho e Ibáñez-Fernández 2014, 97)¹². Su paso por la Borgoña y por el taller de Sluter permitiría entender muy bien las raíces borgoñonas de sus diseños y de su lenguaje plástico perceptibles en el *sepulcro de Carlos III el Noble y de su esposa* (1413-1419), en la catedral de Pamplona para cuya ejecución contó con el concurso de varios profesionales llegados del otro lado de los Pirineos (Bertaux 1908, 89-112; Jimeno-Jurío 1974, 455-482; Janke 1987, 37-92).

Las raíces borgoñas son también reconocibles en el diseño, el lenguaje plástico y la técnica de policromía de una obra coetánea que se llevó a cabo en la cercana Tudela, el sepulcro (Fig. 3.3) del aragonés –de Teruel– Francés de Villaespesa, canciller del rey de Navarra (Bertaux 1908, 107-109; Altadill 1926, 23-43; Castro Álava 1949, 227-240; Janke 1987, 132-151; Melero-Moneo 2006, 255-271; Martínez Álava 2006, 228-235; Martínez de Aguirre, Ancho y Jover 2006, 201-204; Aguado-Guardiola, Muñoz-Sancho e Ibáñez-Fernández 2012; Aguado-Guardiola, Muñoz-Sancho e Ibáñez-Fernández 2014, 91-102; Aguado-Guardiola y Fuster-López 2017).

Se trata de un sepulcro de tipo arcosolio cobijando el sarcófago sobre el que descansan las dos figuras yacentes de los difuntos (Fig. 3.3). El frente se resuelve mediante un arco conopial cuyo intradós alberga una tracería calada que descansa en un arco escarzano angrelado. Las jambas en las que descansa la ojiva se proyectan hacia lo alto del sepulcro y se rematan con pináculo.

¹¹ Los vínculos de Carlos III con la monarquía francesa, y sus sucesivos viajes a París, así como una valoración *artística* de los mismos se abordan en Martínez de Aguirre 2009, 379-405, espec.394. Esta idea ya aparecía planteada en Bertaux 1908, 102 y se desarrollaba en Janke 1987, 37-38.

¹² Nuevos datos apoyan la posibilidad de que Lome pasase por la Borgoña (Fernández-Ladreda 2011, 201-203)



Fig. 3.3. *Sepulchro de Villaespesa*, 1421-1422, Catedral de Tudela (Navarra, España). © Gobierno de Navarra.

La zona superior de la ojiva se corona con una proporcionada macolla abierta. Tras ella se dispone una galería de arcos ciegos apuntados cuyo desarrollo en anchura coincide con las proporciones del sepulchro. Sobre la galería, el sepulchro queda cerrado con una moldura cóncava decorada con ramas

foliadas de roble y laurel. El interior del arcosolio se decora con escenas en altoprelieve, organizadas en dos registros superpuestos que se desarrollan también en los laterales del nicho. En ellas se representa el cortejo funerario, a la manera de los creados por Sluter pero, aquí, en relieve y completamente policromado. Se representa también en estas escenas la misa de San Gregorio, a la cual, asiste toda la familia del Canciller. El muro del fondo del arcosolio describe un arco ojival que descansa en dos bellas ménsulas. En su intradós se cobija un relieve de la Trinidad con una novedosa iconografía de la que existen en escultura pocos ejemplos, rodeada por serafines y flanqueado por ángeles turiferarios. El frente del sarcófago se resolvió con una galería de ocho plorantes cuya fisionomía y naturalismo evocan a los ideados por Sluter para las tumbas de los duques de Borgoña.

La difusión que tuvo la escultura de Sluter en nuestro país se aprecia en la proliferación de sepulcros que, como el de Francés de Villaespesa, se inspiraban en aquella solución de la nueva galería de plorantes creada por el holandés: un cortejo funerario completo, en bulto redondo, de figuras con policromía, de un naturalismo más realista que idealista y que se interrelacionan en el espacio a través de su lenguaje corporal. Todas estas figuras se ubicaban bajo galerías policromadas intercomunicadas, de gran desarrollo en planta.

No obstante, la creación original de Sluter, culminando la idea inicial de su predecesor con escultor de la corte de Borgoña, Jean de Marville, se adaptó en nuestro país con muchas variantes, en general inducidas por los ecos de las soluciones tradicionales que se le venían dando a esta tipología de sepulcros con plorantes. Además, en lo que a la decoración del sepulcro se refiere, la influencia borgoñona queda patente en el repertorio seleccionado: rameados de parra, roble y laurel, cardinas remontando la curva del conopial y pequeños animales perfectamente adaptados a su marco arquitectónico inspirados en una fauna fantástica. Sin embargo, quedaba fuera del alcance de los escultores y policromadores que trabajaron en territorio español y portugués la inusitada creatividad de Sluter y Malouel. En la península no hay nada en esa época comparable a la certera profundización de los de Champmol en la infinidad de matices de lo natural ni a su genial habilidad para darles forma a través de la piedra para pasar después a acercar, con materia pictórica, las calidades de esa piedra a la apariencia de lo vivo¹³. Eso es algo que en España y Portugal tendríamos que terminar de asimilar, unas décadas más tarde, de la mano del arte

¹³ Y es que [...] un estilo aparece en un momento y lugar determinados como expresión de una situación ideológica [...]. Más tarde el estilo puede ganar influencia sobre otros círculos, puede ser transmitido; pero en cuanto traspase los límites de su ambiente, de su país, de su tiempo, pierde su contenido de ideas, y sólo puede ser "norma", "moda" o "modelo". Por ello nuestros conceptos estilísticos no son más que generalizaciones (Bialostocki 1973, 98)

flamenco y, finalmente, del Renacimiento Italiano.

Los autores de las obras que, emulando a las de Dijon, se realizan en territorio hispano desde 1411 todavía manifiestan cierta tendencia a recrear ideas arquetípicas. Sintetizan las formas de lo real, tal y como las han estudiado en la escultura gótica anterior aunque confían cada vez más en su capacidad para evocar con piedra las formas de la naturaleza. Además, suelen recurrir a lo anecdótico de un gesto o una actitud, a lo teatral, para "darle vida" a su obra. Esta afirmación viene ratificada por una serie de coincidencias objetivamente verificables, tanto en las obras de Sluter, Malouel y de Werve como en las creaciones de la primera escultura hispano-borgoñona de Navarra, Aragón y Castilla: copian las soluciones formales y las técnicas con las que Marville y Sluter imitaban a la naturaleza, especialmente en lo que a la figura humana, la flora y la fauna fantástica se refiere tan sólo gracias a que habían estudiado y dibujado hasta la saciedad las soluciones de los grandes maestros.

De igual modo, tal y como se explicará más adelante, los artistas que trabajaron en España emularon la técnica de acabado de la superficie pétreo de la escultura borgoñona, su preparación para recibir estratos de materia pictórica y la técnica de realización de las policromías. En cualquier caso, el paso de Lome por los talleres de Champmol permitiría entender la fuerte influencia borgoñona que puede descubrirse tanto en el monumento funerario de los reyes de Navarra de Pamplona, como en otras obras de similares características¹⁴.

Jean Lome no fue el único de los integrantes del *gran taller* navarro que había trabajado junto a Sluter en la Borgoña y que trajo a la Península el estilo y las técnicas del taller de Champmol. Hanequin de Bruselas, uno de los profesionales a los que se ha logrado atribuir la autoría del *Sepulcro de Villaespesa*, puede identificarse con Hannequin de Bruxelles, el único de los antiguos trabajadores de los taller de Champmol que Sluter mantuvo en su equipo (Morand y Finn 1991, 85). Este artífice sería el *Enequi* que trabajó junto al maestro escultor Pere Johan en la capilla de San Agustín de La Seo de Zaragoza de enero a abril de 1418, el *Hanequin de Bruxelles* que en 1418 se ha documentado trabajando con Jehan de Lome en el taller de Olite y el *Henequin* al que Francés de Villaespesa cita en su testamento de 1421. Este artista llevaría consigo, desde Champmol hasta Aragón y Navarra, sus estimadas dotes de

¹⁴ Así se viene señalando en la bibliografía relativa a los dos mausoleos realizados para Sancho Sánchez de Oteiza, el de la antigua colegial –actual catedral– de Tudela, y el de la catedral de Pamplona; el sepulcro de Pere Arnaut de Garro y Juana de Beunza, habilitado en el claustro de la misma catedral o el del canciller de origen aragonés Francés de Villaespesa y su esposa, Isabel de Ujué, acomodado en la capilla de la Esperanza de la catedral de Tudela (Fernández-Ladreda 2011).

acabado de la superficie de la piedra para ser policromada. Desde allí las llevaría en torno a 1435 a la capilla de Santiago de la catedral de Toledo para llegar a ocupar la maestría de la primada en 1442 (Altadill 1921, 146-151; Altadill 1922, 66-73; Azcárate 1948, 173-188; Azcárate 1958, 13; Martínez de Aguirre 1987, 78; Heim y Yuste 1998, 236-237; Yuste 2004, 296 y 300; Ibáñez 2013, 29; Aguado-Guardiola, Muñoz-Sancho e Ibáñez-Fernández 2014, 91-102). El inicio de su trayectoria profesional, absolutamente desconocida hasta que se difundieron los primeros datos de esta investigación¹⁵, cobra sentido atendiendo a la figura del Hanequin quien diez años más tarde de trabajar en Navarra y Aragón se desplazó a Castilla a trabajar en la capilla de Santiago de la catedral de Toledo llegando a ocupar la maestría de ese mismo templo en 1442.

Sin embargo, otros miembros del equipo pudieron aprender el lenguaje y las técnicas escultóricas borgoñonas de manera indirecta, en aquellos centros peninsulares donde también trabajaban artistas formados en Champmol. Tal fue caso de *Perrinet imaginador*, otro de los profesionales que participaría en el Sepulcro de Villaespesa, y al que es posible identificar con un jovencísimo Pere Johan, el escultor más notable de la península durante el siglo XV. Su temprana llegada a Aragón, tras haber aprendido en Barcelona las técnicas y el estilo escultórico borgoñón, aconteció entre 1417 y 1422 a través de dos empresas vinculadas al arzobispo de Zaragoza Francisco Climent Saperá¹⁶, que anteriormente había sido arzobispo de Barcelona: la reforma de la capilla de los Corporales de la iglesia colegial de Daroca (Zaragoza) y la capilla de San Agustín de la Seo zaragozana¹⁷, desaparecida sesenta años después de haberse construido¹⁸.

Pere Johan había aprendido en Barcelona las novedades estilísticas y técnicas borgoñonas trabajando en obras de carácter colectivo junto a Francesc Marata un antiguo asistente de Sluter en Champmol con el que coincidió *ca.*

¹⁵ En una conferencia impartida el 13 de diciembre de 2010 en el INHA en París, durante la Journée d'Étude incluida en el programa de investigación *Transferts et Circulations artistiques dans l'Europe de l'époque gothique (XII-XVI siècle)*: Ibáñez Fernández, J., Aguado Guardiola, E. Muñoz Sancho, A. M., "Taille et polychromie dans la sculpture bourguignonne en pierre à travers des exemples conservés en Navarre, Aragon et Castille".

¹⁶ Francesc Climent Saperá fue prior de Santa María de Daroca (1394-1404), obispo de Barcelona (1410-1415) y arzobispo de Zaragoza (1416-1419). Estuvo muy ligado al papa Benedicto XIII, para quien desempeñó las funciones de cubiculario y hombre de confianza, tesorero y nuncio en Castilla (Canellas 1983, 89-93; Climent 1986, 185-210; Ruiz i Quesada 2012).

¹⁷ La catedral de Barcelona seguiría contando con el impulso personal de Francisco Climent Saperá incluso después de pasar éste a ocupar la sede arzobispal de Zaragoza. Además, en 1418 el arzobispo facilitó una considerable suma de dinero para la reforma de la capilla de los Corporales de Daroca (Aguado-Guardiola, Muñoz-Sancho e Ibáñez-Fernández 2012)

¹⁸ La capilla desaparecería ochenta años más tarde con motivo de una ampliación que transformaría la vieja catedral medieval de tres naves en un gran templo con planta de salón de cinco naves (Ibáñez 2005, 193-205).

1414-1415 en la realización de la portada de la sala capitular de la catedral de Barcelona (Terés i Tomás 1994, 400-403; Terés i Tomàs 2003, 201-231; Manoté i Clivilles 2007, 124). El 26 de julio de 1418, cuatro meses después de que se hiciesen unos pagos por trabajos en la catedral de Barcelona y en el palacio de la Generalitat así como de su desaparición de la documentación catalana, el joven maestro escultor Pere Johan reaparece bajo el apelativo *Perrinet ymaginario* en varios asientos de los Libros de Fábrica de la Seo. *Perrinet* es un diminutivo habitual en la Corona de Aragón que pudo dársele al joven maestro escultor para diferenciarlo del maestro de obras Perri Jalopa y de otros profesionales que ostentaban los nombres de Emperri y Perrin y que coincidieron en el equipo de Zaragoza. El hecho de que el arzobispo Sopera ocupase alternativamente las sedes episcopales de Barcelona y Zaragoza, ayuda a comprender la temprana llegada a Aragón, desde Barcelona, de Pere Johan: obviamente el arzobispo, su principal comitente en Barcelona, quiso contar nuevamente con él en Daroca y la Seo zaragozana para dar forma a sus proyectos escultóricos más ambiciosos y vanguardistas.

Una última noticia documental, a la que ya se ha aludido, vincula a Pere Johan, Henequin de Bruselas y a otros piedrapiqueros del equipo de Zaragoza con la ejecución del Sepulcro de Francés de Villaespesa y su mujer Isabel de Ujué de la catedral de Tudela: se trata de unos pagos que se ordenan en el testamento de Villaespesa del 12 de enero de 1421: *Item a Henequin diez libras et que sea pagado de sus quoarteres. Item a maestre Martin cient libras. Item a Johan cinquanta libras. Item a Peroch quoaranta libras. Item a Pero Vicarra quoaranta libras.* La *ordinacion* de la sepultura se redactó ante notario el 1 de octubre de 1418 (Castro Álava 1949, 218-221). Se desconoce el contenido de dicho documento pero la fecha de su firma permitiría que los miembros del equipo de Zaragoza se hubiesen podido desplazar bien a la firma, bien un poco después para presentarse en la obra dado que por razones hasta ahora desconocidas, el equipo se había ausentado, precisamente en este momento de la obra zaragozana: Hanequin de Bruxelles había desaparecido de en abril de 1418, quizás para incorporarse, junto a Baudet (otro antiguo colaborador de Sluter), a las obras del Palacio de Olite (Altadil 1921, 147). El texto explica que el 20 de diciembre Martin de Retuerta se había ausentado de la obra de Zaragoza y no volvió. Para el resto del equipo de Zaragoza hay una única ausencia conjunta a lo largo del tiempo que duró la obra: desde el 17 de octubre de 1418 hasta el 13 de noviembre, justo tras la contratación de la sepultura de Tudela, seguramente por Martín de Retuerta.

Las técnicas de talla y policromía de este sepulcro así como sus innegables relaciones estilísticas con la obra inicial de Pere Johan (clave de volta de la catedral de Barcelona y medallón de la fachada de la Generalitat) y los

relieves de Daroca nos llevan a plantear la posibilidad de que al menos cuatro miembros del equipo de Zaragoza, (Hennequin de Bruselas, Pere Johan, Martín de Retuerta y Pedro Vizcaya) participasen en la realización del Sepulcro del Canciller Villaespesa.

3.2. Estudios técnicos y analíticos preexistentes del caso de estudio.

Para conocer los materiales artísticos empleados en la policromía de la *Gran Cruz de Champmol*, punto de partida en el que se basaron los artífices del caso de estudio de esta tesis doctoral, se ha tomado como fuente inicial la transcripción y sistematización de la información de los libros de cuentas ducales, llevada a cabo por Nash (Nash 2010b, 98-182).

De la consulta de ese profuso material se puede concluir que los aglutinantes orgánicos que Malouel pudo emplear en la confección de las policromías serían fundamentalmente el aceite de nuez pero quizás también la cola y un barniz fino claro. Tal y como Nash ya ha indicado, el aceite de nuez empleado en Champmol se podría haber obtenido de proveedores locales o parisinos, cuyas regulaciones no permitían la producción de aceite de lino, el aceite más habitual en la pintura holandesa y española¹⁹. Los informes de las analíticas realizadas en 1990 sobre muestras de las policromías de la *Gran Cruz de Champmol* concluyeron que el pintor holandés reprodujo en las esculturas *su propia técnica pictórica, tras haber preparado la piedra para recibirla* (Demailly y Delivré 2004, 42-43). Estas analíticas detectaron aceite de nuez (aglutinando *massicot*) como el mordiente empleado para la adhesión de los panes de oro. En lo referente a los pigmentos adquiridos por Malouel en el periodo de realización de la *Gran Cruz*, la documentación recoge la compra de ocre, oropimente, azurita, ultramar, bermellón, albayalde, *massicot*, minio, verdigris y laca roja (Nash 2010b, 122-23). De los datos obtenidos por las analíticas y publicados analíticas se desprende al menos la presencia de bermellón, ocre, *massicot*, ultramar natural y azurita (Demailly y Delivré 2004, 43).

Esta técnica de policromía borgoñona a base de aceites secantes sobre una superficie porosa repasada con gradina, también puede descubrirse en el Sepulcro de Villaespesa. Durante la intervención de conservación y restauración que tuvo lugar entre febrero y septiembre de 2007 (Artelan 2006)²⁰, los análisis

¹⁹ Para conocer el origen de todos los materiales que los artistas compraban sería necesario acometer nuevas investigaciones recurriendo a otro tipo de fuentes (Nash 2010b, 173).

²⁰ Se agradece a Dña. Alicia Ancho Villanueva, Dña. Violeta Romero Barrios y a la Dra. Jover Hernando las facilidades ofrecidas para la consulta de los informe inéditos conservado en la Biblioteca de la Sección de Bienes muebles y Registro del Patrimonio del Gobierno de Navarra - Institución Príncipe de Viana.

de la policromía y la piedra determinaron que se utilizó una arenisca terciaria (arenisca en la que predominan fragmentos procedentes de la erosión de otras rocas), con una elevada proporción de cuarzo y un alto porcentaje de minerales carbonatados como material de construcción y decoración escultórica. Se trata de una roca de tono pardo-rojizo, extraída de la zona de Pitillas (Navarra) (de la Torre 2008; Artelan 2008; Petra 2008)²¹ o, en cualquier caso, procedente de la *Formación Sariñena*.²² Así mismo, se detectó la presencia de aceite de lino en el aglutinante de la materia pictórica así como cola sobre algunas superficies pictóricas. En lo referente a los pigmentos y cargas, también coinciden, en lo fundamental, con los de la escultura de Champmol. En el *Sepulcro de Villaespesa* se identificaron ocre, tierra roja, albayalde, minio, cardenillo, bermellón, laca roja, negro de huesos, azul ultramar e índigo.



Fig. 3.5. *Capilla de los Corporales*, Iglesia de Santa María, Daroca (Spain) Caliza policromada. c.1417-21. Escultores: Perrinet (Pere Johan) y Hennequin of Bruxelles.

La información que ofrecían estos antiguos informes analíticos se amplió,

²¹ Se agradece a Alicia Ancho y Violeta Romero las facilidades ofrecidas para la consulta de los informe inéditos conservado en la Biblioteca de la Sección de Bienes muebles y Registro del Patrimonio del Gobierno de Navarra - Institución Príncipe de Viana.

²² Se agradece a Óscar Buj y a Olnasa sus indicaciones a este respecto.

durante la fase experimental de esta tesis doctoral, con el estudio petrográfico de la piedra de Pitillas y el análisis de tres nuevas muestras de sus policromías. Las analíticas realizadas en otras empresas escultóricas llevadas a cabo por miembros de este equipo, a saber el *retablo-jubé de la Capilla de los Corporales* de Daroca (Figs. 3.5 y 3.6) y en el Sepulcro Garro del claustro de la Catedral de Pamplona (Fig. 3.7) han permitido identificar también al aceite de linaza como aglutinante en sus policromías (Artelan 2008; Parra 2012).

En *el Sepulcro Garro*, se han localizado los siguientes pigmentos: albayalde, minio, bermellón, azurita, índigo. En Daroca se han localizado: ocre, tierra roja, albayalde, minio, massicot, negro de hueso y bermellón, entre otros pigmentos que no han sido analizados.



Fig. 3.6. *Escultura de Santa Clara* de la *Capilla de los Corporales*, Iglesia de Santa María, Daroca (Spain) Caliza de Villanueva de Huerva policromada. c.1417-21. Escultores: Perrinet (Pere Johan) y Hennequin of Bruxelles. © José Coarasa Barbey

Redundan en las coincidencias de carácter material y técnica entre los ejemplos borgoñones y de Aragón y Navarra ya que, al igual que en Champmol²³, en el sepulcro Villaespesa se aplicaron decoraciones *doradas a la*

²³ Al hilo del discurso de la perdurabilidad de estas policromías resulta interesante traer a colación un dato recogido por las investigaciones de Nash: en la policromía de la Gran Cruz se utilizó un tipo especial de pan de oro, de alta calidad y más gruesa, que las fuentes recogen como hojas *d'or fin doubles renforcies*. Pese a no haberse utilizado en la mayor parte de los proyectos

sis coloreada en forma de motivos aislados, sobre paños pintados.



Fig. 3.7 *Sepulcro Garro* c.1422, Catedral de Pamplona (Navarra, España).

La técnica que consistía en aplicar sobre las zonas que se deseaba dorar, una sustancia filmógena grasa y pegajosa compuesta, básicamente, de aceite secante coloreado con pigmentos de plomo –minio, massicot o albayalde– para

consumados por los talleres de Champmol estos panes de oro fino doble reforzado se aplicaron en la policromía de la Gran Cruz .

incrementar la reticulación de los ácidos grasos del aceite y, con ello, la velocidad de secado de la sustancia. Además, aportaba valores cromáticos al conjunto. Una vez aplicada esta sustancia grasa, se esperaba a que estuviese pegajosa (mordiente) y se adhería el pan de oro.

Otra solución técnica sobre la que se hace necesario llamar la atención por haber sido empleada en Champmol (y pocos años después en Navarra) consiste en la aplicación de motivos con forma de estrella moldeados con un relleno de pasta de cera y cubiertos de estaño sobre la superficie de índigo que cubre la bóveda del arcosolio del sepulcro de Villaespesa (Fig. 3.4). Este mismo motivo se encuentra también en el cercano sepulcro de Garro del claustro de la catedral de Pamplona muy similares a los que también Malouel utilizó, en su caso con forma de soles, en las vestimentas de algunos personajes de la *Gran Cruz de Champmol*. Las cuentas de los archivos ducales de Dijon dan cuenta de la adquisición por parte del taller de Champmol de hojas de estaño sobredoradas (Nash 2010b, 117-118 y 137-141), lo cual vuelve a subrayar las coincidencias en la técnica de ejecución de las policromías de Champmol y las de los conjuntos peninsulares que se abundan en esta tesis doctoral.



Fig. 3.4. *Sepulchro de Villaespesa*, 1418-1422, Catedral de Tudela (Navarra, España). (1) Superficie texturizada con gradina, (2) anagrama, (3) motivo aplicado con forma de estrella, (4) Medición de pH y conductividad de la superficie. © Gobierno de Navarra.

Tras la lectura de estos datos, cabe preguntarse qué llevó a estos pintores a decantarse por determinados aglutinantes (aceite de nuez o linaza por ejemplo),

a mezclarlos con unos pigmentos y no otros y a depositarlos sobre unos litotipos tan específicos. Más allá de la disponibilidad de materiales o del tono o texturas que se deseaba obtener, ¿hasta qué punto conocían, al menos empíricamente, la transcendencia químico-física de usar unos pigmentos, rocas, aglutinantes u otros? No solamente el color y las texturas de sus obras cambiaban: la mezcla en la interfase roca-policromía del aceite y determinados pigmentos y agregados minerales podían tener incidencia en la rapidez del secado de la materia pictórica o en su adhesión al soporte escultórico, tal y como se demostrará de manera experimental, en esta tesis doctoral.

3.3. Factores de la durabilidad de las policromías hispanas de raigambre borgoñona.

3.3.1. La semántica del color sobre la piedra y el desafío del tiempo: *quiero ordeno et mando que en el día de mi muerte natural*²⁴.

Los conjuntos monumentales que ya en la península ibérica mejor ejemplifican la llegada de las técnicas de policromía sobre piedra ensayadas en los talleres de Champmol ofrecen, como una de sus notas características, el que pasados más de cinco siglos también conservan su policromía del siglo XV prácticamente intacta²⁵. La nota más características de la técnica diseñada por estos artistas es el haber generado policromías sobre piedra de una gran durabilidad. El extraordinario estado de conservación en el que se encuentran sus realizaciones no debería ser pasado por alto.

Para satisfacer los deseos del Duque y perpetuar su recuerdo vívido en las plegarias de los cartujos²⁶, la *Gran Cruz de Champmol* habría de resistir las inclemencias del clima borgoñón a lo largo de los siglos. Era por lo tanto

²⁴ Del testamento de Francisco de Villaespesa del 12 de enero de 1421 (Castro Álava 1949, 212).

²⁵ Esta afirmación queda subrayada por una circunstancia muy particular: muchas de las esculturas de la Capilla de los Corporales de Daroca fueron repolicromadas por el pintor Pedro de Trulvadia en 1508 (Mañas Ballestín 2006, 167). Ante la dificultad que presentó en aquel momento tanto el repintado como la eliminación de las policromías originales (aplicadas sobre una superficie con un acabado gradinado), este pintor optó por "raspar", sin ninguna delicadeza, muchas de las superficies pétreas originales eliminando no sólo las capas de pintura original sino también una buena parte de la superficie de la piedra. Es interesante constatar que cuatro siglos después, las zonas en las que el tratamiento con gradina de pequeños dientes superficial no fue eliminado, el estado de conservación de las policromías es mucho mejor que en las zonas en las que fue eliminado. El estado de conservación de los restos de policromía del siglo XV (aquella realizada de acuerdo a la técnica traída de Borgoña) es mucho mejor que el de las repolicromías del siglo XVI, lo que pone de manifiesto el acierto de Sluter y Maoluel en el diseño de una técnica de policromía de la piedra que consentía la perdurabilidad de los recubrimientos.

²⁶ *Sólo a través de los textos podemos conocer el valor estético que los observadores de la Antigüedad otorgaban a la policromía. Por lo tanto, las investigaciones actuales sobre la coloración de la escultura de dicha época histórica no pueden renunciar a las fuentes escritas.* (Primavesi 2009, 45)

necesario impedir que la piedra perdiese su recubrimiento policromo y para ello se arbitraron una serie de soluciones que tuvieron que ver, tal y como se verá, tanto con la selección de los materiales de las policromías y del propio soporte pétreo como con su habilidad y la destreza de los asistentes de los que se rodearon en sus talleres²⁷.

Al definir los materiales y técnicas con los que crearon sus obras, Sluter y Malouel tuvieron en cuenta una serie de factores que intervienen en la durabilidad de las policromías sobre escultura pétreo y de los que ya atesoraban un conocimiento empírico, a saber: la selección del soporte pétreo, el tratamiento de la superficie del mismo, la selección de los aglutinantes, cargas y pigmentos y su combinación en el sistema estratificado que da lugar a la policromía así como el comportamiento de esos material en relación con las condiciones ambientales.

3.3.2. La selección del soporte pétreo: la naturaleza química, física y mecánica de la piedra elegida.

Las propiedades de cada tipo de piedra, su densidad, porosidad, dureza, color, etc., así como su composición condicionan cómo ha de ser labrada y policromada. Por ello, el modo en el que Sluter y Malouel pretendían labrar y policromar la piedra en Champmol (naturalismo policromo perdurable) condicionaría su elección de los litotipos. En Champmol, junto a la caliza de las canteras subterráneas de Asnières que se empleó en las esculturas, se seleccionó otra caliza blanca, aglutinada con abundante calcita, con una porosidad mucho más reducida que la de *Asnières*, denominada *Is-sur-Tille* para hacer la base del pilar en el que reposan dichas esculturas (Chateignère 1992, 87; Nash 2013, 24-25). Esta piedra actuaría de barrera frente al agua que rodea a toda la estructura. La presencia de sales de origen exógeno en la piedra de Asnières de las esculturas de la parte superior indica que sus artistas conocían, a un nivel empírico, algunas de las amenazas a las que se enfrentaban cuando decidieron seleccionar una piedra menos porosa, y estructuralmente más fuerte, para el basamento del pilar (Mertz 2004, 45). Su acierto ha redundado en la reducción al mínimo de los problemas de conservación para la piedra de Asnières, más blanda y débil pero más apta para una labra detallada y naturalista. Así mismo, la caliza blanca de Asnières en la que Sluter y su taller labraron las esculturas, resulta idónea por su elevado índice de absorción, para retener rápidamente, aunque con un limitado grado de penetración, las sustancias que se aplicaron

²⁷ Morand y Finn consideran que Sluter era muy cuidadoso y exigente con la selección de sus asistentes dado que era tolerante con las *deviation* así como con las *interpolaciones personales* de sus colaboradores. En ese sentido, fue muy hábil al combinarlos *in bringing these to the completion*. (Morand y Finn 1991, 85).

como policromía.

Uno de los monumentos que mejor ejemplifica la llegada a manos de Pere Johan y sus compañeros desde Borgoña a Navarra, no solo del estilo borgoñón sino también de las técnicas de la labra y policromía de la piedra, es el sepulcro del canciller Francés de Villaespesa de la catedral de Tudela. Para este sepulcro los escultores también optaron por piedra "del país", una arenisca más oscuras bien diferente de aquellas calizas de Asnières pero que trabajaron con unas técnicas afines a la de los conjuntos borgoñones dotándolas de unos acabados superficiales y una apariencia cromática muy similares a las francesas. La dureza de la piedra de Pitillas empleada en su construcción pese al pequeño y homogéneo tamaño de su grano no permitía una labra tan detallada y minuciosa en los detalles como las calizas de Asnières. De ahí el que el naturalismo con el que se tallaron las esculturas de Tudela no pudiera ser tan delicado y pródigo en detalles. Por otro lado, el tipo de porosidad de esta arenisca la llevan a absorber los aglutinantes pictóricos más lentamente pero con un mayor índice de penetración que las calizas anteriormente citadas. Esto condicionó a los autores de sus policromías en la selección de los procedimientos y materiales que tendrían que utilizar para pintar las esculturas.

Además, su tono pardo oscuro le confería un efecto cromático y visual muy diferente al de las calizas blancas. Quizás por ello, los creadores del sepulcro tudelano "maquillaron" el color de la piedra arenisca con un tono blanco: la cubrieron con una capa de aceite de lino y albayalde (blanco de plomo) para asemejar los resultados estéticos de su trabajo a los que habría dado la caliza blanca de los conjuntos escultóricos que Villaespesa habría conocido en sus numerosos viajes a Francia.

El sepulcro del canciller Villaespesa en la catedral de Tudela ejemplifica, al igual que el de Garro de la catedral de Pamplona, la adaptación de los procedimientos de labra y policromía de raigambre borgoñona a una piedra local muy distinta a las finas, blancas y blandas calizas de Champmol. La técnica fue adaptada con éxito dado que el trabajo satisfizo al canciller y cinco siglos después de su construcción, ambos sepulcros navarros conservan su policromía prácticamente intacta. Esos mismos artistas, cuando tuvieron que afrontar sus empresas en Aragón, buscaron la piedra *franca* (de la Torre 2006, 7) más idónea para trabajos de escultura policromada y posiblemente querían que se pareciera exactamente a los litotipos empleados en Champmol para la labra de esculturas, es decir, a la piedra de Asnières.

Lo subraya el hecho de que no se decantasen por ninguno de los litotipos más abundantes y usuales en la escultura zaragozana precedente sino por un tipo

de piedra más parecido al de la producción escultórica de Dijon y poco frecuente en la zaragozana. En este sentido cabe destacar la enorme similitud existente entre las calizas de Asnières, blancas y blandas empleadas en las esculturas de Champmol y las calizas blancas y blandas, de grano muy uniforme, que veinte años después utilizaron para labrar las esculturas de la capilla de San Agustín en la Seo de Zaragoza y de la capilla de los Corporales de Daroca. Los autores de las capillas zaragozanas se desplazaron más de ochenta kilómetros para encontrar, en la *pedrera* de Villanueva de Huerva (Ibáñez Fernández y Criado 2007, 80) una piedra caliza miocena con unas propiedades parecidas a la de Asnières: su escasa dureza y la homogeneidad de su granulometría (de pequeño tamaño) facilitaba su labra y el trabajo pormenorizado y naturalista de las superficies. Así mismo, su elevada porosidad propiciaba la absorción y adhesión de los materiales filmógenos con los que se policromaría. Por último, su color blanco aportaría una luminosidad característica al conjunto.

3.3.3. El tratamiento superficial del soporte pétreo: el problema de la interfase piedra-policromía.

Uno de los recursos técnicos usados por Sluter en Champmol para dar forma a sus obras fue un tipo muy específico de trabajo con la gradina o cincel dentado sobre la superficie de piedras calizas blandas que a diferencia del alabastro de sus célebres plorantes, no admitía el pulimentado (Fig. 3.8). Esta herramienta había sido ya utilizada por los escultores desde antiguo y reapareció en la escultura gótica, de lo que se deduce que no había sido del todo olvidada.



Fig. 3.8 (a. izda. y b. dcha.) (a) Trabajo de la arenisca de Pitillas con gradina. (b) Detalle de la textura de la gradina en una ménsula de la Gran Cruz de Champmol.

Lo habitual en época medieval era que su textura estriada característica quedase eliminada por un acabado posterior con cinceles planos o escofinas (de

la Torre 2006, 11). Sin embargo, se han llegado a localizar las huellas de la gradina (una herramienta que en principio era de labrado, no de acabado) o quizás la *ripe*²⁸ en esculturas medievales tardogóticas realizadas en calizas y areniscas no policromadas cuyo valor estético tras el *polissage* era muy inferior al del mármol, por lo que un gradinado bien planteado sobre estos soportes hacía ganar en el aspecto estético²⁹. De ese modo empleó también el de Haarlem esta herramienta, para dotar de texturas a las superficies pétreas, modelándolas y arbitrando el modo en el que la luz resbalaría por ellas.



Fig. 3.9. Mini gradinas de pequeños y numerosos dientes.

Sin embargo, una de las peculiaridades en el empleo de la gradina por parte de Sluter, Werve y sus asistentes consistió en haber utilizado un tipo muy concreto de esta herramienta: minigradinas con dientes también extremadamente pequeños que tan sólo podía servir para texturizar algunas zonas de la superficie de la piedra pensando, muy posiblemente, en su futura policromía (Fig. 3.9). A nadie que haya tenido un pincel en la mano se le escapa el hecho de que una superficie arañada de ese modo facilita la sujeción de la materia pictórica a la piedra, especialmente en las zonas en las que el líquido tiende a descolgarse por la acción de la gravedad.

Gracias a los datos documentales aportados por Nash y al análisis *in situ* que hemos hecho de la *Gran Cruz de Champmol*, hoy se sabe que Jean

²⁸ Herramienta empleada para texturizar superficies pétreas (Bessac, 1987).

²⁹ Rodrigo de la Torre, comunicación personal.

Malouel compró en 1398 a Jehan Perrenin, un herrero de Dijon, unas *pieces de racles de fer acerees* (Nash 2010b, 19 y 124) y en 1404, volvió a comprar herramientas de hierro blanco y acero a Estienne Berbisey para sus trabajos en la *Gran Cruz*. Con ellas, el pintor dotaría a determinadas superficies de una mayor capacidad de sujeción y mordiente para poder retener mejor los estratos de policromía.

Como ya se ha explicado, pasados algo más de cinco siglos, resulta obvio que el recurso técnico de rayar la superficie de la caliza con gradinas dio lugar en Borgña a revestimientos pictóricos sobre piedra de gran durabilidad, tal y como queda patente al visitar la *Gran Cruz* de Champmol o el retablo de Bessey-les-Citeaux, firmado por Claux de Werve y fechado en 1430 (D'arbaumont 1873, LXXIII-LXXXII; Camp 1990, 71-73; Morand y Finn 1991; Joubert 1992, 115-126; Boucherat 2004, 320-321). En el citado retablo de Bessey, la superficie de la estructura arquitectónica del conjunto, la de su decoración animal y vegetal y la de los grupos de figuras, también recibió un acabado con las texturas de la pequeña gradina en la caliza, antes de ser policromadas. Todo ello permite concluir que el empleo de estas curiosas minigradinas, en determinadas zonas de las esculturas, fue determinante para dotar de una inusual durabilidad a las policromías sobre piedra de los talleres de Champmol. En la *Gran Cruz* de Champmol, las huellas de estas herramientas son perceptibles en las zonas bajas de las ménsulas que soportan a los profetas (zonas en las que, por el efecto de la gravedad, es más difícil que la piedra retenga, en profundidad, la materia pictórica), en muchos de los planos de fondo de las esculturas y en las molduras.

El trabajo de la policromía por parte de los pintores de Champmol tendría una fase previa asumida por los escultores y quizás también por los pintores, que consistía en ese necesario acabado del soporte pétreo. No es por ello de extrañar el hecho de que Hennequin de Bruselas, el único asistente de Marville que, de manera excepcional, fue retomado por Sluter, estuviese especializado en las tareas de pulido³⁰ (es decir del tratamiento de la superficie de la piedra).

En España, el estudio pormenorizado de la superficie de las esculturas, no sólo del Sepulcro de Villaespesa de la catedral de Tudela o la Capilla de los Corporales de Daroca, sino de todos los conjuntos realizados por estos equipos en territorio hispano que hemos tenido la ocasión de analizar, permite constatar la temprana llegada a nuestro país de esa misma técnica de "rayado" de la

³⁰ *Hennequin de Bruxelles*, había sido llevado a Dijon desde París en noviembre de 1388, en los últimos meses de dirección del taller de Champmol por parte de Marville (el predecesor de Sluter como escultor del Duque) y fue retomado por Sluter (que unos años antes de llegar a Champmol también está documentado trabajando en Bruselas) en abril de 1390 (Monget 1898, 238; Morand y Finn 1991, 71-72 y 85).

superficie de las esculturas con microgradinas y cinceles para incrementar la adhesión de la policromía a la piedra. Por su delicadeza y pequeño tamaño, se trataba de herramientas poco usuales hasta entonces en Navarra y Aragón.

3.3.4. La selección de los aglutinantes, cargas y pigmentos y su precisa combinación en el sistema estratificado que da lugar a la policromía.

La cuidadosa preparación de la superficie con las gradinas no fue la única aportación técnica que estos escultores venidos de Francia hicieron a nuestra escultura pétreo policromada. La precisa selección de los materiales elegidos para pintar la piedra también vincula la técnica de ejecución de los talleres navarros (y aragoneses) de principios del siglo XV con los de Borgoña. La selección del litotipo, el tratamiento de la superficie y la técnica pictórica son tres de los factores que determinarán el comportamiento físico-químico de estas policromías en unas condiciones medioambientales que, posiblemente, fueron tomadas en consideración por los artistas para idear su *modus operandi*. En ello consistió la técnica de labra y policromía que se importó desde la Borgoña.

El hecho de que el comportamiento de los distintos tipos de pintura sea diverso sobre la piedra con respecto a una escultura lúnea, nos lleva a preguntarnos cómo se plantearían el problema de la policromía sobre piedra Malouel y Sluter. Tal y como ya se ha explicado, la distancia espacio temporal entre quien escribe estas letras y ellos, impone prudencia a la hora de escribir sobre estos asuntos. Pese al acercamiento histórico y científico llevado a cabo en torno a estas obras, se desconoce en gran medida la composición exacta de cada uno de los materiales que emplearon, sus propiedades físico-químicas así como las condiciones de trabajo y medioambientales en las que las crearon su obra. Tres de los factores que, como se ha explicado, determinan su comportamiento. Tampoco se conoce el bagaje empírico de los artistas pero sobre todo, desde la perspectiva del siglo XXI, desconocemos el punto de vista en el que se asentaban a la hora de crear.

A lo largo de esta investigación, historiadores del arte, conservadores-restauradores y científicos de la conservación, venimos precisado incontables datos objetivos aportados tanto por los archivos como por las analíticas y las investigaciones precedentes para reconocer la composición química de algunos de los materiales seleccionados por los artistas que crearon el caso de estudio de la presente tesis doctoral. Del mismo modo, conocer cómo cambia la composición química y las propiedades de estos materiales a través de las reacciones a las que denominamos envejecimiento, permitirá el diseño de protocolos de intervención más respetuosos con los equilibrios de su nueva naturaleza química y física.

Esas necesarias investigaciones nos ayudan a avanzar en el conocimiento de cómo fue posible policromar la arenisca de Pitillas con películas pictóricas a base de aceite de linaza y pigmentos o hasta qué punto los autores del Sepulcro de Villaespesa pudieron ser conscientes de las implicaciones que sus mezclas y decisiones tuvieron en el extraordinario envejecimiento de las policromías que dispusieron sobre el sepulcro en el siglo XV, siguiendo la técnica diseñada en Borgoña.

4. EXPERIMENTAL

Introducción: metodología y estudios previos del caso de estudio.

4.1. Materiales y métodos.

- 4.1.1. Toma de muestras y preparación de cortes estratigráficos del caso de estudio.
- 4.1.2. Elaboración de probetas.
 - c. Selección substratos
 - d. Selección películas pictóricas
 - e. Preparación
 - f. Envejecimiento (natural).
- 4.1.3. Preparación de secciones estratigráficas de las probetas
- 4.1.4. Preparación de los geles de agarosa para la medición del pH y la conductividad

4.2. Instrumental.

- 4.2.1. Microscopía óptica: caso de estudio y probetas.
 - a. Lupa estereoscópica: Observación superficie películas pictóricas y cortes estratigráficos.
 - b. Microscopía (petrográfico polarizado).
 - c. Microscopía óptica (visible y UV).
 - d. Microscopía de fluorescencia spots test con excitación.
- 4.2.2. Espectroscopía infrarroja por Transformada de Fourier (micro-FTIR y ATR-FTIR).
- 4.2.3. Microscopía de barrido electrónico-Energía dispersiva de rayos X y espectroscopía con microanálisis. (SEM-EDS).
- 4.2.4. Fluorescencia de rayos X (XRF).
- 4.2.5. Medición de pH.
- 4.2.6. Medición de conductividad.

4.3. Resultados.

- 4.3.1. Microscopía óptica.
 - a. Caso estudio
 - b. Probetas
- 4.3.2. Espectroscopía infrarroja por Transformada de Fourier (micro-FTIR and ATR-FTIR).
 - a. Probetas
- 4.3.3. Microscopía de barrido electrónico-Energía dispersiva de rayos X y espectroscopía con microanálisis. (SEM-EDS).
 - a. Caso de estudio
 - b. Probetas
- 4.3.4. Fluorescencia de rayos X (XRF).
- 4.3.5. Medición de pH.
- 4.3.6. Medición de conductividad.

4.4. Diseño del croquis del sistema pictórico del caso de estudio.

Introducción

i. Metodología

La primera fase del experimental consistió en el análisis químico de tres muestras extraídas del caso de estudio para completar un estudio analítico previo realizada en 2006 con motivo de una intervención de conservación y restauración del sepulcro (Fig. 4.1). Así mismo se midió el pH y la conductividad en distintos puntos de la policromía y del soporte del *caso de estudio* y se analizaron varias zonas de su superficie con Fluorescencia de rayos X. A partir estas informaciones, se localizaron materiales afines para elaborar una probeta que recrease el sistema pictórico película de arenisca + aceite de linaza/albayalde, por ser el que mayor presencia tenía en el caso de estudio. En paralelo, y con el fin de realizar un estudio comparativo del comportamiento de

la película de albayalde sobre distintos sustratos, se preparó un set de probetas con películas de aceite de linaza (con y sin adición de pigmentos: minio y cinabrio) sobre diversos soportes orgánicos e inorgánicos (vidrio de microscopio, madera, rocas con diferente porosidad y composición).



Fig. 4.1. Metodología seguida en el desarrollo del experimental de la tesis doctoral.

Transcurridos cuatro años de envejecimiento natural, se hicieron estudios analíticos de todas las probetas centrando la atención, por una parte, en aquellos factores que pudieran aportar luz en las variaciones en el pH y la conductividad de sus películas pictóricas (se midió el pH y la conductividad de todas las probetas y sus sustratos 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 las diferentes probetas. Por último, para facilitar la fase de discusión de los resultados, se elaboraron bases de datos y material gráfico y se diseñó un croquis del sistema pictórico recreado en la probeta del caso de estudio con el objeto de introducir en ella los datos y evidencias arrojados por el experimental.

ii. Estudios previos del caso de estudio

Con motivo de una intervención de restauración que tuvo lugar en el *Sepulcro de Villaespesa* durante el año 2007 y en la que participó como restauradora la autora de esta tesis doctoral, el laboratorio *Arte-Lab. S.L.* analizó 8 muestras representativas de su policromía (la figura 4.2 ilustra la localización

de la zona de muestreo de cada una de ellas).

Los resultados de dichas analíticas (Fig. 4.3) están contenidos en la *Memoria de la Restauración del Sepulcro de Villaespesa* (ARTELAN 2007) que se conserva en la biblioteca de la Sección de Bienes Muebles y Registro del Patrimonio del Gobierno de Navarra-Institución Príncipe de Viana. En ella se describe cómo, para su estudio en el microscopio, las 8 muestras fueron incluidas en pastillas de resina transparente y posteriormente cortadas y pulidas por su sección transversal. Se midieron los espesores de la zona más ancha de los diferentes estratos de cada muestra con una lente micrométrica con el objetivo de 10 X / 0,25. Se estudiaron mediante microscopía óptica con luz incidente y transmitida.



Fig. 4.2. *Sepulcro de Villaespesa*, Zona de toma de muestras en 2006.
© Gobierno de Navarra.

Se tomaron microfotografías de las secciones transversales de las muestras (objetivo MPlan 20 X / 0,40) bajo observación tanto con luz blanca como con luz UV. El informe indica que se realizaron tinciones selectivas y ensayos micro-químicos tanto con luz transmitida como reflejada. Para la identificación de pequeñas fracciones de compuestos orgánicos se empleó la Cromatografía de gases-Espectrometría de masas y para la identificación de los pigmentos y los minerales del sustrato se hicieron análisis con microscopía electrónica de barrido y energía dispersiva de rayos X.



Fig. 4.3. *Sepulcro de Villaespesa, 1418-1422, Catedral de Tudela (Navarra, España).* Estratigrafías y composición de las muestras © Gobierno de Navarra.

Como peculiaridad se describe cómo, sobre el fondo índigo que cubre el arcosolio del sepulcro de Villaespesa se analizó una muestra tomada de unos motivos decorativos con forma de estrella hechos con una técnica afín a la del brocado aplicado (Fig 4.4). En este caso se empleó un relleno que mezclaba cera, carbón vegetal y albayalde. Los motivos se adhirieron a la policromía del arcosolio mediante una mezcla de aceite secante, minio, tierras, albayalde y carbonato de calcio.

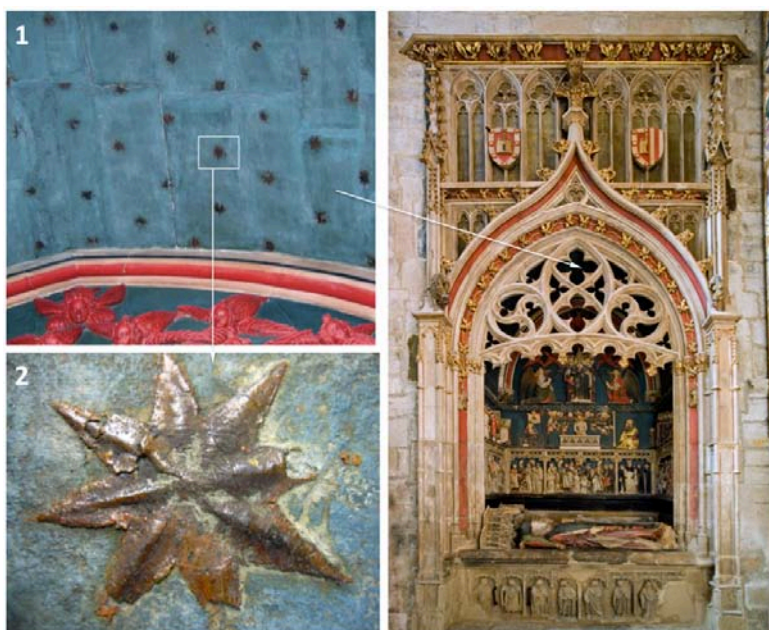


Fig. 4.4 (1, 2). *Sepulcro de Villaespesa*, 1418-1422, Catedral de Tudela (Navarra, España). (1)Bóveda del arcosolio del sepulcro con los motivos aplicados con forma de estrella (2) Detalle del motivo aplicado con forma de estrella. © Gobierno de Navarra.

4.1. Materiales y métodos

4.3.1. Toma de muestras del caso de estudio y preparación de cortes estratigráficos.

a. *Toma de muestras del caso de estudio*³¹.

Para complementar la información analítica existente acerca de los casos de estudio se prepararon y analizaron tres secciones estratigráficas de la policromía del Sepulcro de Villaespesa con un triple objetivo: identificar la

³¹ Se agradece tanto a Bibiano Esparza Tres (Deán de la Catedral de Tudela) como a Alicia Ancho Villanueva y Violeta Romero Barrios (Institución Príncipe de Viana del Gobierno de Navarra), las facilidades ofrecidas para la toma de muestras en el *Sepulcro de Villaespesa*.

agregación de carboxilatos, caracterizar la morfología de los agregados y localizarlos dentro del sistema pictórico.

Las zonas de muestreo (Fig. 4.5) se seleccionaron atendiendo a cuatro criterios: la muestra extraída debería ser representativa del resto de la policromía del sepulcro, comparable a alguna de las muestras analizadas en el informe de 2006, se extraería del borde de alguna laguna de policromía para que el impacto estético fuese limitado y su tamaño no podría rebasar los 4 mm² de superficie. La extracción se documentó gráfica y fotográficamente, se llevó a cabo con un escalpelo y las tres muestras se depositaron en tubos eppendorf.



Fig. 4.5. (1, 2, 3) Zonas de muestreo en el Sepulcro de Villavespa 2015 y sección estratigráfica de cada muestra. © de las secciones estratigráficas Richard C. Wolbers

b. Preparación de las secciones estratigráficas.

b.1 Englobado de la muestra y preparación del corte estratigráfico (Fig. 4.5):

Las muestras se prepararon y analizaron por el profesor Richard C. Wolbers (Universidad de Delaware, EEUU)³². Se montaron en un *medium* para englobar a base de poliéster claro (Extec Corporation no.14675 Lot

³²Richard C. Wolbers, informe inédito, 12 de diciembre de 2016. Se agradece al profesor Richard C. Wolbers la preparación de las tres muestras para su estudio con microscopía tanto óptica como electrónica, su generosidad al realizar los análisis así como por seleccionar la técnica que ha permitido identificar aceite secante y agregados de ácidos grasos y sus sales en los cortes estratigráficos, aportando una interesantísima información para el desarrollo de esta investigación.

1075-179), dejándolas curar completamente. Las muestras ya englobadas se lijaron con discos de lija de óxido de aluminio hasta que su sección transversal quedó a la vista. El pulido final de los cortes estratigráficos se hizo con discos de paño adhesivos de diversa gradación (Micro –Surface Finishing Products; Micro-Mesh; Scientific Instrument Services no.3KMA1).

- Teñido con reactivos (Fig. 4.16):

Antes de visionarlas, las muestras se cubrieron con Shellsol-D, un disolvente alifático desaromatizado (Shell). El examen de las muestras y las micro-fotografías se hizo con un microscopio Nikon Eclipse 80i de campo ancho vertical con luz normal utilizando como fuente una lámpara de mercurio Nikon Excite 120, con polarización cruzada así como con excitación violeta (Nikon BV-2A Cube; EX 400-440, BA 470nm), excitación azul (Nikon B-2A cube; EX 450-490, BA 520nm), y excitación verde (Nikon G-1B cube EX Band pass 545/10, BA 590nm). Para adquirir las imágenes se utilizó el software Act 1 de Nikon, y Adobe Photoshop 8.0 para procesarlas y redimensionarlas. Las imágenes microscópicas se tomaron a alta resolución de píxeles (4116x3072), y se guardaron como ficheros raw. Se crearon copias adicionales de todas las imágenes en formato reducido para usarlas en el texto del informe.

Además, para registrar la auto-florescencia característica de cada muestra bajo luz visible y con el set de los tres filtros de excitación, las muestras se tiñeron con colorantes reactivos fluorescentes para hacer más obvios y aparentes determinados componentes. Para ello se usaron Alexafluor 488 y el éster succinimedil ester (Invitrogen A20000) 2micro g/ml en un buffer pH 9.0 de borato de sodio (fluorescencia chartreuse = marcador positivo para proeinas); Rhodamina B (Sigma Aldrich R6626) 2micro g/ml en etanol (fluorescencia roja-anaranjada = positive para ácidos grasos y aceite secante); y Triphenyltetrazolium chloride ('TTC', Sigma Aldrich T8877) 40 micro g/ml en metanol (marrón oscuro o negro bajo excitación violeta = positivo para azúcares reducidos, carbohidratos).

4.3.2. Elaboración de las probetas

a. *Substratos:*

Para la preparación de todas las probetas se seleccionaron tres categorías de substratos (Tabla 1): control (vidrio inerte de microscopio), litotipos (substratos pétreos) y un substrato orgánico (madera de pino).

Tabla 1. Elaboración y siglado de las probetas.

Película pictórica	Substrato	Sigla
Aceite de linaza (prensado en frío) + Albayalde	Control: Vidrio de microscopio	PbG
	Litotipos: <i>Arenisca del caso de estudio</i>	PbS
	Caliza	PbL
	Caliza magnesiana	PbD
	Magnesita	PbM
	Alabastro	PbA
	Substrato orgánico: Madera de pino	PbP
Aceite de linaza (prensado en frío) + Minio	Control: Vidrio de microscopio	MG
	Litotipos: <i>Arenisca del caso de estudio</i>	MS
	Caliza	ML
	Caliza magnesiana	MD
	Magnesita	MM
	Alabastro	MA
	Substrato orgánico: Madera de pino	MP
Aceite de linaza (prensado en frío) + Cinabrio	Control: Vidrio de microscopio	CG
	Litotipos: <i>Arenisca del caso de estudio</i>	CS
	Caliza	CL
	Caliza magnesiana	CD
	Magnesita	CM
	Alabastro	CA
	Substrato orgánico: Madera de pino	CP

Los litotipos (Tabla 2): Se seleccionaron atendiendo a un doble criterio: o por haber sido empleados por los autores del caso de estudio o por contar en su composición con una determinada proporción de minerales de calcio y magnesio.

Tabla 2. Litotipos usados en las probetas.

Litotipo	Cantera de procedencia	Proveedor
Arenisca	Pitillas (Navarra, Spain)	Cedida por Gobierno de Navarra
Caliza	Villanueva de Huerva (Aragón, Spain)	Localizada en Villanueva de Huerva
Caliza magnesiana	La Puebla de Albortón (Aragón, Spain)	Mármoles Rubio S.L.
Magnesita	Eugi (Navarra, Spain)	Manesitas de Navarra S.A
Alabastro	Fuentes de Jiloca (Aragón, Spain)	Olnasa S.A.

En atención al primer criterio, se prepararon dos series de probetas con dos de las rocas que habían sido empleadas por los autores del caso de

estudio para labrar y policromar conjuntos escultóricos en el siglo XV. Más concretamente, la piedra arenisca de Pitillas que emplearon en el *Sepulcro de Villaespesa* (Aguado-Guardiola et al 2014) y la piedra caliza de Villanueva de Huerva que utilizaron para labrar el retablo jubè de la Capilla de los Corporales de Daroca y la desaparecida Capilla de San Agustín de la Seo de Zaragoza.

En el transcurso de la investigación, se localizaron sus canteras de procedencia (en las figuras 4.6-1 y 4.7-1 se observan los afloramientos de ambas rocas), se consiguieron bloques de ambos litotipos, se prepararon láminas delgadas para hacer ambos estudios petrográficos (que consintieron conocer su macroporosidad y composición) y se cortaron los bloques de las canteras en fragmentos estandarizados para disponer de probetas para el experimental de la tesis (Figs. 4.6, 4.7 y 4.8)

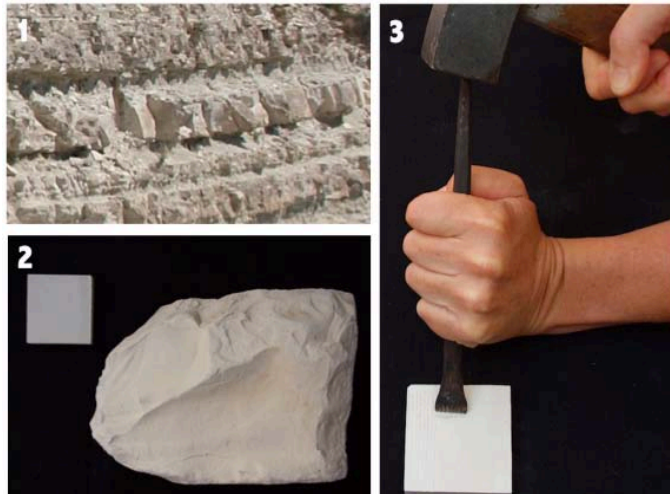


Fig. 4.6 (1, 2 y 3). Localización de la caliza de Villanueva de Huerva (Zaragoza); corte y labra de las probetas. (1.) Afloramiento de estratos en las inmediaciones de Villanueva de Huerva (2.) Fragmento de caliza de Villanueva y probeta de 6x6x1 cm cortada para el experimental de la tesis. (3.) Texturizado de la superficie de la probeta gradina.

La identificación del litotipo empleado para labrar *la Capilla de los Corporales* de Daroca (Fig. 4.6) fue posible, tal y como se ha descrito en el capítulo anterior, gracias a documentos del siglo XV conservados en el archivo de la Seo de Zaragoza en los que se detallaba la ubicación de las canteras a las que se desplazaban los escultores y el maestro de obras para ir a extraer piedra mientras estaban dando forma a la Capilla de los Corporales de Daroca (Ibáñez y Criado 2007; Aguado-Guardiola et al 2012; Aguado-Guardiola et al 2014). Siguiendo las informaciones recogidas en el Mapa

Geológico de España (MGE 411/27-16, 32) en el transcurso de esta tesis doctoral se consiguieron localizar estratos de esta roca que, con ocasión de unas obras de mejora en la red vial, habían aflorado en las inmediaciones de Villanueva de Huerva (Fig. 4.6-1). Se extrajeron varios bloques con los que se cortaron³³ 30 especímenes de 6cm x 6cm x 1cm (Fig. 4.8). Todos ellos se sometieron a 10 lavados (inmersión durante 20 horas) con agua destilada a 20°C. Entre cada lavado, los especímenes se dejaban secar, a 20°C, durante 68 horas.



Fig. 4.7 (1, 2, 3, 4 y 5). Extracción y labra de la arenisca de Pitillas. (1.) Extracción de roca en cantera en los años 30 del siglo XX³⁴. (2.) Paramentos de mampostería en la iglesia parroquial de Pitillas (Navarra). (3.) Afloramiento de estratos de arenisca en las antiguas canteras de Pitillas. (4.) Fragmento de roca y probeta de 6x6x1 cm cortada y preparada para el experimental de la tesis. (5.) Texturizado de la superficie de la probeta de roca de Pitillas con una gradina.

³³Se agradece a Olnasa S.A el corte de la piedra en sus instalaciones de Uncastillo (Zaragoza).

³⁴ Imagen disponible en <https://www.verpueblos.com/navarra/navarra/pitillas/foto/428442/> (consulta 21/2/2017)

En paralelo, se localizó un informe analítico³⁵ de la portada y el claustro de la iglesia de Santa María de Olite (Navarra) identificaba las antiguas canteras de la localidad navarra de Pitillas (La figura 4.7-1 ilustra el afloramiento de esta roca en el entorno de Pitillas), pertenecientes a la formación geológica de la Depresión del Ebro, como el lugar de procedencia de las rocas en las que se labraron la mayor parte de la escultura monumental pétreo de la corte de Olite durante los siglos XIV y XV (Artelan 2008; Petra 2008)³⁶.

Es importante señalar que las canteras de Pitillas están actualmente agotadas y abandonadas. Pese a ello, se siguen comercializando rocas areniscas bajo la denominación ‘Pitillas’ que no proceden de las antiguas canteras de aquel lugar sino de las de la localidades aragonesas de Uncastillo y Murillo de Gállego. Estas rocas presentan un tono más amarillento y un porcentaje de magnesio bastante superior al de la genuina piedra de Pitillas.

Para la elaboración de las probetas de esta tesis doctoral se pudo contar con un bloque de roca arenisca³⁷ procedente de las antiguas canteras de Pitillas que se conservaba en el taller de cantería instalado en los años 30 del siglo pasado por el Gobierno de Navarra en el Castillo de Olite. El bloque se cortó³⁸ para extraer de su interior 30 especímenes de 6cm x 6cm x 1cm (Fig. 4.8). Todos ellos se sometieron a 10 lavados (inmersión durante 20 horas) con agua destilada a 20°C. Entre cada lavado, los especímenes se dejaban secar, a 20°C, durante 68 horas. Tal y como se ha adelantado, el segundo criterio de selección de los litotipos seleccionados para valorar la influencia de su composición en el comportamiento de las películas pictóricas fue la mayor o menor presencia de magnesio en dichos agregados minerales.

Las ya citadas arenisca de Pitillas y caliza de Villanueva de Huerva estaban cementadas con cemento carbonático constituido mayoritariamente

³⁵ Analítica elaborada por el Laboratorio Artelab s.r.l. e incluida en *el Estudio, diagnosis y propuesta de intervención de la portada y atrio de la iglesia de Santa María de Olite (Navarra)* realizado por la empresa Petra en 2008

³⁶ Se agradece a Alicia Ancho y Violeta Romero las facilidades ofrecidas para la consulta de los informes inéditos conservados en la Biblioteca de la Sección de Bienes Muebles y Registro del Patrimonio del Gobierno de Navarra - Institución Príncipe de Viana.

³⁷ Se agradece a Alicia Ancho Villanueva la rápida gestión para localizar el bloque de Pitillas y el corte de los especímenes; se le agradece así mismo su generosidad y la confianza depositada al poner dicho material al servicio de esta investigación.

³⁸Se agradece a Valeriano Jaurrieta el corte de la piedra en las instalaciones de su taller de cantería en Olite (Navarra).

por calcita y con muy escasa presencia de magnesio (inferior al 3%). Para completar la serie se prepararon probetas con caliza de Albortón (caliza magnesiánica con un 5% de magnesio) y con magnesita con un contenido superior al 80% de carbonato de magnesio.³⁹



Fig. 4.8. Probetas de piedra arenisca y caliza preparadas para ser policromadas con las diversas películas pictóricas al óleo.

Por último, se incluyó entre los litotipos para las probetas el alabastro blanco de la cantera de Fuentes del Jiloca (proporcionado por la empresa Olnasa de Uncastillo, Zaragoza) para valorar la trascendencia de la presencia del calcio en forma de sulfato en vez de carbonato (Fig. 4.9).

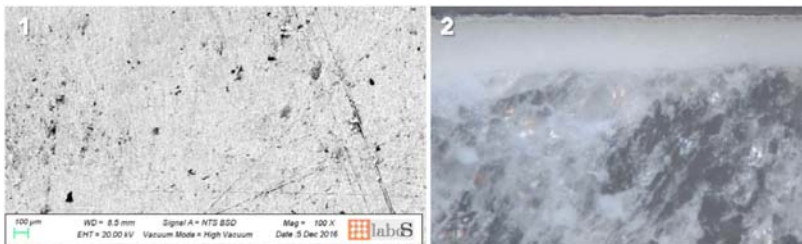


Fig. 4.9 (1 y 2). Dos imágenes de las probetas de alabastro. (1) Imagen BSD SEM en alto vacío, 100X del sustrato de una probeta de alabastro con una película pictórica de albayalde y aceite de linaza⁴⁰; (2) estratigrafía de la probeta de la película de albayalde sobre alabastro

³⁹ Se agradece al Dr. Gisbert (Universidad de Zaragoza) el que me informara de la existencia de esta explotación minera en Navarra, a Magnesitas Navarra la aportación del material que se investiga en esta tesis y a Sara Mohamed Sánchez-Pastor su contribución a la preparación y discusión de los primeros resultados de estas probetas en el transcurso de su Trabajo *Cambios en las propiedades de las películas pictóricas al óleo aplicadas sobre litotipos con diversa proporción de magnesio en su composición* que -bajo la tutoría y dirección de la autora de esta tesis doctoral- defendió el 24 de junio de 2015 en la Escuela Superior de Conservación y Restauración de Bienes Culturales de Aragón.

⁴⁰ Se agradece a los doctores Oscar Chiantore, Paola Croveri y Tommaso Poli el que pusieran a disposición de esta investigación los equipamientos del CCR Venaria así como su ayuda tanto en la adquisición de esta imagen como en su discusión.

Para la elaboración del substrato control se utilizaron portaobjetos de vidrio de microscopio de 76x26 mm (Labbox) como substrato neutro sobre el que hacer envejecer las distintas películas pictóricas (Fig. 4.10-1). De este modo se podía tener una referencia de los cambios en la composición y propiedades de las mismas, en ausencia de otros agregados minerales.

Para poder establecer estudios comparativos del envejecimiento de la misma película en contacto con un substrato orgánico el material seleccionado fue la madera de pino⁴¹. Se emplearon tablillas (Fig. 4.10-2) con corte radial, para que contuviesen tanto madera de albura (más porosa) como de duramen (menos porosa).

b. Películas pictóricas:

Los dos aceites de lino puros⁴² (Tabla 3) empleados para la elaboración de las probetas (aceite de linaza prensado en frío y aceite de linaza espesado al sol) poseen idéntica composición y tipo de prensado (en frío). La diferencia entre ambos radica en que el STLO (aceite de linaza espesado al sol) se dejó espesar tras su prensado con tratamientos reticulantes pero sin aditivos. Se pintaron series de probetas con ambos. Las mezclas pictóricas se formularon tanto sin aglutinar pigmentos como amasando con varios tipos de pigmento (Tabla 4) a una Concentración Volumen Pigmento (CPV) que reportase a las películas unas propiedades macroscópicas afines a las de la policromía del caso de estudio (Tabla 5).

Tabla 3. Aglutinantes de las probetas.

Nombre	Proveedor n° de referencia
Aceite de linaza espesado al sol (STLO)	Kremer Pigments K73011
Aceite de linaza prensado en frío (CPLO)	Kremer Pigments K73020

Para ello fue determinante el tiempo que se le había dedicado a la observación crítica y la documentación de las películas pictóricas del caso de estudio, de sus propiedades macroscópicas, los matices, calidades, texturas de sus superficies así como de sus estratigrafías durante la fase de intervención de conservación y restauración del caso de estudio en el año 2007.

⁴¹ Se agradece a Mauro Botto la selección de la madera (con más de 100 años de antigüedad) y su corte en las instalaciones del taller de ebanistería Bottocento Restauraciones (Zaragoza)

⁴² Sin adición de carboxilatos de zinc. El espectro FTIR del aceite no presentaban picos ni hombros en la región 1405-1742 cm⁻¹. Los análisis con XRF y SEM EDX probaron la ausencia de zinc.

Tabla 4. Pigmentos de las probetas.

Nombre	pH (20°C)	Densidad g/cm ³ (20°C)	Proveedor n° referencia
Albayalde (Carbonato de plomo)	9.26	6.4	Kremer Pigments K4600
Minio (Óxido de plomo)	9.5 - 10	9.1	Kremer Pigments K42500
Cinabrio natural	No disponible	8.1	Kremer Pigments K10610

Para que las películas fuesen afines a las policromías del caso de estudio debían ser opacas, cubrientes (no traslucían ni aun cuando la piedra era oscura), espesas (100 µm), densas, brillantes y de textura lisa (en el caso de estudio la pincelada resultaba imperceptible a excepción de algunas carnaciones en las que la materia pictórica se aplicó más empastada).

La granulometría de los pigmentos empleados en la elaboración de las probetas era muy reducida por lo que el amasado de los mismos con el aceite secante resultó muy sencillo. Para que la brocha con la que se pintaba cada probeta no contuviese residuos, la mezcla pictórica se preparó en un solo beacker y posteriormente se distribuyó en distintos contenedores (uno para cada probeta); se empleó una brocha distinta para pintar cada probeta.

c. Preparación de las probetas:

Tal y como se ha adelantado, la tecnología artística con la que se hicieron las probetas buscó reproducir las propiedades y las texturas de la policromía del caso de estudio. Para ello se estudiaron en profundidad las estratigrafías y el comportamiento de los distintos materiales durante las pruebas previas de corte y el pintado de las probetas. Los estratigrafías del caso de estudio habían demostrado que la roca arenisca había absorbido aceite y plomo en profundidad, y que el espesor de la película pictórica era de 1-2 mm (Fig. 4.3).

La atenta observación de las superficies doradas del *Sepulcro de Villaespesa* permitían localizar gotas secas de esta mezcla en algunas que debido a la acción la gravedad habían escurrido pero sin llegar a caer. Todo parecía indicar que la piedra del *Sepulcro de Villaespesa* se había pintado con una mezcla de aceite y albayalde (composición del estrato en contacto con el soporte, Figs. 4.3 y 4.16-1) rica en aglutinante, aplicada mediante aquellas herramientas que retienen mayor cantidad de una materia pictórica densa y que permiten aplicarla de manera controlada y bastante uniforme: brochas y pinceles de cerda gruesa y larga. Las películas pictóricas se pintaron con un pincel de cerda de cerdo aclarado 5 veces con agua destilada.

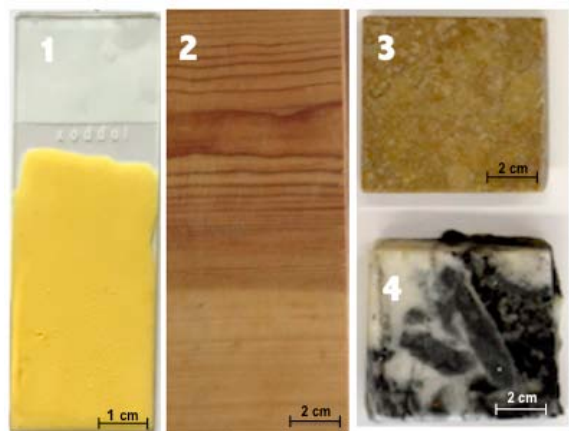


Fig 4.10 (1, 2, 3). Imagen de algunos de los sustratos empleados: (1) Soporte control: portaobjetos de vidrio; (2) madera de pino; (3) Caliza magnesiánica de Albortón; (4) Magnesita.

Se optó por el empleo de pinceles en lugar de los aplicadores de pintura normalizados para optimizar el contacto y la penetración de la materia pictórica a través de la superficie del sustrato. Mediante el trabajo con el pincel sobre la superficie de la piedra. El objetivo era asegurarse de que el aceite y los pigmentos de la mezcla estaban entrando en contacto a través de la superficie y de los poros con todos los agregados minerales presentes en el sustrato, allá donde los hubiera. Al comenzar a aplicar la materia pictórica sobre el soporte, aquellos más porosos absorbían el aceite rápidamente. En esos casos, se seguía aplicando mezcla pictórica hasta que los poros se saturaban y el fenómeno de la absorción se mitigaba lo suficiente como para permitir generar un estrato húmedo de $\pm 1,5$ mm de espesor.

Tabla 5. Formulación películas pictóricas

Film	Pigmento peso (g)	Aceite peso (g)	Concentración Volumen Pigmento (%)	Concentración Volumen Aceite (%)
STOL*				
Sin pigmento	0	0	0	0
CPLO **				
Sin pigmento	0	0	0	0
Albayalde en STOL*	140	40	33,71	66,29
Albayalde en CPLO**	50	50	12,69	87,31
Minio en STOL*	80	40,3	16,87	83,13
Minio en CPLO**	50	50	9,27	90,73
Cinabrio en STOL*	10	8,18	12,31	87,69
Cinabrio en CPLO**	50	50	10,30	89,70

a. Envejecimiento (natural).

Las probetas se sometieron a envejecimiento natural (Fig. 4.11) durante un periodo de cuatro años con humedad relativa y temperatura ambiente ($25^{\circ}\text{C} \pm 7^{\circ}\text{C}$, $50\% \text{RH} \pm 10\%$). A los siete días de haber sido pintadas, todas las probetas que contenían pigmentos de plomo (albayaalde y minio) estaban secas al tacto. Las probetas de cinabrio tardaron un mes en secar al tacto. Las películas pictóricas que contenían pigmentos de plomo (albayaalde y minio) al secar sobre substratos con magnesio (caliza magnesiana y magnesita) generaron arrugas (Fig.4.11)

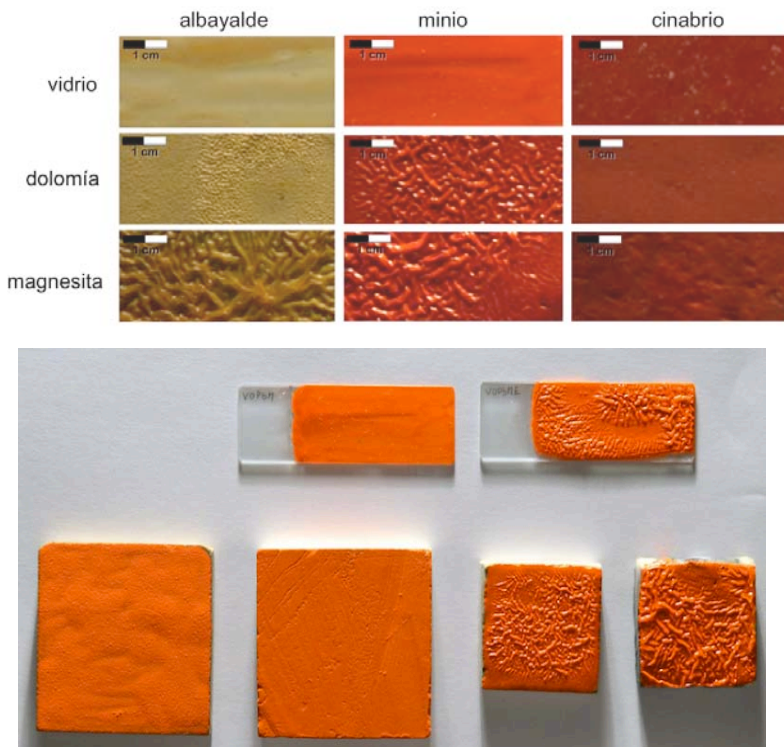


Fig. 4.11. En la imagen superior, morfología de la superficie de las probetas de albayaalde, minio y cinabrio sobre tres soportes con contenido variable en carbonato de magnesio: vidrio de microscopio (0% Mg), caliza magnesiana (5% Mg) y magnesita (> 80% Mg). Debajo, imagen general de las probetas de minio. © José Coarasa Barbey.

4.3.3. Preparación de secciones estratigráficas de muestras de las probetas

a. Extracción de muestra:

En las probetas con substratos duros (vidrio de microscopio y rocas), las muestras de 5x5x5 mm se cortaron con un disco de corte de diamante (EZ

speedClic) acoplado a un mini taladro (Dremel). En las probetas con sustrato de madera de pino, las muestras se cortaron con un bisturí.

b. Englobado de la muestra y preparación del corte estratigráfico:

Todas las muestras se englobaron con en una resina bicomponente Tecnovich 4004 (Kulzer) a base de metilmetacrilato, transparente y se las dejó curar completamente en frío. Una vez englobadas, las muestras se lijaron en seco, hasta que su sección transversal quedó a la vista, con una pulidora 10 polisher (Impitech) utilizando discos de 30 cm de carburo de silicio (Struers) con tamaño de grano de creciente (800, 1000, 1200, 2000, 4000). El pulido final de las secciones estratigráficas se hizo con discos de lanilla sintética corta y paño de satén teje acetato (Struers).

4.3.4. Preparación de los geles de agarosa para la medición del pH y la conductividad

Siguiendo el protocolo diseñado por Richard Wolbers (Wolbers 2014), para medir el pH y la conductividad de las superficies de las probetas y el caso de estudio, se prepararon cilindros de 2mm de altura y 4mm. de diámetro de hidrogel de agarosa al 4%.

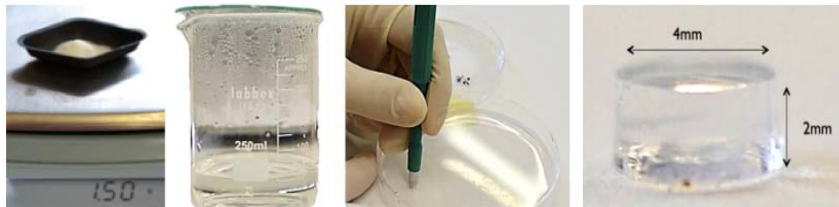


Fig 4.12. Preparación del gel de agarosa, moldeado en placa petri y extracción de los cilindros con un punch dérmico. © Gobierno de Aragón.

Los geles se prepararon a partir de las indicaciones técnicas que aportan los productores de agarosa y que hacen constar en el apartado “Instrucciones de fabricación de los geles” de las fichas técnicas del producto⁴³ (Fig. 4.12):

- Limpieza exhaustiva del instrumental y aclarado con agua desionizada para no aportar iones al gel de agarosa.
- Mezclar 4 g. de agarosa Biomax®⁴⁴ (Hispanagar) con 96 ml. de agua desionizada.

⁴³ <http://www.lonza.com/search-results.aspx?text=sea+kem>

- Se colocó la solución en un microondas a potencia alta hasta que entró en ebullición (tapando el recipiente para reducir la evaporación del agua dejando un pequeño orificio para la ventilación).
- Se retiró la solución del microondas dejándola reposar hasta que gelificó.
- Se incorporó agua hasta alcanzar el peso inicial de la mezcla.
- Se volvió a calentar en el microondas a potencia elevada hasta que la solución hirvió de nuevo.
- Se dejó enfriar nuevamente hasta 50°C, todavía por encima del punto de gelificación (36°C), se vertió sobre placas petri de 10 cm de diámetro hasta una altura de 2mm y se dejó gelificar tapada.

Una vez frío y formado el gel, se cubrió con agua desionizada hasta el momento en el que se diese forma a los cilindros con un *punch* o ‘perforador’ dérmico de titanio de 4 mm. de diámetro (Fig. 4.12).

Los geles de agarosa tienen una concentración iónica circa 10 μ S/cm. Dada su hipotonicidad, tras permanecer durante dos minutos en contacto con un substrato, el agua contenida en el cilindro adquiere la isotonicidad con respecto al mismo y su mismo pH. Por ello, si se mide el pH y la conductividad de uno de estos cilindros tras haber estado en contacto con una superficie, dichos valores de pH y conductividad podrían considerarse valores relativos e indirectos en relación a los valores del pH y la conductividad de dicha superficie⁴⁵. No se trata, por lo tanto, de valores absolutos dado que los sistemas normalizados para medir el pH y la conductividad de materiales poliméricos son incompatibles con la exigencia de no destruir el material artístico.

4.2. Instrumental

El análisis de la estructura de los cortes estratigráficos de las muestras del caso de estudio y las probetas así como la composición y propiedades de los litotipos, y subproductos presentes en ambos, se llevó a cabo combinando UV-LM (UV-Microscopía óptica), microscopía óptica de fluorescencia, ATR-FTIR y μ FTIR (ATR–espectroscopía y micro-espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier, XRF (Fluorescencia de rayos X) y SEM/EDX (microscopía electrónica de barrido-Energía dispersiva de rayos X). También se hicieron análisis de la superficie y de cortes estratigráficos del caso de estudio así como

⁴⁴ Se agradece a Hispanagar (Burgos) la aportación de este material para el desarrollo de la investigación.

⁴⁵ <https://www.youtube.com/watch?v=bOqZEE7Kb8Y>.cita (Getty Conservation Institute)

de algunas de las probetas utilizando un espectrómetro portátil. Finalmente, siguiendo la metodología desarrollada por Wolbers (Wolbers 2014), se tomaron medidas del pH y la conductividad en el caso de estudio, en las muestras representativas y en todas las probetas.

4.3.1. Microscopía óptica: petrográfica y polarizada; con luz normal y UV; microscopía de fluorescencia.

- a.** *Lupa estereoscópica:* para la observación tanto de la superficie de las películas pictóricas y los cortes estratigráficos como para la extracción de muestras se utilizó una lupa estereoscópica Olympus SZ61.
- b.** *Microscopio petrográfico universal con luz polarizada:* para el estudio de las láminas delgadas de los litotipos se usó un microscopio petrográfico con luz polarizada.
- c.** *Microscopía con luz normal y UV:* se utilizó un microscopio invertido de luz reflejada *Axiovert 25CA* (Olympus) para la observación de las estratigrafías y el estudio en profundidad de la morfología de los estratos e interfaces así como la respuesta a la radiación UV de las secciones estratigráficas y la presencia de agregados con morfología similar a la de los carboxilatos metálicos. Las imágenes se capturaron con una cámara fotográfica da marca Nikon, modelo D5100, objetivo Nikon Micro Nikkor 85 mm 1:3,5 ED con una extensión Tube Kenko 36 mm. Las microfotografías se guardaron en formato raw y con copia en formato JPEG.
- d.** *Microscopía de fluorescencia spots test con excitación (caso de estudio):* se llevaron a cabo análisis y micro-fotografías de las secciones estratigráficas del caso de estudio mediante un microscopio Nikon Eclipse 80i (*wide field upright stage*) bajo luz normal, usando como fuente una lámpara Nikon Excite 120. Mercury con polarización cruzada así como excitación violeta (Nikon BV-2A Cube; EX 400-440, BA 470nm), excitación azul (Nikon B-2A cube; EX 450-490, BA 520nm), y excitación verde (Nikon G-1B cube EX Band pass 545/10, BA 590nm)⁴⁶. Además de recoger la autofluorescencia característica de la muestra bajo iluminación normal así como excitándola con los tres filtros del set, la muestra fue teñida con colorante reactivo para hacer más específicos los específicos componentes más obvios en los estratos: la rodamina B (Sigma Aldrich R6626) 2micro

⁴⁶ Se agradece al Profesor Richard C. Wolbers tanto la selección de esta técnica analítica destinada a identificar la acumulación de aceite secante en el sistema pictórico como su generosidad al llevar a cabo la analítica de las muestras que consintieron obtener una relevante información para el desarrollo de la investigación.

g/ml en etanol daba una fluorescencia rojo-anaranjada indicativa de la presencia de aceites secantes⁴⁷.

4.3.2. Espectroscopía infrarroja por Transformada de Fourier (microFTIR and ATR-FTIR)⁴⁸.

- a.** *Lumos Bruker*⁴⁹: El film de la probeta PbS (albayalde sobre arenisca) fue analizado en modo ATR con un microscopio autónomo e independiente en el que se ha integrado un espectrómetro LUMOS (Bruker) (Fig. 4.13).

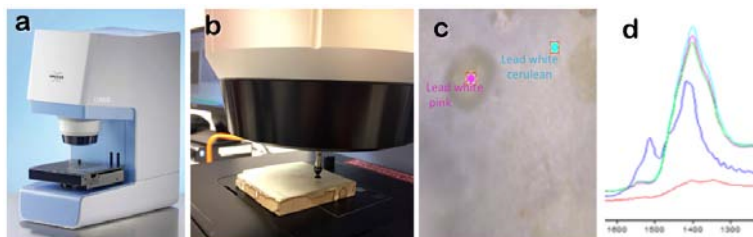


Fig. 4.13 (a, b, c, d). Análisis de la probeta PsS (película de albayalde sobre arenisca) con el microscopio LUMOS (Bruker) en modo ATR. (a.) imagen general del microscopio. (b) el cristal del ATR penetra en la película pictórica. (c.) captura de la imagen de la superficie de la probeta con los puntos de los que se van a generar espectros. (d.) Comparación de los espectros que se hicieron de diversos puntos de la superficie, en la zona en la que aparece la banda de los carboxilatos (1600-1500 cm^{-1})

El LUMOS posee un cristal-ATR motorizado que cambia de transmisión a reflexión sin necesidad de ser manipulado. Mide en un rango de 4000 y 600 cm^{-1} . El interferómetro del LUMOS es un RockSolid™, permanente alineado. Para la adquisición de espectros se empleó el software OPUS™ y para procesarlos Nicolet OMNIC™ 7.3.

- b.** *Banco Bruker Vertex70 e Hyperion 3000*⁵⁰: Para el análisis de muestras extraídas de los films de todas las probetas se empleó un espectrómetro FTIR Bruker Vertex 70 equipado con un detector MCT (Infrared

⁴⁷ Richard C. Wolbers, informe analítico, 12 de diciembre de 2016.

⁴⁸ Se agradece a los doctores Oscar Chiantore, Anna Piccirillo y Tommaso Poli el que pusieran a disposición de esta investigación los equipamientos del CCR Venaria así como su ayuda tanto en la adquisición de los datos como en su discusión.

⁴⁹ Scuola di Spettroscopia Infrarossa e RAMAN. L'applicazione nei Beni Culturali (V Edición) organizada por la Fondazione Centro per la Conservazione ed il Restauro dei Beni Culturali "La Venaria Reale" y BRUKER entre el 7 y el 11 de Noviembre de 2016 en el CCR La Venaria Reale (Turín, Italia). Se agradece a la Dra. Piccirillo su invitación a asistir a la Scuola y la posibilidad de realizar el análisis de la superficie de la probeta PbS con el microscopio LUMOS (Bruker).

⁵⁰ Se agradece a los doctores Oscar Chiantore, Anna Piccirillo y Tommaso Poli el que pusieran a disposición de esta investigación los equipamientos del CCR Venaria así como su ayuda tanto en la adquisición de los datos como en su discusión.

Associates Inc.), trabajando en un rango espectral comprendido entre 4000 y 600 cm^{-1} con una resolución espectral media de 4 cm^{-1} .

Al espectrómetro estaba acoplado un microscopio Bruker Hyperion 3000 trabajando en transmisión con una celda de yunque de diamante para compresión de las micromuestras (High Pressure Diamond Optics, Inc.). Para la adquisición de espectros se empleó el software OPUSTM 7.2 y para procesarlos el Nicolet OMNICTM 7.3.

4.3.3. Microscopía de barrido electrónico-Energía dispersiva de rayos X y espectroscopía con microanálisis. (SEM-EDS and SEM-EDS).

a. *Muestra del Sepulcro de Villaespesa*⁵¹:

Se hizo un estudio elemental de una de las secciones estratigráficas con un Microscopio electrónico Zeiss EVO MA15 SEM SDD: Bruker xFlash 6130. El potencial se ajustó a 20KV. Se capturaron imágenes de electrones retrodispersados en alto vacío y mapas de varios elementos a 116x. Los ficheros se guardaron en formato JPEG.

b. *Probetas: litotipos*⁵²

Las muestras se analizaron acoplando microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido (JEOL JSM-IT300LV). Se utilizó un espectrómetro de energía dispersiva de rayos X (EDS) equipado con SDD (un *silicon drift detector* de Oxford Instruments) para determinar la composición química de los minerales mas diferenciados. Se adquirieron como estándares óxidos naturales y silicatos (Astimex Scientific Limited). La tensión de aceleración se ajustó a 15 kV y el tiempo continuo fue 60 s. Se utilizó un programa de reducción de datos ZAF. Los ficheros de las imágenes se guardaron en formato JPEG.

c. *Probetas: películas pictóricas y secciones estratigráficas*⁵³

El corte estratigráfico y la superficie del film de algunas de las probetas se analizó con un microscopio electrónico de barrido Zeiss EVO60 con un EDX Detector Quantax 200 (Bruker). Se capturaron imágenes de todas las muestras analizadas en presión variable y alto vacío. Se hicieron

⁵¹ Se agradece al Profesor Richard C. Wolbers (Delaware University) la preparación y el análisis de una de las muestras del *Sepulcro de Villaespesa* para su estudio con microscopía electrónica. Richard C. Wolbers, analytical report, December 12th, 2017

⁵² Se agradece al Dr. Alessandro Borghi y a Francesca Gambino el poner a disposición de esta tesis doctoral los análisis SEM-EDS realizados en la Facultad de Ciencias de la Tierra de la Universidad de Turín (Italia) así como su ayuda en la discusión de los resultados.

⁵³ Se agradece a los doctores Oscar Chiantore, Paola Croveri y Tommaso Poli el que pusieron a disposición de esta investigación los equipamientos del CCR Venaria así como su ayuda tanto en la adquisición de los datos como en su discusión.

análisis de la composición y mapas de elementos a diversa potencia y distintos aumentos.

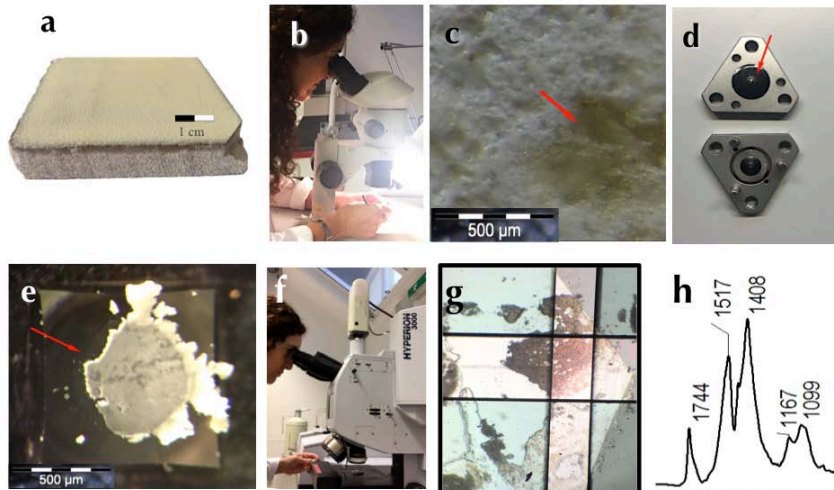


Fig. 4.14 (a, b, c, d, e, f, g, h). Toma de muestra microscópica en la probeta PbS Película de albayalde sobre arenisca y análisis con el microscopio Hyperion (Bruker) acoplado a espectrómetro de infrarrojos Vertex 70 (Bruker). (a) probeta PbS. (b. y c.) Toma de muestra bajo lupa estereoscópica de una sustancia gelatinosa y transparente que se había formado en la superficie del film. (se indica con la flecha roja). (d. y e.) La muestra se coloca sobre el plano del diamante de la celda de yunque. Al cerrarla, la muestra queda aplastada (se indica con la flecha roja). (f. y g.) Contemplación de la muestra a través del microscopio, trabajando en transmisión. La muestra presenta una transparencia diferencial zonal. (h.) El espectro capturado con el software OPUS y procesado con Nicolet OMNIC para recoger la banda a 1517 cm^{-1} (indicativa de la presencia de carboxilatos) en la sustancia transparente que se ha formado en la superficie pictórica de la probeta PbS.

4.3.4. Fluorescencia de rayos X (XRF): caso de estudio

Para la identificación de los elementos de mayor peso molecular presentes en la policromía del caso de estudio se utilizó un analizador portátil de fluorescencia de rayos X *Olympus handheld Delta Professional analyzer* con un tubo de 40kV y un DDS (Silicon Drift Detector) para hacer análisis elemental de los presentes en las policromías y el litotipo del caso de estudio así como de los materiales presentes en su entorno⁵⁴.

⁵⁴ Se agradece tanto a Bibiano Esparza Tres (Deán de la Catedral de Tudela) como a Alicia Ancho Villanueva y Violeta Romero Barrios (Institución Príncipe de Viana del Gobierno de Navarra), su apoyo a esta investigación a través de la inclusión de las analíticas del *Sepulcro de Villaespesa* y las probetas de arenisca en la *Jornada análisis XRF portátil. Príncipe de Viana-Olympus* que tuvo lugar el 13 de noviembre de 2014 en la catedral y el claustro de Tudela.

4.3.5. Medición de pH y conductividad⁵⁵

Para la selección del pHmetro y el conductímetro se partió de la propuesta de Richard Wolbers (Wolbers 2014): los equipos de la gama LAQUAtwin de HORIBA no solo ofrecen una considerable facilidad de manejo y total portabilidad para hacer mediciones de pH y conductividad de superficies sino que además permiten reducir a 4 mm la superficie de policromía en contacto con agua durante la medición. Además, el que estén dotados de sensores planos capaces de medir la superficie de un hidrogel por contacto supone una optimización considerable frente a los métodos que consienten tomar este tipo de medidas empleando una gota con un volumen fijo de agua desionizada libre (sin estar contenida en un gel).

Poner agua desionizada en contacto con una película al óleo (especialmente si está envejecido) supone un riesgo, de una parte por la tendencia de estos materiales a hidrolizarse e ionizarse incrementando con el tiempo su sensibilidad al agua; de otra parte porque la película pictórica envejecida, (en cuanto membrana semipermeable) es sometida a la presión osmótica causada por la difusión de agua desionizada hacia estrato pictórico.

El sistema de la gota de agua libre para medir el pH y la conductividad de las superficies pictóricas tuvo que optimizarse porque las superficies pintadas con dispersiones acrílicas no consentían la aplicación de una gota de agua destilada sin hincharse. Para llevar el agua a las superficies sensibles, Richard Wolbers propuso en 1983¹¹ la posibilidad de retener el agua por capilaridad en el interior de un gel poroso preparado con agua desionizada y un polisacárido no iónico y neutro: la agarosa.

En el presente estudio, 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 conductímetro con sensor plano modelo Cond twin B-712® (HORIBA) para medir su conductividad. A continuación, se obtenía en valor del pH de ese mismo cilindro con un pHmetro Horiba Laquatwin®. Las medidas obtenidas son valores relativos del pH y la conductividad de la superficie sobre la que se apoyó el gel de agarosa (Wolbers 2014). Se considera que tras permanecer en contacto nos orientan acerca del pH y la conductividad que adquiere la

⁵⁵ Se agradece tanto a Bibiano Esparza Tres (Deán de la Catedral de Tudela) como a Alicia Ancho Villanueva y Violeta Romero Barrios (Institución Príncipe de Viana del Gobierno de Navarra), las facilidades ofrecidas para la medición del pH y la conductividad de las superficies del Sepulcro de Villaespesa.

superficie del film al rodar sobre ella un hisopo de algodón durante dicho intervalo de tiempo (Fig. 4.15).

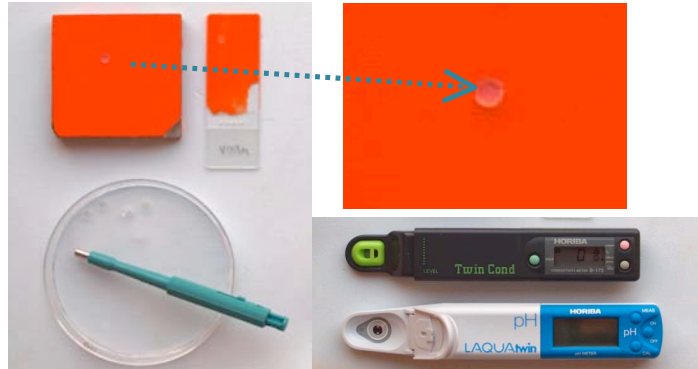


Fig. 4.15. Medición de pH y conductividad en las probetas de minio sobre arenisca y sobre vidrio

4.3. Resultados

4.3.1. Microscopía óptica:

a. Caso de estudio: Fluorescencia con luz normal, UV y Microscopía de fluorescencia

Se tomaron microfotografías de las secciones estratigráficas de las muestras del *Sepulcro de Villaespesa* con excitación violeta (Fig 4.16., 1-3) y de las mismas muestras teñidas con Rodamina B en etanol bajo excitación verde.

La fluorescencia roja permitía detectar aceite secante (Wolbers y Landrey, 1987, Wolbers 2000; Wolbers et al 2012) como aglutinante de los estratos pictóricos pero también ponía de manifiesto que había penetrado en el sustrato; la fluorescencia anaranjada permite identificar acumulaciones de rodamina (base con pH 10) así como ácidos grasos de cadena larga (C16-18) que se forman por la hidrólisis de los triglicéridos del aceite secante (Oluesan *et al.* 2009; Hussain *et al.* 2011) o quizás sales orgánicas que se hayan formado durante el envejecimiento del aceite al reaccionar sus ácidos grasos con los iones de determinados pigmentos o minerales del sustrato, en ambiente básico (Fig. 4.16) o con la rodamina B, también básica (pH 10).

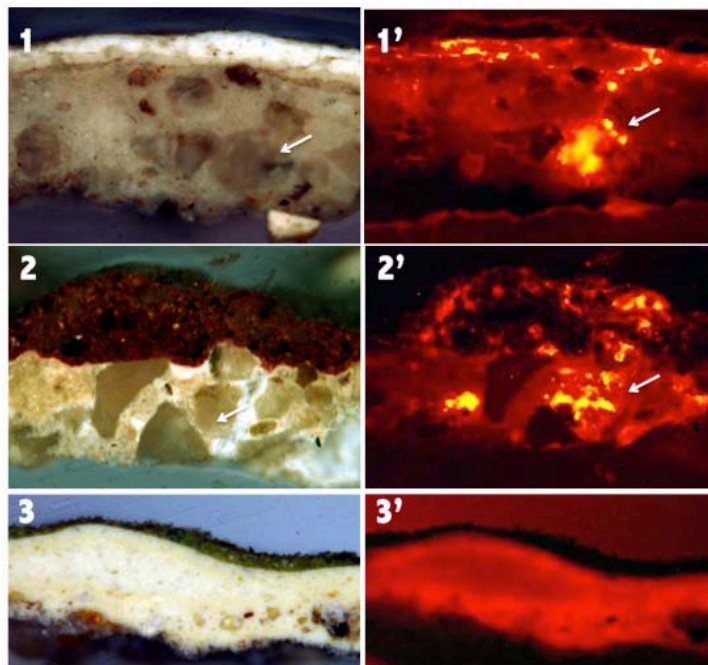


Fig. 4.16 (1, 1', 2, 2', 3, 3'). Estratigrafías de las muestras del Sepulchro de Villaespesa. A la derecha, bajo excitación violeta (Nikon B-2A cube; EX 450-490, BA 520nm). A la derecha, las mismas muestras teñidas con Rodamina B en etanol bajo excitación verde (Nikon G-1B cube EX Band pass 545/10, BA 590nm). La fluorescencia roja = positivo para aceite secante; fluorescencia anaranjada= positivo para producto de la hidrólisis de los triglicéridos). (1, 1', 2, 1') se indica con una flecha la zona en la que la fluorescencia de la Rodamina B bajo excitación verde evidencia acumulación de sales de ácidos grasos © Richard C. Wolbers

b. Probetas:

- i. Microscopio petrográfico polarizado⁵⁶ para el estudio de las láminas delgadas de litotipos empleados en conjuntos escultóricos policromados del siglo XV:

- Arenisca de Pitillas.

La microscopía óptica con microscopio polarizado (Fig. 4.17) evidenció que se trataba de una roca arenisca con un tamaño de grano fino según la escala de Wentworth. Los clastos tienen una composición carbonada (calcita) y silicáticas (cuarzo y feldspatos) y están embebidos en un cemento a su vez carbonático que se difunde en menor cantidad. Los clastos tienen una forma sub-angular y una esférica.

⁵⁶ Se agradece al Dr. Alessandro Borghi y a Francesca Gambino los análisis de ambos litotipos realizados en los laboratorios del Departamento di Scienze della Terra, Università di Torino, así como su ayuda en la discusión de los resultados.

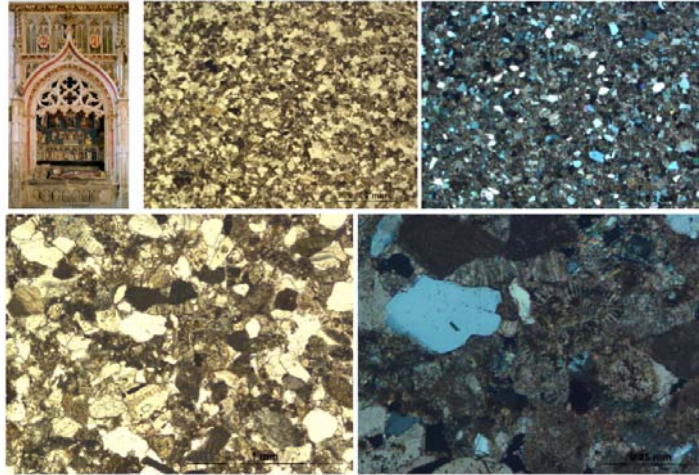


Fig. 4.17. Sepulchro de Villaespesa. Microfotografías a diversos aumentos y con nicóles cruzados y paralelos de la lámina delgada de la arenisca procedente de la cantera de Pitillas (Navarra). Se caracteriza una roca esencialmente compuesta de calcita (ver apartado SEM-EDS) cementando clastos angulosos de dimensiones y composición variable (Óxido de hierro, feldespatos, moscovita, albita). Macro porosidad abierta del 10-15%. © Francesca Gambino y Alessandro Borghi.



Fig. 4.18 (1, 2, 3, 4). Microfotografías a diversos aumentos y con nicóles cruzados y paralelos de la lámina delgada de la caliza micrítica procedente de Villanueva de Huerva (Zaragoza). (1.) Capilla de los Corporales, Colegiata de Santa María de Daroca (Zaragoza); (2) Sta. Clara procedente de la Capilla de los Corporales c. 1417-21. (3y4) Se caracteriza una roca esencialmente compuesta de Calcita con un 25% de arcilla. © Francesca Gambino y Alessandro Borghi.

- ii. Microscopía óptica para el estudio de las estratigrafías de las películas sobre todos los sustratos:

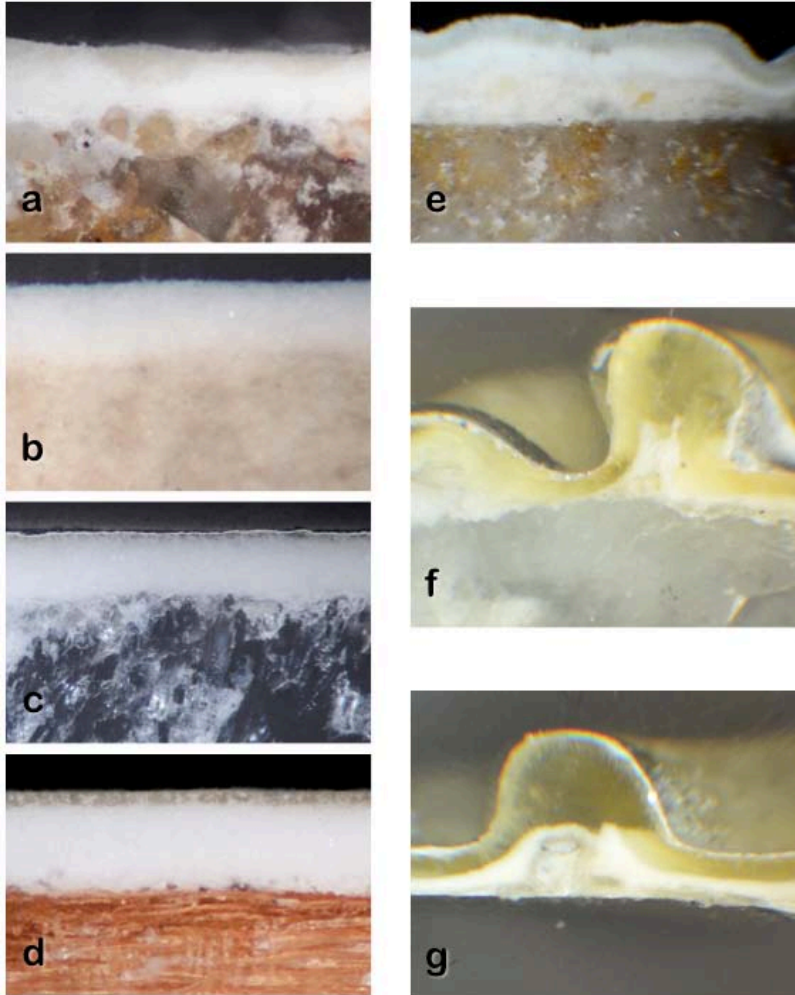


Fig. 4.19 (a, b, c, d, e, f, g). Sección transversal 100x de las probetas de Albayalde sobre los diversos sustratos estudiados: (a) arenisca, (b) caliza, (c) alabastro, (d) madera de pino, (e) caliza magnesiana, (f) magnesita, (g) vidrio de microscopio con cristal epsomita. ©Gobierno de Aragón.

Se tomaron microfotografías a 100X de las secciones estratigráficas de todas las probetas (Fig. 4.19). En ellas se pueden apreciar cambios en la morfología tanto interna como superficial de la película de albayalde, minio y cinabrio en función del sustrato sobre el que se formó, secó y envejece.

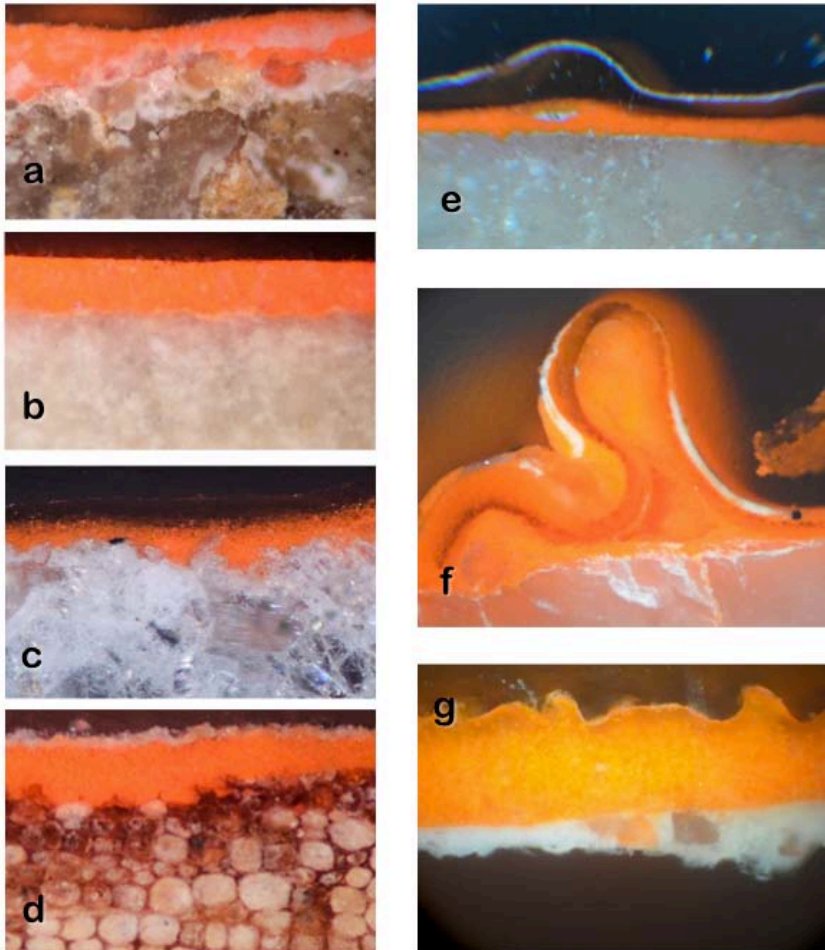


Fig. 4.20 (a, b, c, d, e, f, g). Sección transversal 100x de las probetas de Minio sobre los diversos sustratos estudiados: (a) arenisca, (b) caliza, (c) alabastro, (d) madera de pino, (e) caliza magnesiana, (f) magnesita, (g) vidrio de microscopio con cristal de sal de Epson. ©Gobierno de Aragón

En las películas de albayalde y minio sobre alabastro y madera, las partículas de pigmento parecen haberse decantado (Figs. 4.19 y 4.20). Las probetas con magnesio en el sustrato promueven la formación de arrugas en la primera semana de secado tanto en las películas de minio como de albayalde (Fig. 4.19-e y f; Fig 4.20-e y f) . No promueven la formación de arrugas, sin embargo, en las películas de cinabrio. Mención especial requiere la presencia de un agregado transparente en el estrato de albayalde y aceite que ha secado sobre arenisca y en cuya composición y morfología se

profundizó con otras técnicas analíticas durante el desarrollo de esta tesis doctoral.

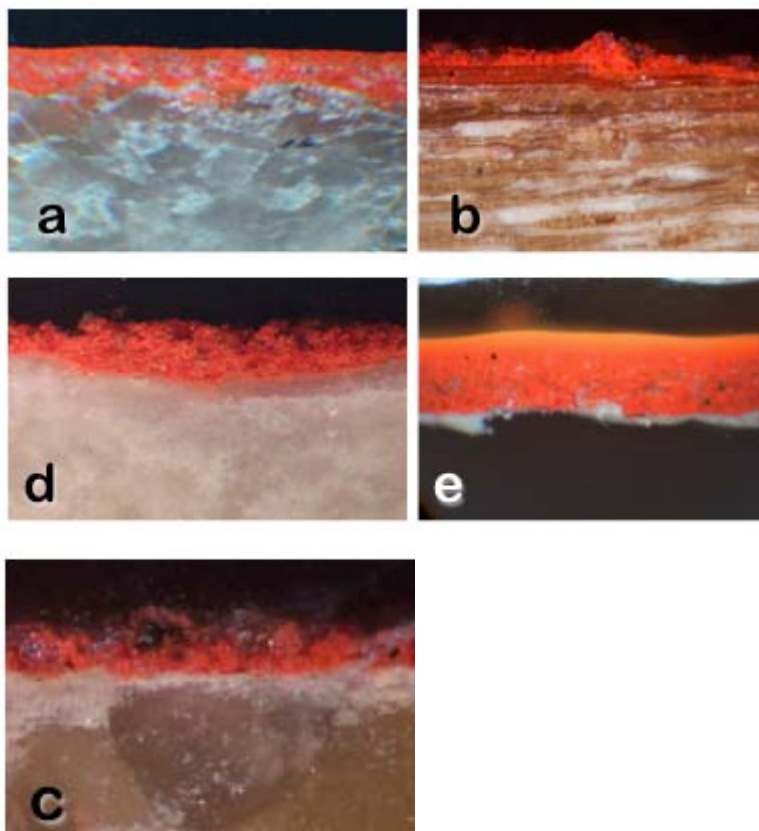


Fig. 4.21 (a, b, c, d, e, f). Sección transversal 100x de las probetas de Cinabrio sobre los diversos sustratos estudiados: (a) magnesita, (b) madera de pino, (c) alabastro, (d) arenisca, (e) caliza, (f) vidrio de microscopio. ©Gobierno de Aragón

4.3.2. Espectroscopía infrarroja por Transformada de Fourier (microFTIR and ATR-FTIR)⁵⁷.

El número de sustancias que cabe encontrar en una policromía al óleo sobre piedra medieval es limitado y al analizarla con espectroscopía IR se parte de hipótesis muy factibles de los materiales que cabe identificar porque los aglutinantes y pigmentos empleados tradicionalmente han sido pocos.

⁵⁷ Se agradece a los doctores Oscar Chiantore, Anna Piccirillo y Tommaso Poli el que pusieran a disposición de esta investigación los equipamientos del CCR Venaria así como su ayuda tanto en la adquisición de los datos como en su discusión.

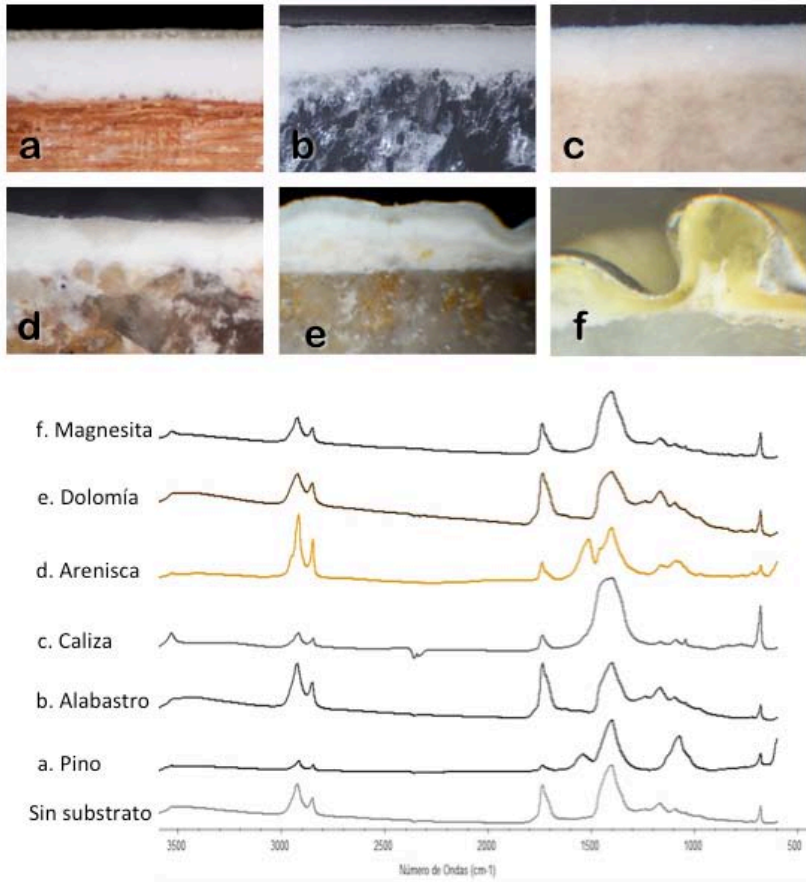


Fig. 4.22 (a, b, c, d, e, f). Sección transversal 100x de las probetas de Albayalde sobre los diversos sustratos y estudio comparativo de sus espectros FTIR obtenidos de muestras analizadas en la celda de diamante con el microscopio Hyperion 3000 (Bruker) acoplado al espectrómetro Vertex 70 (Bruker): (a) madera de pino, (b) alabastro, (c) caliza, (d) arenisca, (e) caliza magnesiana⁵⁸, (f) magnesita.

La complejidad en el análisis de muestras de policromía al óleo sobre diversos sustratos pétreos con espectroscopía infrarroja reside en que difícilmente la sustancia que identificará el espectro será pura sino combinaciones de aglutinantes, pigmentos así como de reactivos procedentes del medio ambiente y del sustrato pétreo. Además, estas sustancias no solo estarán mezcladas, sino también envejecidas y alteradas. Otra de las dificultades añadidas en la caracterización de materiales en estas policromías mediante espectroscopía FT-IR radica en que el espectro de las sustancias frescas puede cambiar en función de las alteraciones y reacciones a las que esté sujeto el

⁵⁸ Pese a que se trata de una caliza magnesiana, en adelante esta roca aparecerá referenciada en los gráficos como *Dolomía* para diferenciarla de la *Caliza* de Villanueva de Huerva.

sistema conformado por los estratos pictóricos, el soporte, los materiales de depósito más o menos accidental que se hayan depositado sobre la superficie y el medio ambiente en el que la obra envejece a lo largo del tiempo. En este sentido, las policromías al óleo sobre piedra pueden evolucionar, como ya se ha comentado, reticulándose, oxidándose, hidrolizándose, ionizándose, disociándose, mineralizándose o saponificándose. Con todo ello se originan un número incierto de subproductos de diversa naturaleza.

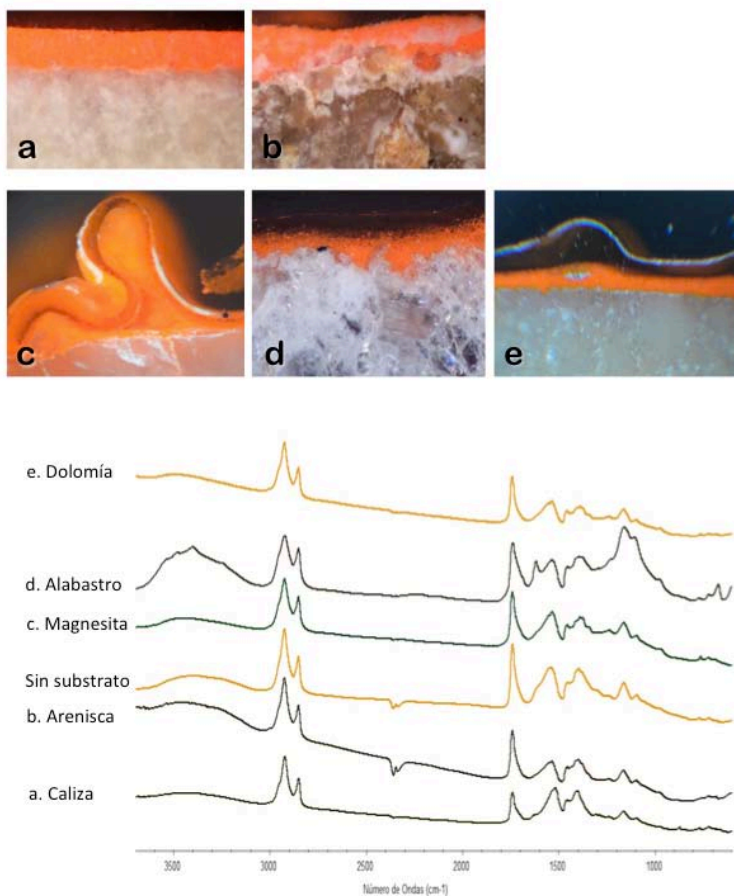


Fig. 4.23 (a, b, c, d, e). Sección transversal de las probetas de Minio sobre los diversos sustratos y estudio comparativo de sus espectros FTIR obtenidos de muestras analizadas en la celda de diamante con el microscopio Hyperion 3000 (Bruker) acoplado al espectrómetro Vertex 70 (Bruker): (a) caliza, (b) arenisca, (c) magnesita, (d) alabastro, (e) caliza magnesiana,

La espectroscopía IR puede determinar aquellos grupos funcionales principales de los compuestos presentes en la muestra que están estrechamente

ligados a materiales artísticos específicos. Esto consiente identificar con una relativa rapidez la presencia del aglutinante oleico, varios de los minerales con presencia crítica en el sustrato pétreo (aragonita, calcita, dolomita, ...), la mayor parte de los pigmentos (incluso los óxidos o sulfuros si se trabaja en frecuencias bajas ($600\text{-}400\text{ cm}^{-1}$) o incluso la eventual presencia de productos de alteración como los carboxilatos ($1405\text{-}1742\text{ cm}^{-1}$) que se han caracterizado tanto en el caso de estudio como en las probetas a lo largo de su envejecimiento (Robinet y Corbeil 2003; Otero et al 2014).

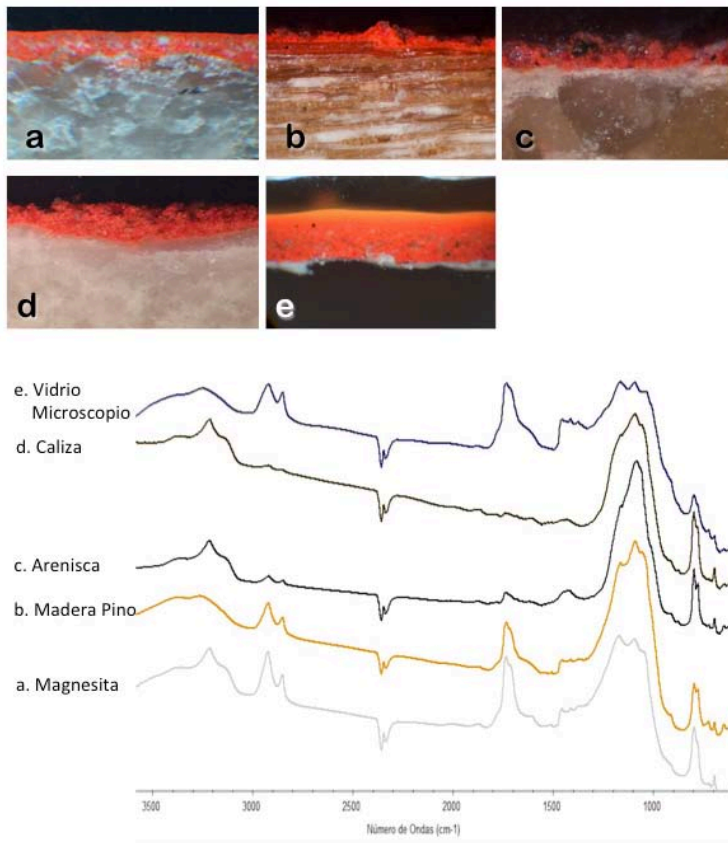


Fig. 4.24 (a, b, c, d, e). Sección transversal de las probetas de Minio sobre los diversos sustratos y estudio comparativo de sus espectros FTIR obtenidos de muestras analizadas en la celda de diamante con el microscopio Hyperion 3000 (Bruker) acoplado al espectrómetro Vertex 70 (Bruker): (a) magnesita, (b) madera de pino, (c) arenisca, (d) caliza, (e) vidrio de microscopio.

Ha de decirse igualmente que este tipo de espectroscopía vibracional, no puede determinar qué ácidos grasos y en qué proporción hay en un determinado aceite por lo que es sumamente difícil discriminar si procede de linaza, nuez o

semillas de amapola, así como el tipo de tratamiento al que ha podido estar sometido; especialmente cuando el aceite está mezclado con otras sustancias y envejecido.

Todos los films de las probetas de albayalde se analizaron usando micro espectroscopia FTIR (Fig. 4.22). Se pudo observar la formación y agregación de carboxilatos de plomo y calcio en tanto en la probeta de arenisca como en la de pino. Mención especial hay que hacer de la probeta en madera de pino: mientras que la parte de la película pictórica que había secado sobre el duramen no presentaba protrusiones macro visibles sin embargo en la zona del film que había secado sobre la albura se podía apreciar una densa acumulación de protrusiones (Fig. 4.27).

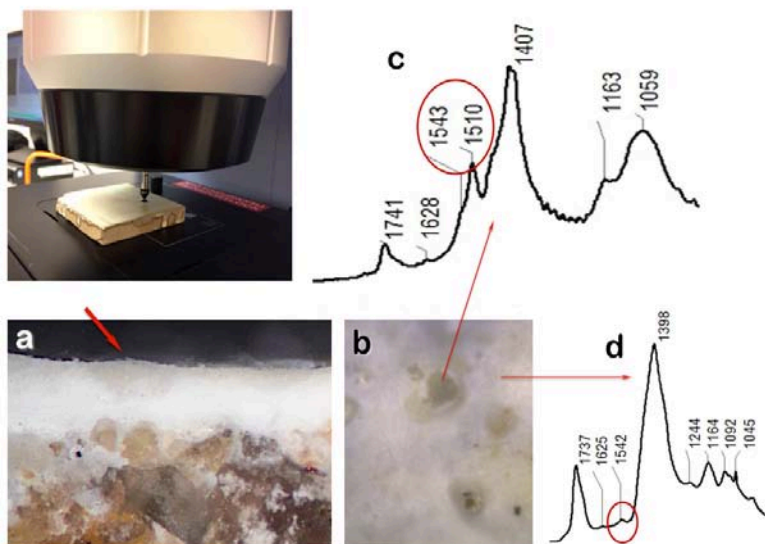


Fig. 4.25 (a, b, c, d.). Cristal del ATR del microscopio LUMOS (Bruker) penetrando, a mínima presión, en la película pictórica de la probeta PbS (albayalde sobre arenisca). (a) detalle de la sección estratigráfica a 100X; la flecha indica la transparencia que denota presencia del agregado, (b) imagen de la superficie de la película pictórica en la que se detectan los agregados transparentes. (c) espectro del agregado con una banda clara 1510 cm^{-1} (la zona en la que aparecen los carboxilatos de calcio) y un hombro 1543 cm^{-1} (la zona en la que se detectan los carboxilatos de plomo). El pico del carbonilo a 1741 cm^{-1} (ésteres del aceite secante) se ve reducido lo que podría indicar que el aceite está mayoritariamente hidrolizado (d) espectro de la zona del film sin agregados aparentes. Solo se detecta un pequeño pico a 1542 cm^{-1} que denota la presencia de carboxilatos de plomo.

El estudio de la probeta PbS se inició con la realización de espectros con el ATR del microscopio LUMOS (Bruker) en los agregados transparentes y en la zona blanca y opaca (Fig 4.25) . Se identificó, a través de la presencia en el espectro FTIR de una acusada señal en el intervalo $1543\text{-}1510\text{ cm}^{-1}$, la presencia de carboxilatos en los agregados transparentes de la película pictórica de la

probeta PbS A partir de ahí, se muestreó el agregado bajo el microscopio y se lo colocó en la celda de diamante del microscopio Hyperion 3000 (Bruker) acoplado al espectrómetro Vertex 70 (Bruker): al analizar las distintas zonas del la muestra, se identificó un área transparente cuyo espectro presentaba aguda banda de carboxilato centrada en 1545 cm^{-1} fue identificada en el espectro (fig.4.26-c). Conforme el rayo del FTIR se aproximaba al final del área transparente de la protrusión la señal de carboxilato en el espectro se convertía en un hombro en 1538 cm^{-1} (ver figura 4.26-b)

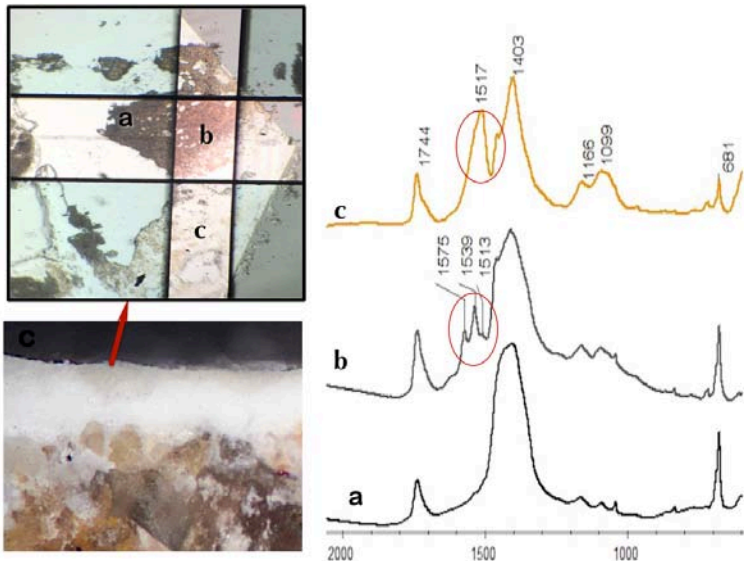


Fig 4.26 (a, b, c). Muestra del agregado transparente de la probeta PbS en el interior de la celda de diamante y observada a través del microscopio Hyperion 3000 (Bruker) con el espectrómetro FTIR Vertex (Bruker) acoplado. (a) espectro del la zona más opaca de la muestra: nótese la ancha banda de los carbonatos centrada a 1409 cm^{-1} ; (b) espectro de la zona semiopaca de la muestra con bandas (1513 cm^{-1} y 1557 cm^{-1}) que denotan la presencia de de carboxilatos de calcio. (c) espectro del agregado con una banda clara 1510 cm^{-1} (la zona en la que aparecen los carboxilatos de plomo). El pico del carbonilo a 1741 cm^{-1} (ésteres del aceite secante) se ve reducido, lo que podría indicar que el aceite está hidrolizado o salificado.

Todas las películas de minio (Fig. 4.23), con independencia del sustrato sobre el que habían secado, mostraban bandas en el intervalo centrado en 1540 cm^{-1} en el que se detectan los carboxilatos de plomo. En el caso de las probetas de cinabrio (Fig. 4.24), no se detectó ninguna señal correspondiente a la presencia de carboxilatos en los espectros de las películas con independencia del sustrato sobre el que habían envejecido.

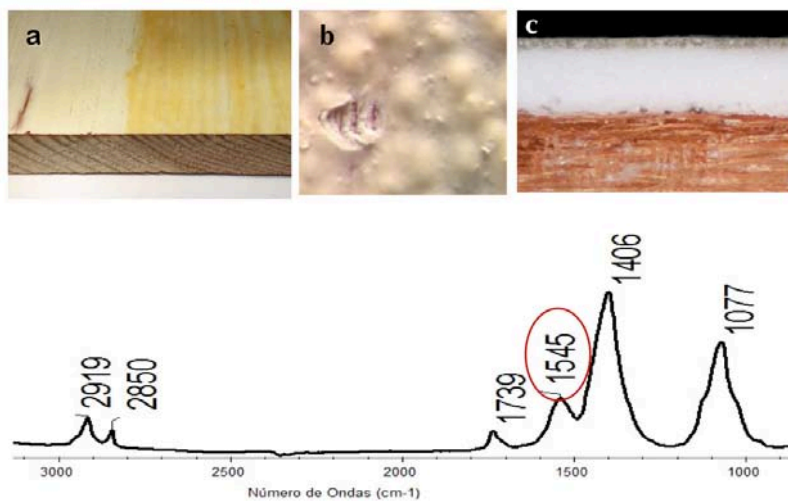


Fig. 4.27 (a, b, c). Probeta PbP (película de albayalde sobre pino). (a) el color de la madera en el corte tangencial denota la diferencia entre la albura de la madera y el duramen. (b) La zona de la albura se presenta mate, mucho más blanca y cubierta de protusiones. (c) En la zona de la película pictórica coincidente con este último, la película aparece con el pigmento decantado bajo el aceite de la zona superior, amarilleado. El espectro FTIR de las protusiones ofrece una marcada banda en el entorno 1545 cm^{-1} que denota la presencia de carboxilatos de plomo.

4.3.3. Microscopía de barrido electrónico-Energía dispersiva de rayos X y espectroscopía con microanálisis. (SEM-EDS).

a. Caso de estudio:

El análisis de la sección estratigráfica de una de las muestras del *Sepulcro de Villaespesa* detectó calcio y silicio en el substrato del *Sepulcro de Villaespesa*. Los mapas de elementos identificaron que tanto el mercurio como el plomo eran los dos elementos mayoritarios en la película pictórica.

El plomo se detectó en menor proporción y disperso en el substrato. El mapa de este elemento (Fig. 4.28) evidencia la migración de iones a través del sistema poroso de la arenisca, posiblemente vehiculizados por el aceite secante en el momento en el que se policromó el sepulcro. El substrato pétreo pudo haber sido imprimado con aceite con contenido de plomo; otra hipótesis factible sería que el aceite procedente de la película pictórica fresca (que contenía iones de plomo ya disueltos en él) fuera adsorbido por los poros del substrato durante la fase de policromía del sepulcro. El mapa del silicio detecta la elevada concentración de este elemento en los granos de cuarzo de la matriz pétreo y su presencia, de un modo mucho más disperso, en la red porosa del substrato pétreo.

b. Probetas

La microscopía de barrido electrónico con espectroscopía EDX se empleó para hacer análisis elementales semi-cuantitativos de los substratos pétreos de las probetas así como de las películas pictóricas con albayalde en las que la espectroscopía FTIR había detectado formación de jabones metálicos. También se estudió la imagen BSE de las arrugas de la película de albayalde sobre magnesita asociándole estudios de espectroscopía EDX para determinar si el calcio y el magnesio pudieran haber migrado de desde el substrato hacia el interior de la película pictórica.

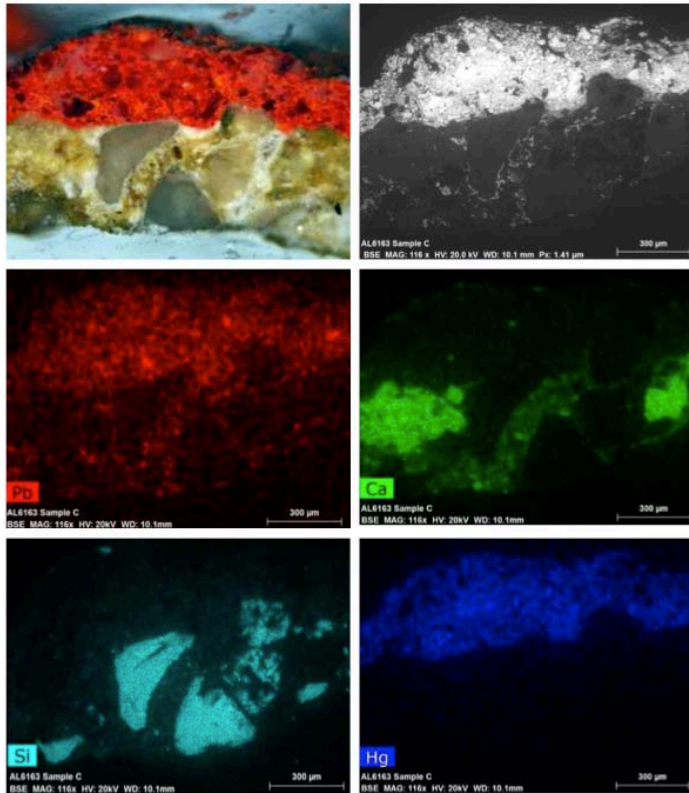


Fig 4.28. Sección estratigráfica de una de las muestras del *Sepulcro de Villaespesa*, imagen BSE 160x de la misma y los mapas de elementos en los que se detalla las zonas de la sección en las que se detecta plomo, calcio, silicio y mercurio. © Richard C. Wolbers.

La arenisca de Pitillas (Fig. 4.29) empleada en el caso de estudio y en la probeta PbS se caracterizaba por su macroporosidad abierta⁵⁹ y un tamaño medio

⁵⁹ La forma efectiva de valorar el % de porosidad tiene varias opciones en las que se ahondará en investigaciones futuras que darán continuidad a las conclusiones de esta tesis doctoral: a) a través

de los granos de circa $100\mu\text{m}$. En su red porosa el volumen de los poros era inferior al 10 – 15 % y los poros presentaban interconectividad, por lo que las soluciones y otros líquidos tendrían tendencia a fluir de unos poros a otros sino a permanecer preferentemente estacionada y a difundirse muy lentamente. La presencia de minerales arcillosos en esta roca abre la posibilidad de que presente características hidrófilas⁶⁰.

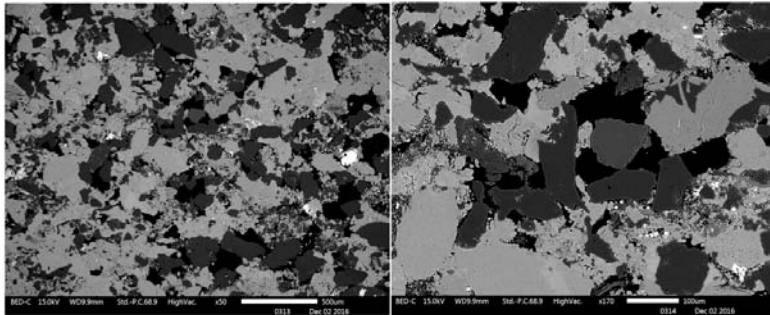


Fig. 4.29. Imágenes realizadas con BSE detector a 50x y 170x de la arenisca de Pitillas en las que se puede observar la presencia de granos de cuarzo y el elevado contenido en cemento carbonático. ©Francesca Gambino y Alessandro Borghi.

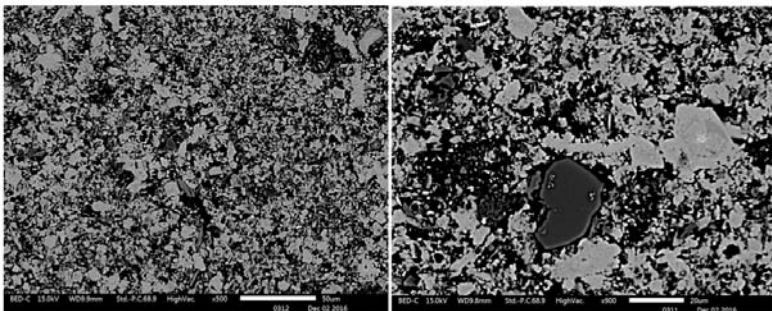


Fig 4.30. Imágenes realizadas con BSE detector a 500x y 900x de la caliza de Villanueva de Huerva. Permite observar la microporosidad que caracteriza a este sustrato así como el reducido tamaño y la homogeneidad del grano. ©Francesca Gambino y Alessandro Borghi.

tres láminas delgadas orientadas perpendicularmente entre sí, ya que la imagen bidimensional de una única lámina no garantiza que no haya conectividad en otra orientación de la piedra; b) siguiendo la normativa UNE-EN 1936 2007; c) un método completo es la determinación mediante porosímetro de mercurio, ya que no solo determina el % de porosidad, sino también la distribución de tamaño de poro (micro y macroporosidad) y lo que es más importante qué % corresponde a porosidad cerrada. Se agradece a la Dra. Lapuente Mercadal el haber compartido sus consideraciones a este respecto.

⁶⁰ Se agradece a la Dra. Lapuente Mercadal el haber compartido sus consideraciones a este respecto dado que abre una interesante vía para futuras investigaciones en relación a los factores que explican la retención de agua en el interior de la red porosa de esta arenisca.

La imagen BSE de la caliza de Villanueva de Huerva (probeta PbC) (figura 4.30) muestra una roca con un micro-porosidad ($< 10 \mu\text{m}$) homogénea con poros conectados entre sí. Ello significa que el agua y otros líquidos podrían difundirse con facilidad a través de la red porosa⁶¹.

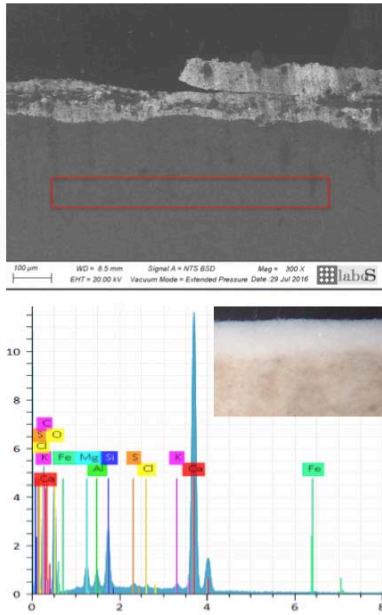


Fig. 4.31. Imagen BSE 300x de la estratigrafía de la probeta PbL (película albayalde/caliza); espectro EDX del sustrato.

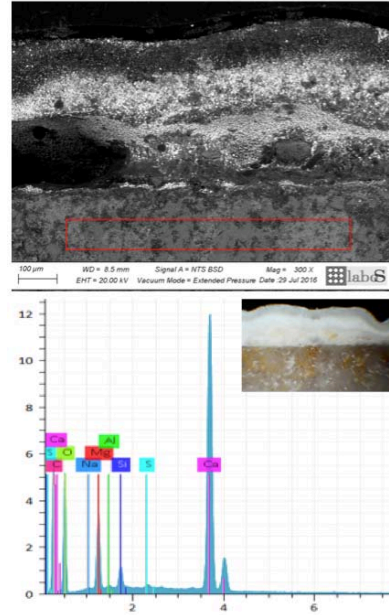


Fig. 4.32. Imagen BSE 300x de la estratigrafía de la probeta PbS (película albayalde/caliza magnesiana); espectro EDX del sustrato.

Los espectros EDX de las películas de albayalde sobre la caliza, caliza magnesiana y magnesita permitieron evidenciar que el porcentaje de magnesio era menor en la caliza que en la caliza magnesiana si bien el calcio era el elemento mayoritario en ambas rocas. En la magnesita, el contenido de magnesio era muy superior al de las rocas anteriores pero su contenido en calcio era también elevado. La escasa o nula presencia de azufre que detecta el espectro en estas tres rocas induce a pensar que no están formadas por sulfatos sino por carbonatos de calcio y de magnesio (minerales menos solubles que los sulfatos y con un pH más básico).

⁶¹ Se agradece al Dr. Alessandro Borghi y a Francesca Gambino su contribución a los resultados y la discusión de esta tesis doctoral a través de los análisis SEM-EDS realizados en la Facultad de Ciencias de la Tierra de la Universidad de Turín (Italia) así como su ayuda en la discusión de los resultados.

Por último, el elevado porcentaje de magnesio y más aun de calcio observado en el espectro EDX obtenido del interior de la arruga de la probeta PbM (albayalde/magnesita) demuestra la migración de calcio y magnesio desde el sustrato hacia la película.

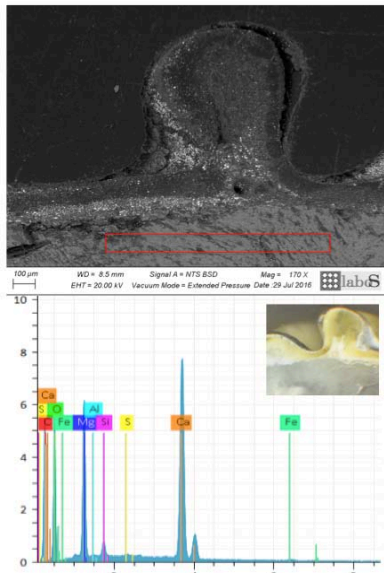


Fig. 4.33. Imagen BSE 300x de la estratigrafía de la probeta PbM (película albayalde/magnesita) ; espectro EDX del sustrato.

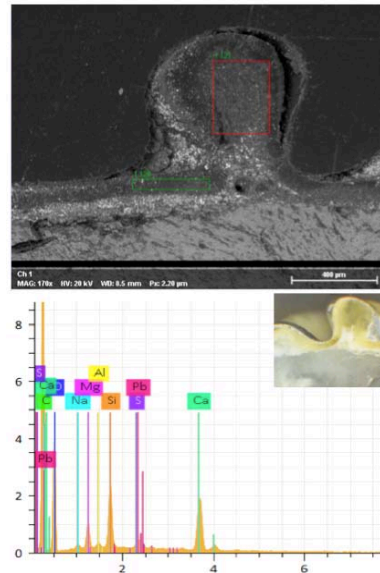


Fig. 4.34. Imagen BSE 300x arruga de la probeta PbM (película albayalde/magnesita); espectro EDX del área del rectángulo rojo.

Las imágenes BSE de la estratigrafía y la superficie de las probetas PbP y PbS (albayalde de sobre arenisca y sobre pino) (figuras 4.35-1 y 4.37 respectivamente) no sólo permitieron analizar su morfología y porosidad sino también visualizar las protrusiones y agregados en las que los espectros FTIR presentaban una ancha banda centrada a 1545 cm^{-1} pero también bandas bien definidas en el entorno 1513 cm^{-1} y 1557 cm^{-1} que podría identificar la presencia de carboxilatos de calcio, magnesio y plomo (figura 4.35-2).

Una vez relacionados los espectros con las imágenes BSE, se hacía necesario caracterizar el tipo de iones metálicos (calcio, plomo o magnesio) que pudieran estar implicados en la formación de los carboxilatos para verificar así la incidencia del sustrato en su formación. Por último, se estudiaría la trascendencia de la presencia de los carboxilatos y sus agregados en el pH y la conductividad de las películas de albayalde. Bien es cierto que todavía se

desconoce tanto el estado físico (amorfo o cristalino) y la fase o mesofase (probablemente *rotator*) en la que dichos carboxilatos pudieran encontrarse así como el grado de saturación y la longitud de la cadena de los ácidos grasos (esteárico, palmítico, oleico, etc.) que habían sido salificados para formar carboxilatos. Estas cuestiones, sin embargo, no eran objetivo de esta tesis doctoral.

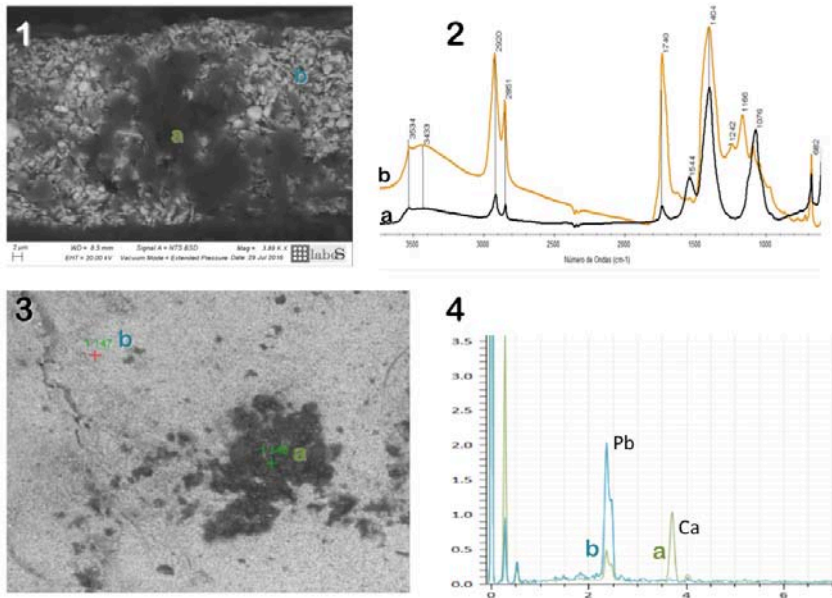


Fig. 4.35 (1,2,3,4). Película pictórica de la probeta PbP (película de albayalde sobre pino). 1. Imagen BSE de la sección de la película pictórica en la que se reconoce (a) una masa traslúcida que podría identificarse con un agregado de carboxilatos y (b) partículas de albayalde. 2. Espectros FTIR de (a.) la zona traslúcida del agregado muestreada en una protrusión y (b) la zona circundante al agregado en la que abundaban las partículas del albayalde. 3. Imagen BSE de la superficie de la película pictórica de la probeta Pb/P 4. Espectro de EDX de la protrusión y de la película de albayalde en una zona adyacente.

Tal y como era de prever, los espectros EDX de la película de albayalde de ambas probetas mostraban la presencia de elevadas concentraciones de plomo en las partículas de pigmento (figuras 4.35-4 y 4.37-debajo dcha.). Los espectros EDX de las masas oscuras reflejaban una elevada concentración de calcio y un menor porcentaje de plomo (Fig. 4.35-3 y 4.35-4; fig. 4.37 izda.).

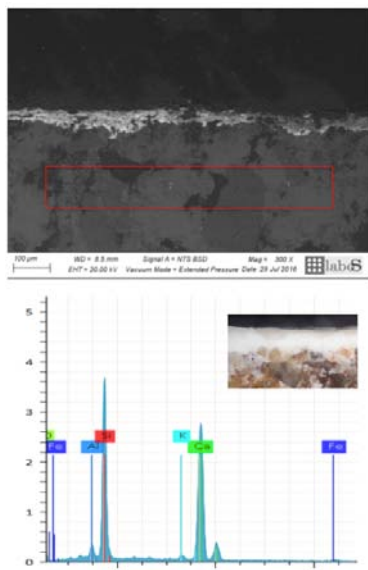


Fig. 4.36. Imagen BSE 300x de la estratigrafía de la probeta PbS (película albayalde/arenisca); espectro EDX del sustrato.

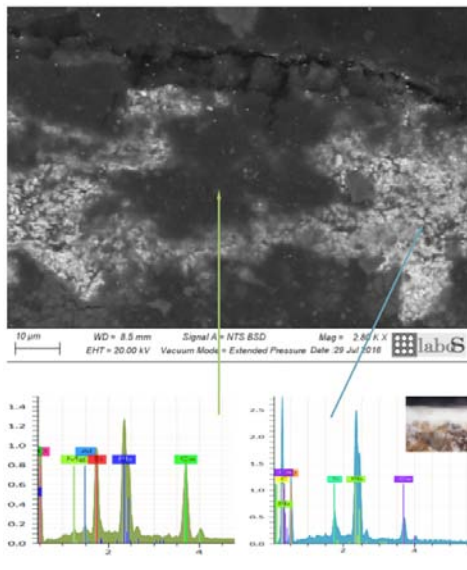


Fig. 4.37. Imagen BSE 300x de la estratigrafía de la probeta PbS (película albayalde/arenisca); izda. espectro EDX puntual de una masa que se identificó como agregado de carboxilatos (en verde); dcha. espectro EDX puntual de una zona de la película sin protrusiones (en azul).

La presencia del calcio en los agregados de carboxilatos identificados en el interior de una película pictórica que se formuló sin compuestos ni minerales de calcio, se considera una evidencia de que este metal ha migrado desde el sustrato. El hecho de que el calcio sea un metal mayoritario en el sustrato de la probeta PbS 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 los 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. En relación a la película albayalde y aceite que se formó sobre pino en la probeta PbP, la espectroscopía electrónica no ha reportado evidencias de la presencia de calcio en el sustrato (quizás por encontrarse extremadamente disperso y en muy baja proporción) pero si que lo identificó como el elemento mayoritario en los agregados de carboxilatos de dicha película. Pese a no haber sido probada en esta tesis doctoral, la posibilidad de que el calcio de los agregados proceda del sustrato lúneo podría ponerse en relación con estudios precedentes que han identificado y cuantificado distintas cantidades de calcio y magnesio tanto en madera de pino como en la pulpa de papel elaborada con fragmentos de esta misma especie arbórea. (Ovigton 1959; Jansson y Wadsborn 2005).

A partir de las evidencias de la reacción de 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 ionizar a los carbonatos de calcio del sustrato. La hidrólisis de los enlaces éster de los triglicéridos y la posterior salificación del ácido desprenden agua. Este compuesto, que también puede llegar a la interfase sustrato/película a través de los poros de la roca sería necesario para la disociación de los iones de calcio y para que se verifiquen reacciones entre ácidos y bases. Sería deseable ahondar, mediante futuras investigaciones, en el tipo de sales orgánicas que se han formado (oleatos, estearatos, palmitatos, etc.).

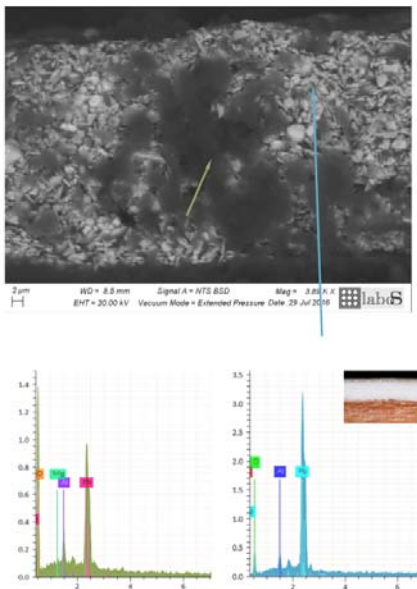


Fig. 4.38. Imagen BSE 300x de la estratigrafía de la probeta PbP (película albayalde/pino) y espectro EDX puntual de una masa que se identificó como agregado de carboxilatos (en verde) y de una zona de la película sin protrusiones (en azul).

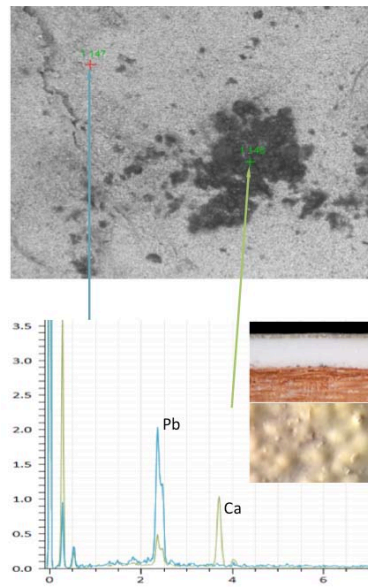


Fig. 4.39. Imagen BSE 100x de la superficie de la probeta PbP (película albayalde/pino) y espectro EDX puntual de la protrusión (en verde) y de una zona de la película sin protrusiones (en azul).

4.3.4. Fluorescencia de rayos X (XRF)

a. Caso de estudio

Los estudios no invasivos de las policromías mediante fluorescencia de rayos X confirmaron los datos de las analíticas anteriores pero también pusieron en evidencia la presencia de una inusitada cantidad de cloro en la policromía del

sepulcro. La presencia de este elemento en las costras y eflorescencias salinas de las zonas del sepulcro afectadas por la ascensión de soluciones acuosas por capilaridad, podría ser indicativa de la presencia de cloruros altamente solubles en el entorno del sepulcro que hubieran ascendido -disueltos en agua- por capilaridad, a través de la red porosa de la piedra del sepulcro. Sin embargo, en otras zonas del sepulcro bien alejadas de problemas de ascensión de agua por capilaridad, los porcentajes de cloro son también elevados allí donde hay presencia de albayalde. Esta evidencia abre la posibilidad de que la fuente del cloro sea el propio pigmento albayalde a consecuencia del proceso mediante el cual fue preparado el carbonato de plomo tal y como se argumentará en la discusión de esta tesis doctoral.

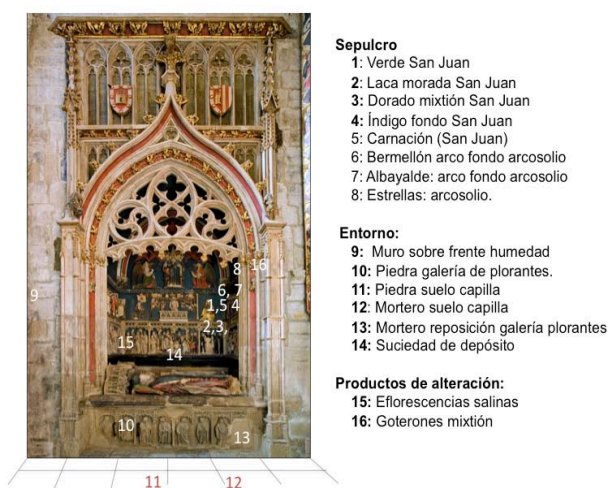


Fig. 4.40. Zona en las que se hizo estudio elemental con fluorescencia de rayos X tanto en las policromías del *Sepulcro* como en su entorno.

Tal y como se puede observar en la figura 4.42, tanto la carnación de la figura de San Juan (una zona con conductividad baja y por tanto sin problemas de presencia de sales de origen exógeno tal y como se explicará en el siguiente apartado) como los estratos verdes y de laca de esta escultura (que cuentan con una base de albayalde) presentan un elevado porcentaje de cloro en su composición. Así mismo, la medición de la película blanca a base de albayalde de la jamba del arco en su zona alta (alejada también de problemas de eflorescencias por ascensión capilar) arroja un elevado porcentaje de cloro.



Fig. 4.41. Zona en la que se hizo estudio elemental mediante fluorescencia de rayos X tanto en las policromías del *Sepulcro de Villaspesa* como en su entorno.

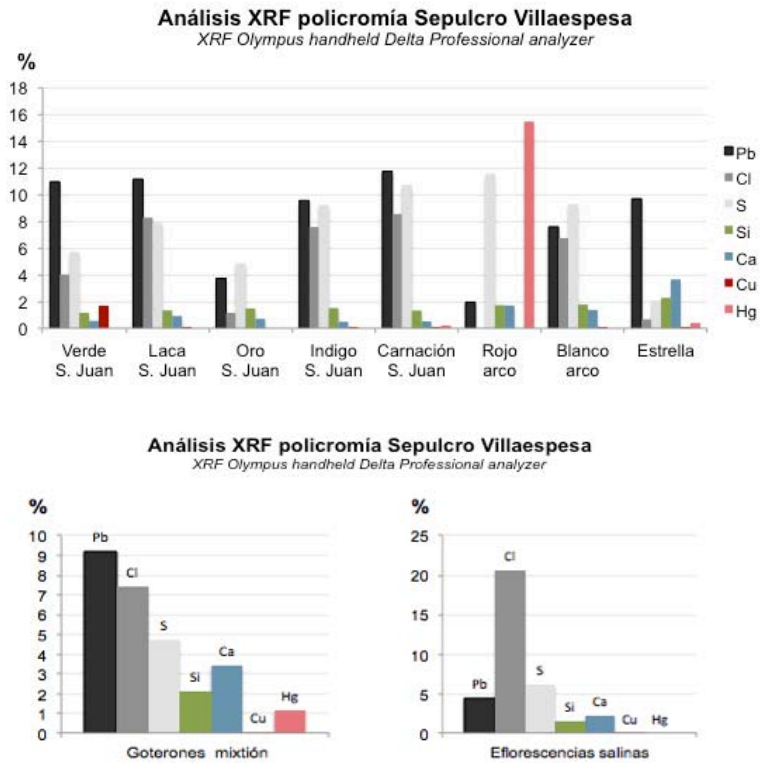


Fig. 4.42. Análisis XRF de diferentes zonas de la policromía del *Sepulcro de Villaspesa*.

4.3.5. Medición de pH

a. Caso de estudio

A lo largo de la investigación se tomaron datos del pH de 4 zonas de la superficie en el *Sepulcro de Villaespesa*⁶² (Fig. 4.43): una figura del fondo del arcosolio (San Juan), el doselete situado sobre la cabeza del yacente, la jamba del arco de embocadura y el motivo con forma de estrella aplicado en la bóveda del arcosolio.

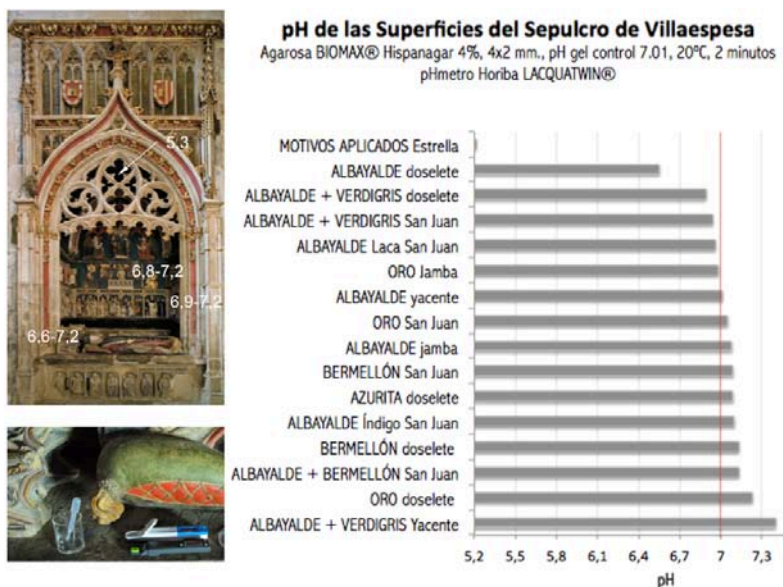


Fig. 4.43. Medición del pH de diversos puntos de la superficie del *Sepulcro de Villaespesa* de la Catedral de Tudela, España. 1421-22. © Gobierno de Navarra, Institución Príncipe de Viana. © Gobierno de Navarra

Todas las mediciones estaban en el intervalo 6,5-7,2 a excepción del motivo aplicado hecho con un relleno de cera que -con un pH 5,3- era la zona más ácida del sepulcro (Fig. 4.43). Resultaba sorprendente que estas policromías al óleo, tras más de 500 años de envejecimiento en contacto con el substrato pétreo, no sólo hubiesen mantenido una extraordinaria (en cuanto a fuera de lo habitual) adhesión y cohesión sino que tuviesen un pH muy cercano a la neutralidad (pH 7).

⁶² Se agradece tanto a Bibiano Esparza Tres (Deán de la Catedral de Tudela) como a Alicia Ancho Villanueva y Violeta Romero Barrios (Institución Príncipe de Viana del Gobierno de Navarra), las facilidades ofrecidas para la toma de datos del pH y la conductividad de las superficies del *Sepulcro de Villaespesa*.

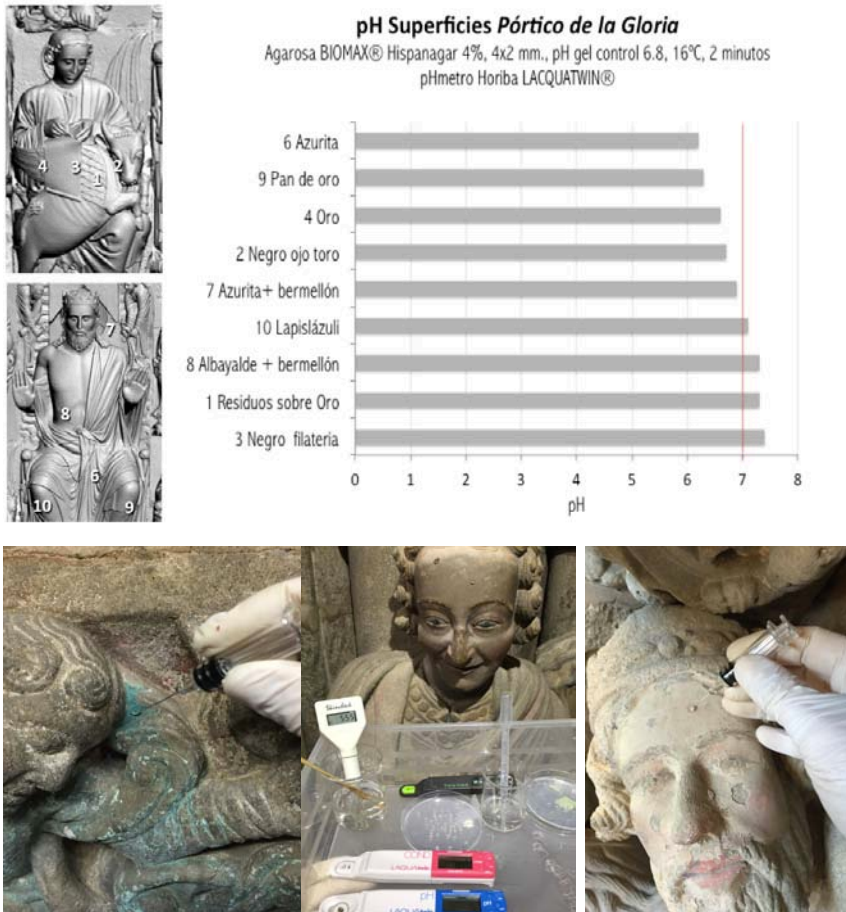


Fig. 4.44. Medición del pH de diversos puntos de la superficie del *Pórtico de la Gloria* de la Catedral de Santiago de Compostela, España. 1188. © Fundación Barrié de la Maza y Fundación Andrew W. Mellon.

Con el fin de verificar si se trataba de un hecho que respondiese 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 tesis doctoral se han podido tomar medidas de 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* (Fig. 4.44) de la catedral de

Santiago de Compostela (La Coruña)⁶³, la fachada de la iglesia de *Santa María* (Fig. 4.45) en Olite (Navarra)⁶⁴ y una escultura (Fig. 4.46) procedente del *Retablo-jubé* de la *Capilla de los Corporales* de la iglesia parroquial de Daroca (Zaragoza)⁶⁵.

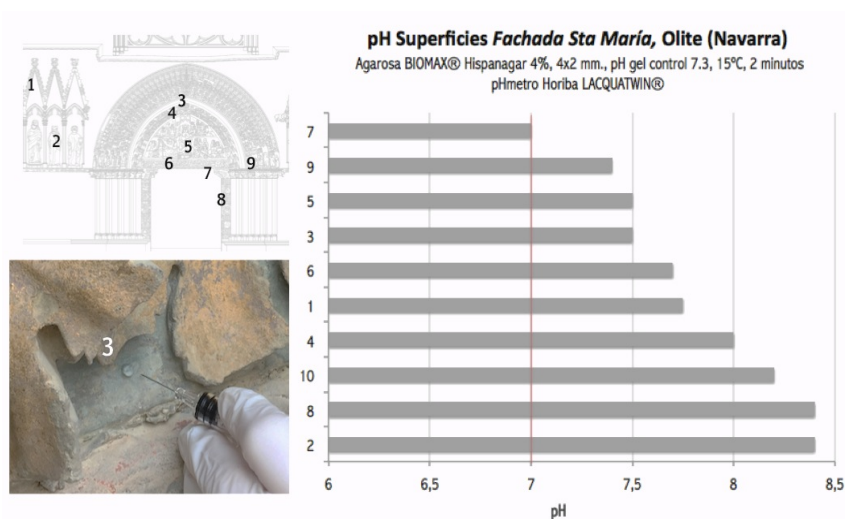


Fig. 4.45. Medición del pH de diversos puntos de la superficie de la *Fachada de la Iglesia de Santa María de Olite*, España. 1274-85. © Gobierno de Navarra

En el caso de la fachada de Santa María de Olite y del Pórtico de la Gloria, fue providencial coincidir en el tiempo con las intervenciones de restauración que han propiciado la instalación de los andamios que han consentido el acceso a las policromías durante la adquisición de los datos del pH (y también de la conductividad, tal y como se comentará en el siguiente apartado de este experimental).

⁶³ Se agradece al Dr. Francisco Prado Villar, a la Fundación Barrié de la Maza y al Cabildo de la Catedral de Santiago la cesión de los datos que se hacen constar en esta tesis doctoral así como por el apoyo dado a la investigación de la su autora, a través de una beca predoctoral concedida por la Fundación a la Fundación Andrew W. Mellon, que ha consentido medir el pH y la conductividad de las superficies del Pórtico de la Gloria en el contexto del Programa Catedral de Santiago.

⁶⁴ Se agradece tanto 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 y la conductividad de la fachada de Santa María de Olite (Navarra).

⁶⁵ Se agradece al Ayuntamiento de Daroca y a su alcalde Miguel García Cortés, las facilidades ofrecidas para medir el pH y la conductividad de la escultura de Santa Clara de la Capilla de los Corporales de Santa María de Daroca.

Tal y como las gráficas que se adjuntan constatan (Fig. 4.45), las policromías al óleo de todos estos conjuntos pétreos monumentales presentaban también policromías al óleo que tras más de 500 años de envejecimiento mantenían un pH cercano a la neutralidad. En el caso de las policromías de la fachada de Santa María de Olite, en algunas zonas el pH alcanzaba el pH del soporte, piedra de pitillas: 8,5. En el de la escultura de Santa Clara de la *Capilla de los Corporales* de Daroca⁶⁶, el carácter básico (pH 9,3) de la caliza de Villanueva de Huerva también podría ser la causa del elevado pH de la policromía de la zona del manto: 7,8 (fig. 4.46).

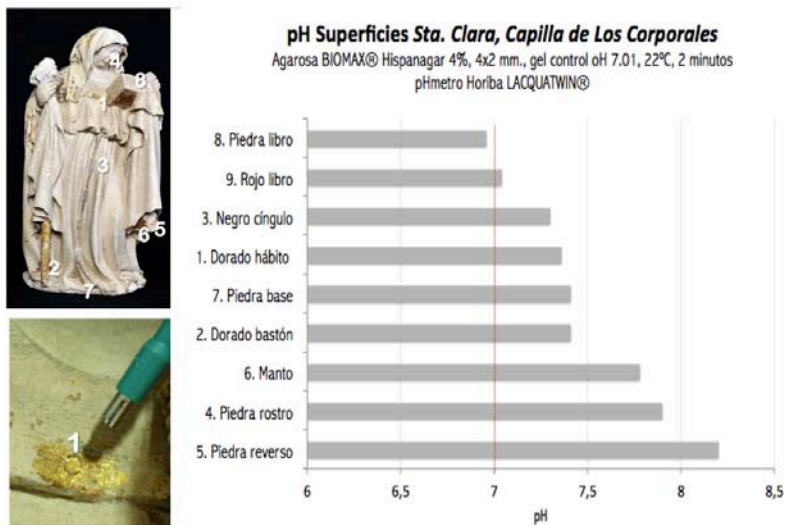


Fig. 4.46. Medición del pH de diversos puntos de la superficie de la *escultura de Santa Clara* de la *Capilla de los Corporales* de la Iglesia de Santa María de Daroca, España. 1417-21.

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 promoviendo en ellas valores de pH cercanos a 4 transcurridos más de cien años de envejecimiento. Sin embargo, al envejecer las películas al óleo sobre los sustratos pétreos de los casos de estudio la hidrólisis y acidificación habitual

⁶⁶ Un informe de analíticas realizadas en la policromía de esta escultura en el año 2012 (Parra, 2012) señala la presencia de carboxilatos en todas las muestras analizadas. Se agradece a la Escuela Superior de Conservación y Restauración de Bienes Culturales de Aragón las facilidades ofrecidas para la consulta de dicho informe.

había resultado alterada, dando lugar a superficies mucho menos ácidas (prácticamente neutras) de lo que cabía esperar.

b. Probetas

Se tomaron medidas del pH de todos substratos así como del aceite de linaza de la película de albayalde y de la de minio tras secar sobre cada uno de los substratos. Los datos se cruzaron a través de gráficas en las que se pueden hacer estudios comparados de la influencia de cada substrato en el pH de una misma película pictórica.

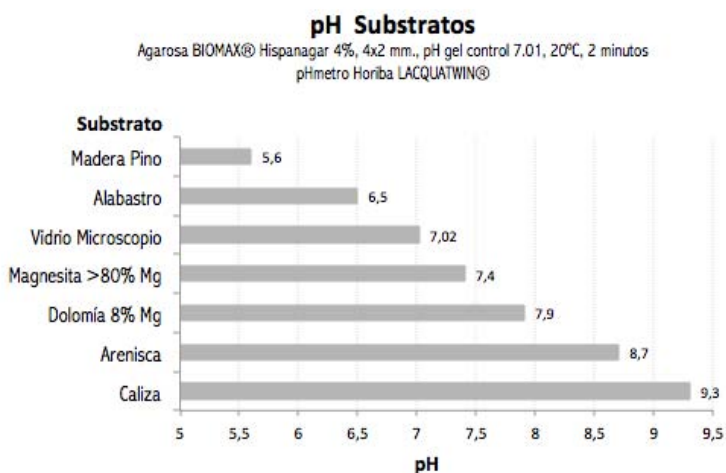


Fig. 4.47. pH de los substratos de las probetas estudiadas en el experimental de esta tesis doctoral.

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 (14-35°C y 35-80% RH). Los substratos tenían pH dentro del rango contenido entre 5,6-9,3 (Fig. 4.47). La arenisca del caso de estudio arrojó un dato de pH de 8,57. La caliza magnesiana y la magnesita tenían valores cercanos a la neutralidad (7,4 y 7,9 respectivamente). El alabastro tenía un pH de 6,5 y el vidrio de microscopio era neutro. La madera de pino con pH 5,6 y la caliza con un pH de 9,3 estaban en los extremos del intervalo.

La película de aceite de linaza tras haber envejecido 8 meses sobre los citados substratos se mantenía en un rango de pH 4,5-7,4. Las películas sobre

vidrio, la madera de pino y el alabastro presentaban una acidez bastante similar con un pH de 4,5 para el vidrio y de 4,8 para la madera y el alabastro. Todas las películas de aceite sobre sustratos con mayor o menor contenido en carbonato de calcio (caliza magnésiana, caliza, arenisca y magnesita) tenían un pH entre 7,4 y 7,1. (Fig. 4.48)

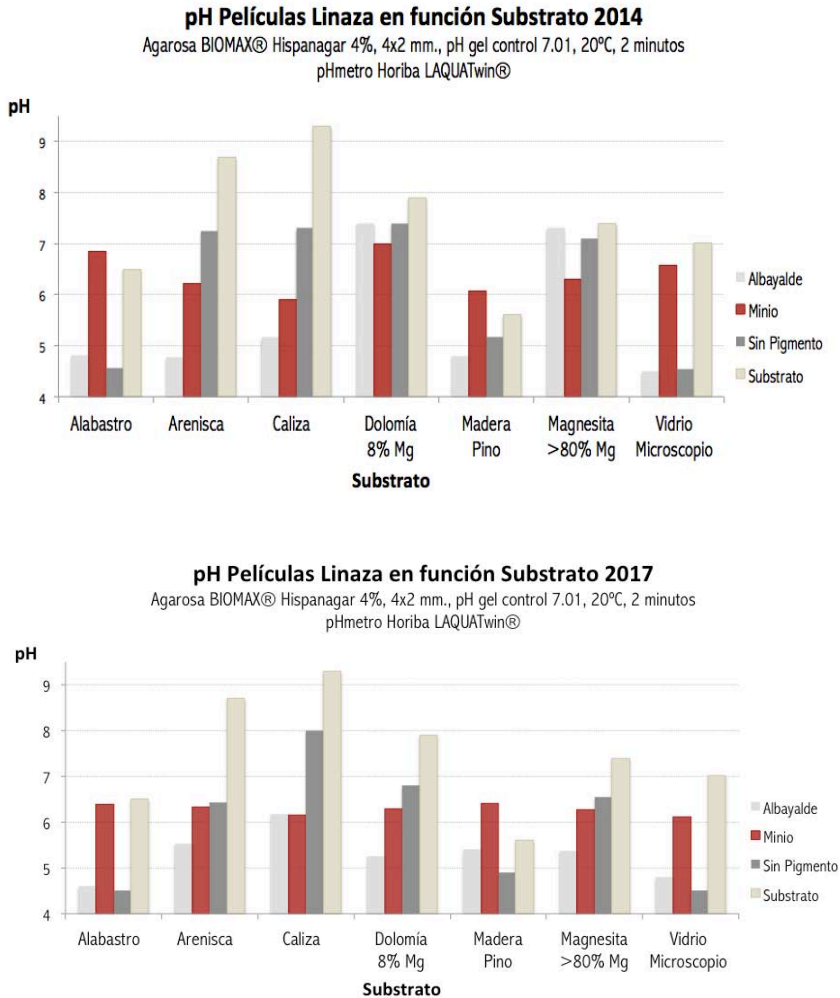


Fig. 4.48. pH adquirido por las películas pictóricas de aceite de lino al envejecer sobre los sustratos de las probetas. Arriba pH en 2014; debajo pH de las mismas películas pictóricas en 2017

Tras 4 años de envejecimiento, el intervalo de pH se había ampliado levemente encontrándose entre 4,5 y 8. Los sustratos de vidrio, madera y

alabastro seguían induciendo en la película de aceite un pH entre 4,5 y 4,9. Los sustratos con carbonato de calcio inducían un pH a la superficie de la película dentro del intervalo entre 6,4-8. En el caso de la película que había envejecido sobre la arenisca del caso del estudio, el pH era 6,43 (Figura 4.48).

Comparando este dato con la medida del aceite envejecido sobre vidrio, queda 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, es posible plantearse la hipótesis de que estuviesen teniendo lugar reacciones de saponificación en competencia con la hidrólisis y acidificación del aceite por auto-oxidación.

Cabe señalar no obstante, que la elevada porosidad de la caliza, que además es de carácter abierto, inducía a este litotipo a una adsorción por capilaridad muy rápida. Es por ello posible que el aceite no haya podido saturar todos los poros y envolver todas las partículas del sustrato y que por ello la medida no corresponda únicamente al aceite más o menos alterado sino también al sustrato.

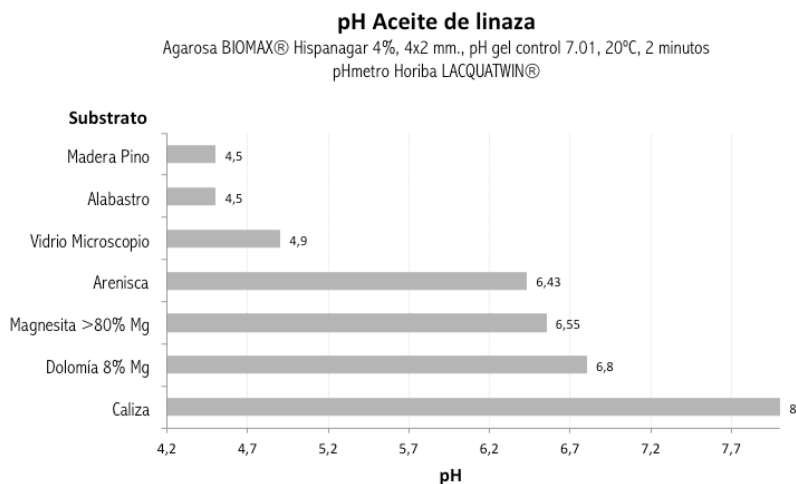


Fig. 4.49. pH de las películas pictóricas de aceite de lino sin pigmento sobre los sustratos de las probetas.

En el caso de la película de albayalde (Fig. 4.49) el intervalo de pH se estrechaba: 4,6-6,18. La presencia de los iones del pigmento de plomo son una nueva variable que han entrado en competencia con los agregados del sustrato. La consecuencia general que se desprende de los datos es que el carbonato de

plomo induce cambios en la tendencia a la neutralización del simple aceite cuando seca en contacto con los sustratos que contienen carbonato de calcio. En el caso de las probetas de alabastro y vidrio, el pH se mantiene parecido tras la adición del albayalde (pH4,6-4,8).

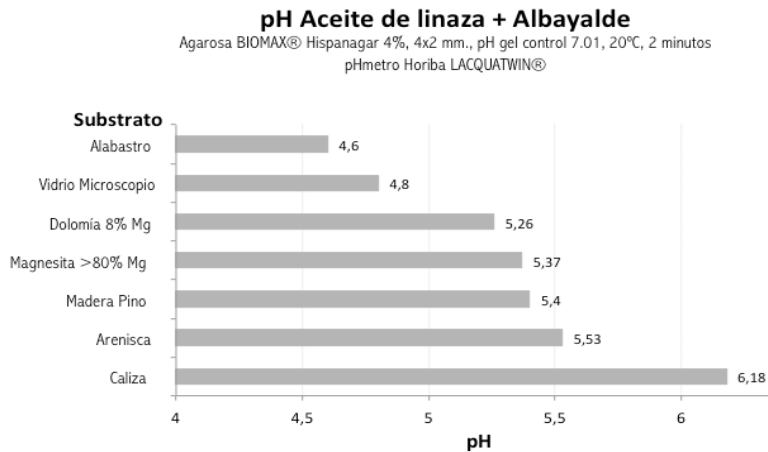


Fig. 4.50. pH de las películas pictóricas de aceite de lino con albayalde sobre los sustratos de las probetas.

La probeta de madera sin embargo había reducido en casi un punto su acidez siendo su pH 5,4 (recordemos que se había verificado, mediante la espectroscopía FTIR, la formación de carboxilatos de plomo y calcio). En la probeta de arenisca también se había demostrado la formación de jabones de calcio y plomo. En este caso, sin embargo, el pH de la película de aceite había bajado en un punto a consecuencia de la adición de albayalde (de 4,5 a 5,4) (Figs. 4.49 y 4.50) .

El hecho de que en ambas películas se hayan 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 en superficie⁶⁷: 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, en el interior del bloque con todo lo que ello conllevaría para las

⁶⁷ y quizás también en la interfase; extremo éste que no se ha podido comprobar en esta investigación pero que va a ser objeto de futuras líneas de trabajo

propiedades mecánicas de la película pictórica que podría tener un comportamiento diferencial en la superficie, el interior del bloque pictórico y la interfase con el sustrato.

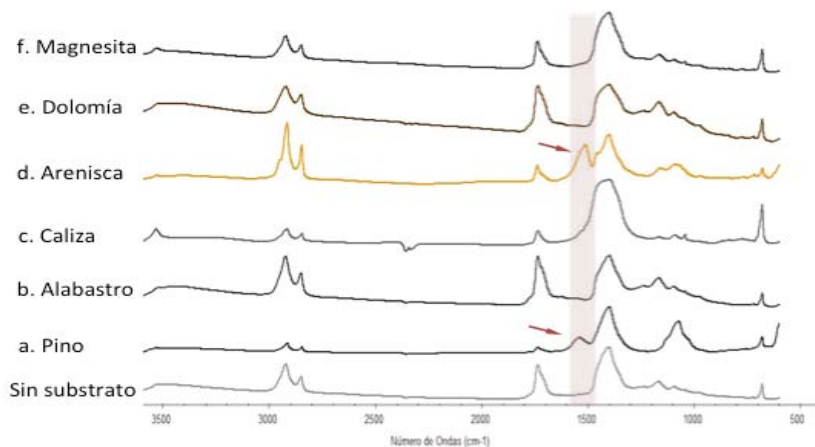


Fig.4.51. Espectros FTIR de las películas de albayalde sobre diversos sustratos. Se ha resaltado la zona en la que aparece la banda de los carboxilatos y con dos flechas los picos que indican la presencia de carboxilatos en las películas de albayalde sobre madera y sobre la arenisca del caso de estudio.

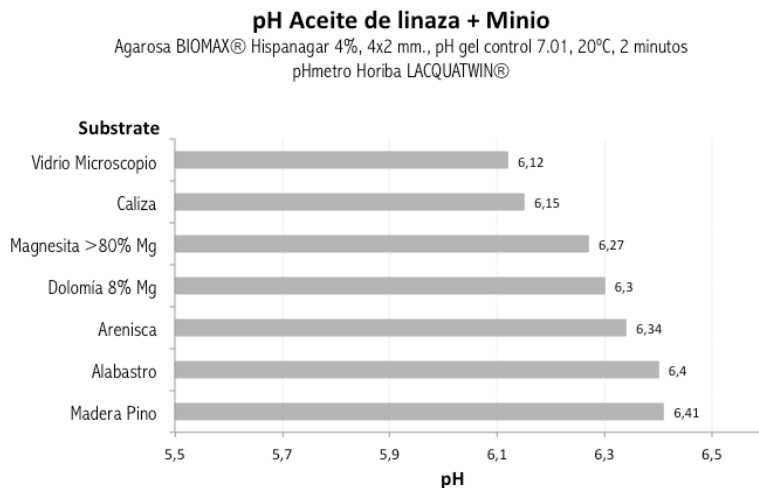


Fig. 4.52. pH de las películas pictóricas de aceite de lino con minio sobre los sustratos de las probetas.

Coincidiendo con la formación de agregados de carboxilatos en estas películas, tanto la probeta de madera como la de arenisca habían modificado sus

pH para igualarse: 5,3-5,4 (Fig. 4.51). En el caso de la película sobre pino, en el área donde las protrusiones ya se habían formado (en coincidencia con la albura de la madera) el pH era de 4,5 mientras que en el área sin protrusiones que secó sobre el duramen el pH había decrecido hasta 4,6. La película de albayalde sobre caliza magnesiana y magnesita tenía un pH de circa 5,3.

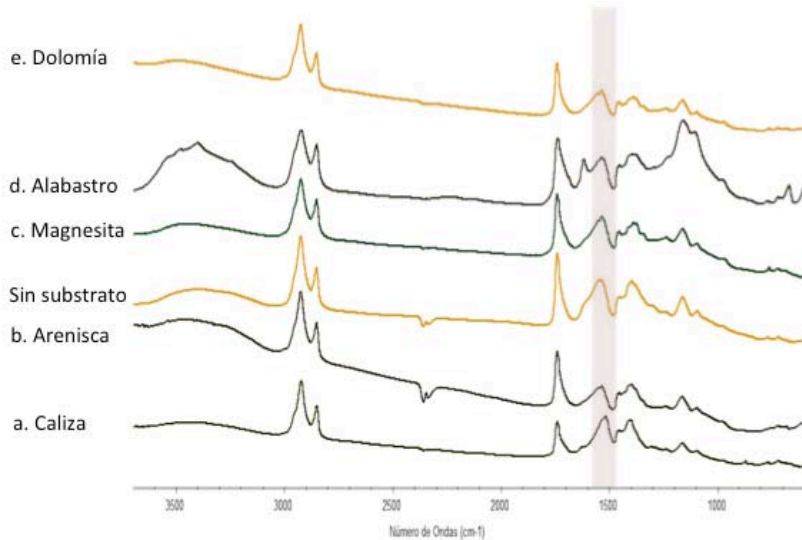


Fig. 4.53. Espectros FTIR de películas de minio sobre diversos sustratos. Se ha resaltado la zona en la que aparecen los picos que indican la presencia de carboxilatos en todas las películas de minio con independencia del sustrato sobre el que envejecieron. Pese a ello, no se localizaron con microscopía óptica ni electrónica agregados de estas sales orgánicas en ninguna de ellas.

En lo que a las probetas de aceite con adición de minio se refiere (Fig. 4.52), el pH de todas ellas se había reducido muy considerablemente: 6,1-6,4. Este dato pone de manifiesto que, transcurridos cuatro años, la presencia minio en la película de pictórica de aceite de linaza amortigua su tendencia a acidificarse sobre vidrio, alabastro y madera. En los tres casos, la presencia del minio ha hecho que la acidificación del aceite se redujese en 2 puntos. Por el contrario, la presencia de minio en las películas de aceite que han envejecido sobre sustratos con carbonato de calcio, no ha alterado su tendencia a adquirir un pH en torno a 6 salvo en el caso de la película que ha envejecido sobre caliza.

En este último caso, mientras que la película de solo aceite tenía un pH de 8, la adición de minio ha dado como resultado un pH de 6,41. De cualquier

modo, las películas de aceite con minio sobre cualquiera de los substratos testados han adquirido un pH muy similar, siempre dentro del intervalo 6,1-6,4.

Así mismo cabe recordar que en todas ellas pudo detectarse, tras tres años de envejecimiento natural, la presencia de carboxilatos centrada en 1500cm^{-1} (Fig. 4.53). Tal y como se ha argumentado en el caso de las películas de albayalde, las reacciones de saponificación entre los ácidos grasos del aceite y los sitios iónicamente activos de las partículas de óxido de plomo, podría explicar también el rápido secado de las películas de minio en superficie mediante la formación de un ionómero que integraría los iones de plomo en la red covalente del polímero, estabilizándola y cerrándola, retrasando el proceso de oxidación e hidrólisis por el oxígeno ambiental, en el interior del bloque.

4.3.6. Medición de la conductividad

a. Caso de estudio

A lo largo de la investigación se tomaron datos de la conductividad en 4 zonas de la superficie del *Sepulcro de Villaespesa*: una figura del fondo del arcosolio (San Juan), el doselete situado sobre la cabeza del yacente, la Jamba del arco de embocadura y el motivo con forma de estrella aplicado en la bóveda del arcosolio. (Figs. 4.54 - 4.56).

Todas las mediciones, con independencia del pigmento implicado en la policromía, estaban en el intervalo $200\text{-}800\mu\text{S/cm}$ a excepción de todas las medidas tomadas en el doselete situado sobre la cabeza de los yacentes (Fig. 4.56), en el que la presencia de sales de origen exógeno podría ser uno de los factores que explicase su elevada conductividad ($800\text{-}1500\mu\text{S/cm}$).

El doselete está sobre la losa que se retiraba, a lo largo de las centurias, para introducir los féretros de los miembros de la familia Villaespesa que se inhumaron en el sepulcro. Considerando que el ciclo del nitrógeno trae consigo la formación de nitratos solubles en agua tras los procesos de descomposición del material orgánico, la presencia de esta fuente de nitratos debajo del doselete del sepulcro podría explicar, al menos en parte, la presencia del material iónico ajeno a la policromía que habría elevado las medidas de conductividad de sus superficies

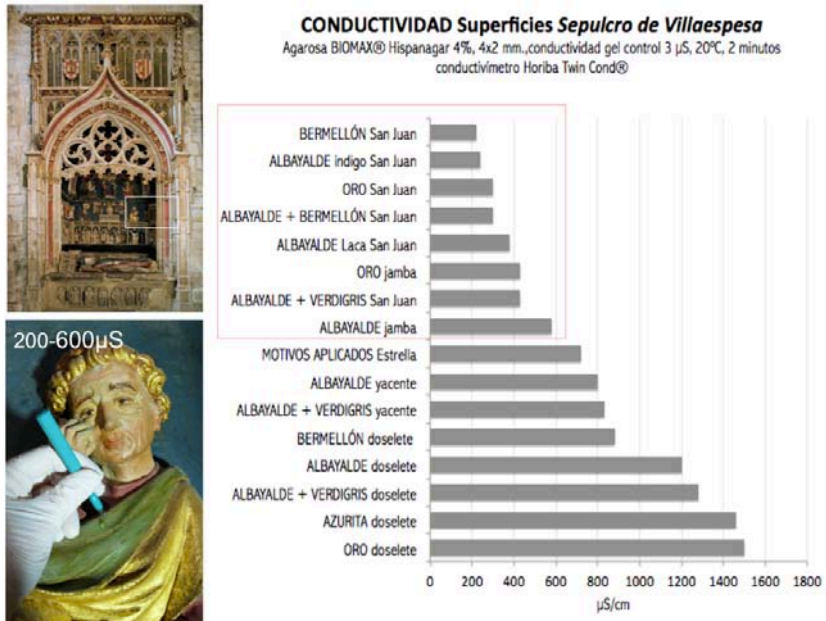


Fig. 4.54. Medición de la conductividad de diversos puntos de la superficie del *Sepulcro de Villaespesa* de la Catedral de Tudela, España. 1421-22. © Gobierno de Navarra.

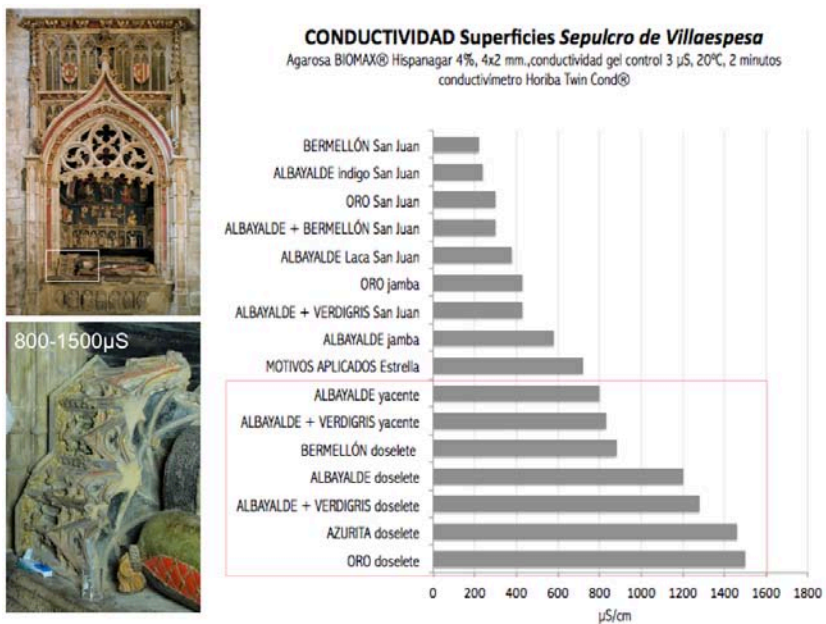


Fig. 4.55 Medición de la conductividad de diversos puntos de la superficie del *Sepulcro de Villaespesa* de la Catedral de Tudela, España. 1421-22. © Gobierno de Navarra.

La conclusión más evidente que se consiguió extraer de la medición de la conductividad en el *Sepulcro de Villaespesa* era que todas las mezclas de pigmentos con aceite de linaza -tras envejecer durante más de 500 años sobre la arenisca de Pitillas- tendían a mantenerse dentro del intervalo de conductividad 200-800 μ S/cm, si bien la presencia de una fuente de sales solubles en el entorno de estas policromías podía elevar estos valores muy por encima de la media en áreas concretas del conjunto escultórico. En ese sentido, la estructura arquitectónica y constructiva del inmueble que lo alberga y las condiciones medioambientales podían ser factores determinantes de los valores de conductividad en policromías sobre piedra.

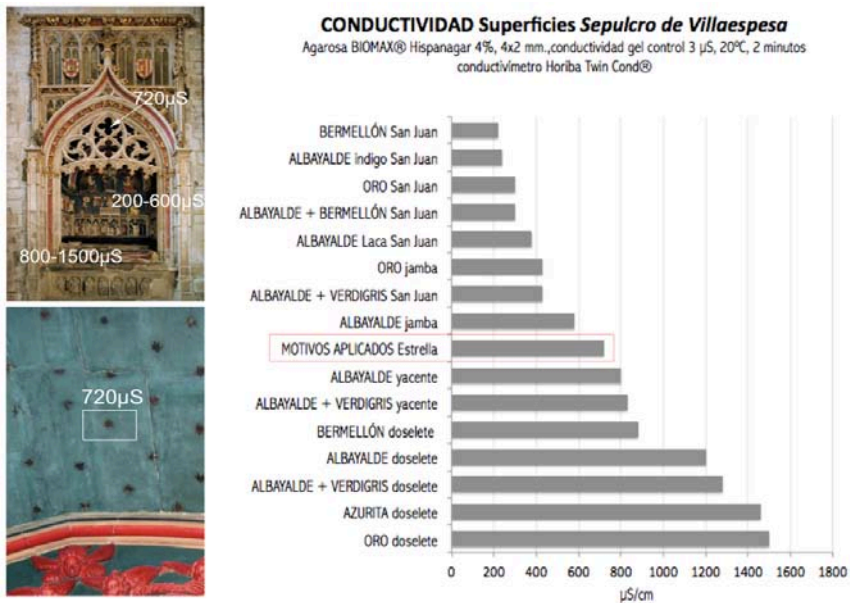


Fig. 4.56. Medición de la conductividad de diversos puntos de la superficie del *Sepulcro de Villaespesa* de la Catedral de Tudela, España. 1421-22. © Gobierno de Navarra.

Para verificar si estas conclusiones eran extrapolables a las policromías al óleo que envejecen en contacto con determinados agregados minerales se tomaron medidas de conductividad en los mismos conjuntos monumentales en los que se había medido el pH. Todos ellos contaban con una antigüedad igual o superior a la del Sepulcro de Villaespesa, habían sido labrados en piedra y policromados al óleo: el *Pórtico de la Gloria* (Fig. 4.57) de la catedral de Santiago de Compostela (La Coruña), la fachada de la iglesia de *Santa María* (Fig. 4.58) en Olite (Navarra) y una escultura (Fig. 4.59) procedente del

Retablo-jubé de la *Capilla de los Corporales* de la iglesia parroquial de Daroca (Zaragoza).

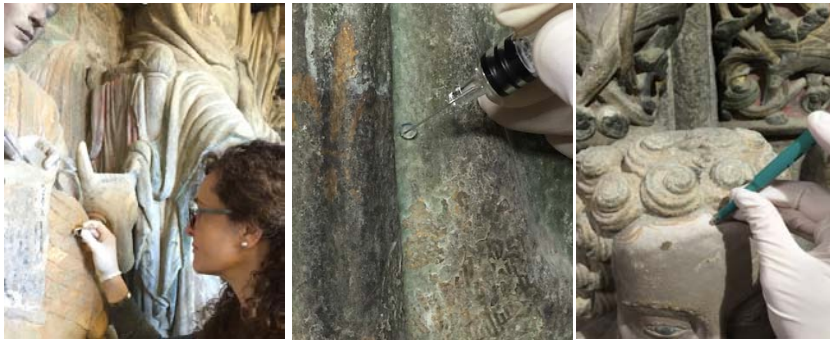
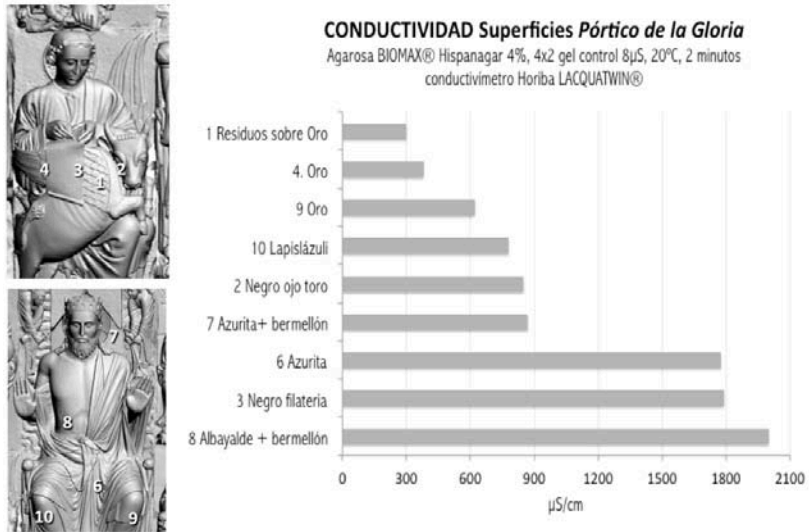


Fig. 4.57. Medición de la conductividad de diversos puntos de la superficie del *Pórtico de la Gloria* de la Catedral de Santiago de Compostela, España. 1188. © Fundación Barrié de la Maza y Fundación Andrew W. Mellon.

Al igual que había ocurrido en el *Sepulcro de Villaespesa* y tal y como las gráficas constatan (Figs. 4.54 – 4.56), tras más de 500 años de envejecimiento sus policromías al óleo presentaban una tendencia general a tener conductividades dentro del intervalo 180-800 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Sin embargo, en todos los conjuntos se detectaron determinadas áreas en las que los valores de conductividad superaban este intervalo (Figs. 4.54 – 4.59).

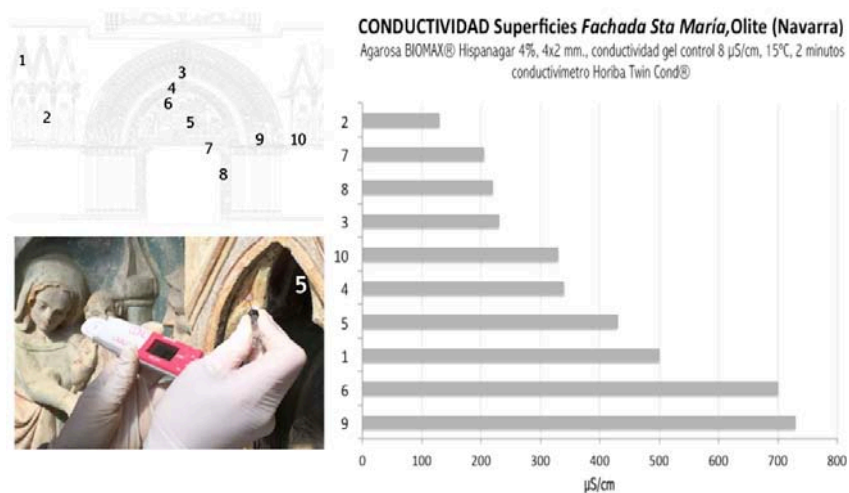


Fig. 4.58. Medición de la conductividad de diversos puntos de la superficie de la *Fachada de la Iglesia de Santa María de Olite*, España. 1274-85. © Gobierno de Navarra.



Fig. 4.59 Medición de la conductividad de diversos puntos de la superficie de la *escultura de Santa Clara* de la *Capilla de los Corporales* de la Iglesia de Santa María de Daroca, España. 1417-21.

Por último, no se consiguieron identificar variables dependientes únicamente del material constitutivo de los sustratos y las policromías de estos conjuntos que pudieran explicar las variaciones de conductividad dentro del rango general 180-800 μ S/cm. Tampoco se consiguió obtener datos que diesen explicación científica a aquellos valores más alejados de dicho intervalo más allá de evidencias, tal y como parecía ocurrir en el *Sepulcro de Villaespesa*, de que las condiciones medioambientales podrían traer consigo por ejemplo el movimiento de soluciones salinas que arrastrasen y depositasen materiales iónicos en la superficie de las policromía o que fomentasen la proliferación de microorganismos que ionizasen compuestos de las policromías y del soporte. La presencia de material de intervención en pasadas campañas de restauración podría explicar también, en algunas zonas, los altos valores de conductividad.

b. Probetas

Para tratar de verificar la trascendencia de los distintos sustratos en la conductividad que adquiere con el envejecimiento una determinada película pictórica así como el papel que podría desempeñar la presencia del albayalde y el aglutinante en la conductividad de las películas al óleo, se tomaron medidas en las probetas preparadas para este experimental. Se midió la conductividad de todos sustratos, de la película de aceite sin pigmento tras envejecer sobre cada uno de ellos y de las de las películas de aceite que contenían albayalde o minio.

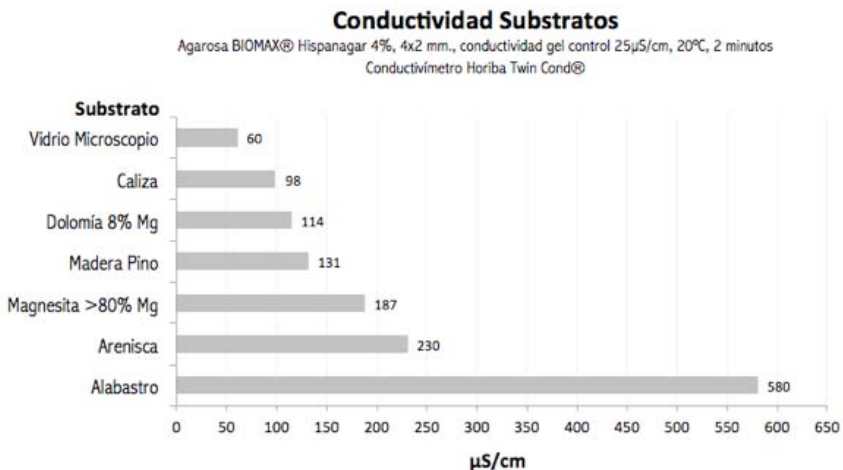


Fig. 4.60. Conductividad de los sustratos de las probetas estudiadas en el experimental de esta tesis doctoral.

Los datos se tomaron en 2014 (transcurridos ocho meses desde que las probetas fueron policromadas), y en 2017, cuando las películas pictóricas contaban con cuatro años de envejecimiento a humedad relativa y temperatura ambiente (14-35°C y 35-80% RH). Todos los datos se cruzaron a través de gráficas en las que se pueden hacer estudios comparados de la influencia de cada sustrato en la conductividad de una misma película pictórica.

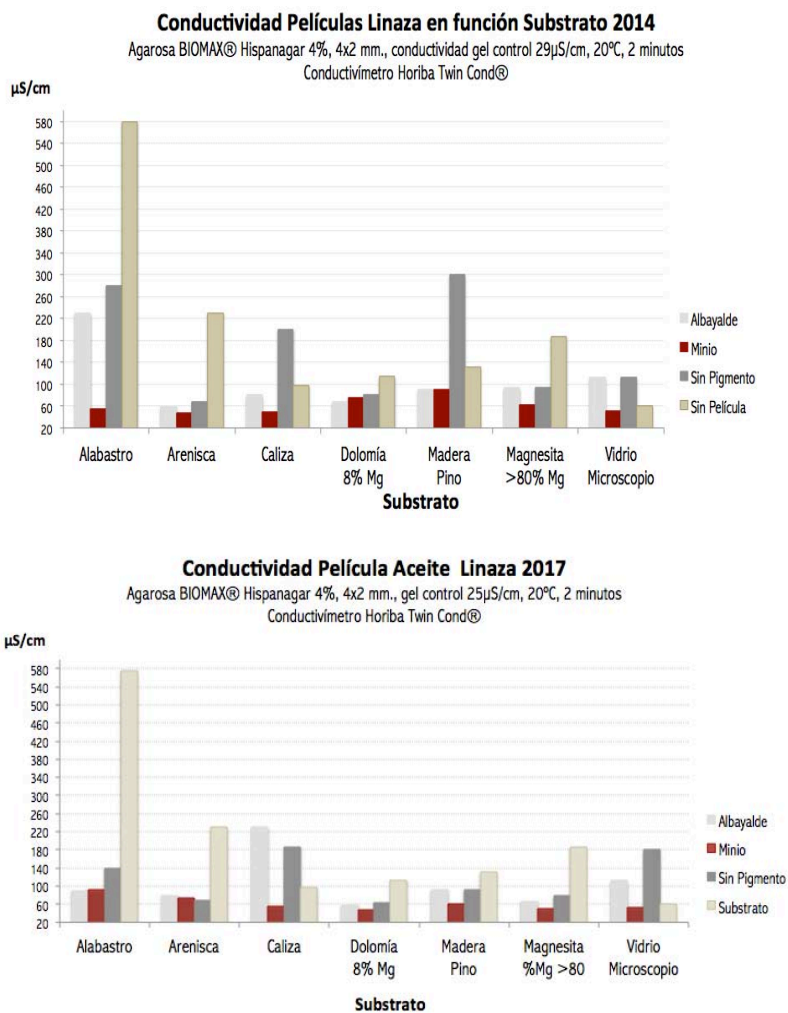


Fig. 4.61. Conductividad adquirida por las películas pictóricas de aceite de lino sobre los sustratos de las probetas. Arriba conductividad en 2014; debajo conductividad de las mismas películas pictóricas en 2017

Tal y como se observa en la figura 4.60, los sustratos tenían una conductividad dentro del rango contenido entre los 60 µS/cm del vidrio y los

580 $\mu\text{S}/\text{cm}$ del alabastro. La arenisca del caso de estudio tenía una conductividad de 230 $\mu\text{S}/\text{cm}$. La magnesita y la caliza magnesiana 187 y 131 $\mu\text{S}/\text{cm}$ respectivamente y la caliza 98. Por último, la conductividad de la madera era 131 $\mu\text{S}/\text{cm}$ y la del vidrio 60 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

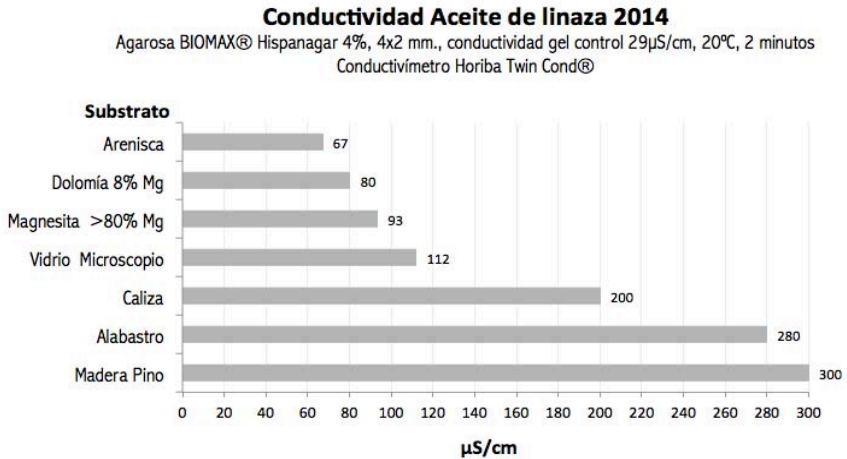


Fig. 4.62. Conductividad de las películas pictóricas de aceite de lino sin pigmento sobre los sustratos de las probetas en 2014.

En relación a la película de aceite, tras ocho meses de secado sobre los distintos sustratos (Fig. 4.62), el intervalo de conductividad de la película era de 67-300 $\mu\text{S}/\text{cm}$. El dato más alto lo arrojaba la película que había secado sobre madera: 300 $\mu\text{S}/\text{cm}$; el más bajo la película que había secado sobre el litotipo del caso de estudio: 67 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Todos los sustratos con carbonato de calcio y menos porosidad (magnesita, caliza magnesiana y arenisca) tenían un efecto reductor en la concentración iónica de la película de aceite y tenían conductividades dentro del intervalo 67-93 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Es decir, tras secar sobre ellos, la película de aceite tenía una concentración iónica menor que la que había secado sobre vidrio y alabastro (112 $\mu\text{S}/\text{cm}$ y 280 $\mu\text{S}/\text{cm}$ respectivamente). El dato de la caliza era inusualmente alto. Pese a que todas las medidas se repitieron un mínimo de tres veces, el dato se mantuvo siempre en el intervalo 279-325 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

El intervalo de conductividad de la película de aceite (Fig. 4.63) se redujo a 64-187 $\mu\text{S}/\text{cm}$ tras envejecer sobre los diversos sustratos durante cuatro años. Más aún, esta tendencia de la película de aceite a reducir su conductividad en el tiempo se verificaba sobre todos los sustratos a excepción de la película que había envejecido sobre vidrio.

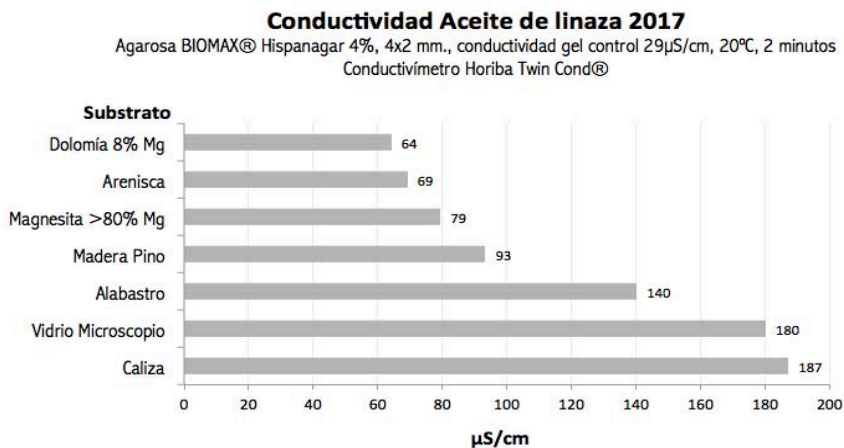


Fig. 4.63. Conductividad de las películas pictóricas de aceite de lino sin pigmento sobre los sustratos de las probetas en 2017.

En relación a la película de aceite con albayalde, tras cuatro años de secado sobre los distintos sustratos, el intervalo de conductividad de la película era de 59-230 µS/cm. El dato más alto lo arrojaba la película que había secado sobre alabastro: 230µS/cm; mientras que la película que había secado sobre la arenisca del caso de estudio presentaba la conductividad más baja: 59 µS/cm. (Fig. 4.64)

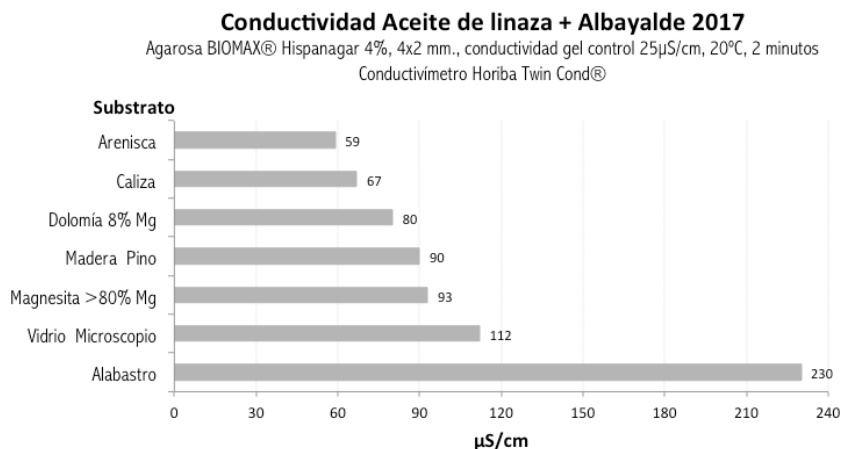


Fig. 4.64. Conductividad de las películas pictóricas de aceite de lino con albayalde sobre los sustratos de las probetas.

Siguiendo la tendencia de la película de aceite sin pigmento, la película de albayalde (Fig. 4.61) que había secado sobre los sustratos con carbonato de calcio estaban en el intervalo 59-93 $\mu\text{S}/\text{cm}$ y había visto reducida su concentración iónica en relación a aquellas que habían secado sobre vidrio y alabastro (112 y 230 $\mu\text{S}/\text{cm}$ respectivamente. Más aún, la presencia del carbonato de plomo reducía ligeramente la concentración iónica de la película con respecto a la película que había secado sobre el mismo sustrato sin albayalde, salvo en el caso del alabastro. El poder secativo de este pigmento (secativo primario) pero también del calcio y magnesio, secativos auxiliares, basado en la disponibilidad de iones que presentan en ambiente ácido y que permiten salificar a los ácidos grasos que se han hidrolizado 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 sustratos con carbonatos calcio y magnesio. En el caso del alabastro, la creciente acidez del aceite no ionizaría, en presencia de humedad, el sulfato de calcio. En ese sentido, cabe la posibilidad de que se haya creado en la superficie de todos estos films ionómeros menos soluble, más estables, menos iónicos y menos hidrosolubles otro tipo de películas pictóricas al óleo reticuladas en ausencia de iones metálicos con poder secativo.

En el caso de la arenisca, la reducción de la concentración iónica en la superficie de la película, podría estar relacionada con la insolubilidad de los carboxilatos de plomo y de calcio que el FTIR había detectado. De hecho, en la película de albayalde sobre madera, película en la que también se formaron carboxilatos, la conductividad se había reducido también muy levemente (Fig. 4.64).

En el caso de la película de aceite que aglutinaba minio (Fig. 4.65), la reducción del intervalo de conductividad fue todavía mayor que en la de albayalde (48-91 $\mu\text{S}/\text{cm}$) y afectó a todas las películas con independencia del sustrato sobre el que hubieran envejecido. El valor más alto de concentración iónica lo presentaba nuevamente la película que había envejecido sobre alabastro: 91 $\mu\text{S}/\text{cm}$. La caliza magnesiana y la magnesita presentaban los valores más bajos (48-49 $\mu\text{S}/\text{cm}$). En este caso, la presencia de carbonato de calcio y magnesio en el sustrato no parece haber sido determinante dado que la película que secó sobre vidrio redujo su concentración iónica con la misma intensidad. Cabe recordar que la película de minio había formado carboxilatos sobre todos los sustratos y que estas películas pictóricas secaron al tacto en menos de una semana. Al igual que se ha propuesto para las películas de albayalde que habían formado carboxilatos, la reducción de la concentración iónica en la superficie de la película, podría estar relacionada con la

insolubilidad de los carboxilatos de plomo (que el FTIR había detectado) y que contribuyen a hacer la superficie de estas películas menos solubles y menos iónicas.



Fig. 4.65. Conductividad de las películas pictóricas de aceite de lino con minio sobre los sustratos de las probetas.

4.3.7. Diseño del croquis del sistema pictórico del caso de estudio:

Para facilitar una discusión de los resultados del experimental y cumplir con los objetivos que se habían planteado, se muestra a continuación el croquis de la probeta de albayalde sobre arenisca diseñado (Fig. 6.6). Esta probeta reproducía el sistema pictórico sustrato/interfase/película pictórica presente en la mayor parte del *Sepulcro de Villaespesa* y cabía la posibilidad de que en ella se hubiesen conseguido reproducir algunas de las reacciones químicas y mecanismos físicos que pudieran explicar la adhesión, cohesión, pH y conductividad de las policromías del sepulcro.

En el croquis diseñado se integran aquellos datos y evidencias que ha ido arrojando el experimental en relación al pH y la conductividad de la película y el sustrato (así como de la interfase). En él se han introducido también algunos datos que aporta la literatura acerca de la cinética de la ionización del carbonato de calcio en medio ácido, neutro y básico. Del mismo modo, se ha incluido igualmente el resultado de la hidrólisis del aceite de linaza y la ionización del albayalde en medio ácido. Por último, se ha intentado ilustrar el modo en el que un sustrato con un tipo de porosidad como el que caracteriza a la arenisca

objeto de estudio, permitiría mantener en mayor o menor medida agua o humedad estacionada cerca de la interfase entre el sustrato y la película.

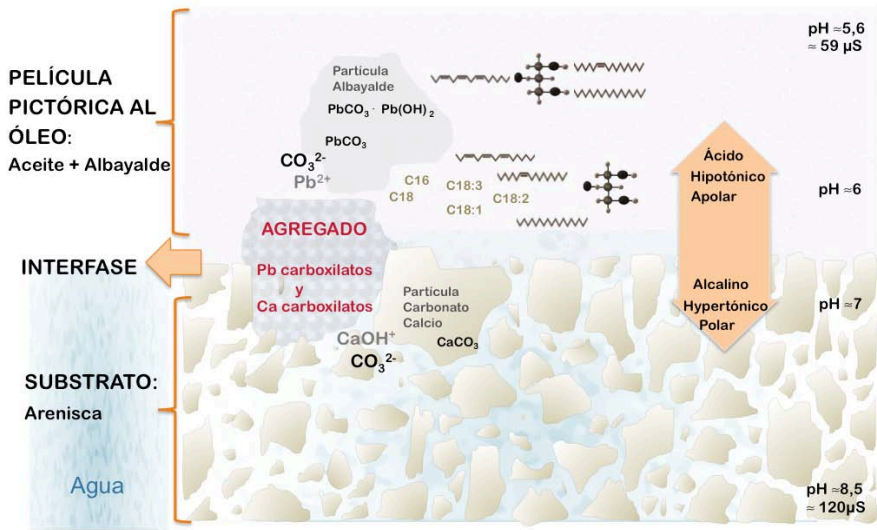


Fig. 4.66. Croquis de la probeta PbS (película de albayalde sobre arenisca) entendida como modelo experimental para el estudio de la formación y agregación de carboxilatos de plomo y calcio.

5. CONCLUSIONS

This research studies the transcendence of the underlying lithotype in the properties of paint films on stone as a consequence of some mechanisms that explain the formation, deposition or migration of new by-products of organic, inorganic and mixed nature. Such changes influence the aesthetic appearance of the sculptures surface but they can also influence dramatically their durability. Nevertheless the chemical reactions involved in the degradation/stability of polychromies on the most characteristic varieties of stone, typically used in sculpture remain partly unexplained. It is necessary to understand polychromies on stone sculptures as complex systems composed of several individual elements, but is equally necessary to add the time variable and understand them not as static but dynamic systems of elements that change over time. The changing nature of these films may be conditioned by the specific composition of the materials themselves but also by the way they have been combined in the layer, by the nature of the underlying films and by the specific lithotype where the film-forming materials dry and age.

Even more, the accumulation of reactive products on the painted layers on stone modify the composition of the paint film, causing degradation over time and inducing significant changes in properties such as pH, conductivity and solubility. Recent in-depth studies have considered the implications of the presence of certain binders, fillers and pigments in the mechanical and dimensional properties of films on paintings, as well as the effects that, certain environmental conditions (temperature and moisture) can have in these properties. Further advances in the physics, chemistry and conservation-restoration aspects of the composition and properties of pictorial binders are necessary, particularly to shed more light on the way in which they change when applied on stone or on diverse stone types.

Such surface layers on stone can present substantial challenges for the visual interpretation of painted surfaces, the accurate scientific characterization of the original materials, and the development of appropriate and effective cleaning methods. Keeping invasive intervention to the minimum, it is important to update the information available about the interactions between the different substances used in the cleaning and the different supports, as well as the by-products involved in the new complex and dynamic polychromy-system.

Oil paint has been widely used throughout history usually associated to movable supports such as canvases, panels or metal plates. Painting stone

sculptures represents a particular pictorial genre that poses specific conservation issues; many remarkable examples have been documented from the antiquity to the modern times even though most of them have been lost and the literature about their production, aging, degradation and conservation is scarce. Very few stone sculptures conserve their original polychromy nowadays. In this study, the exceptional condition presented by a medieval Spanish polychrome stone sculptures suggested that far from a dramatic decay, the complex balance acquired over time by the oil paint film in contact with specific mineral assemblages forming the inorganic substrates could be responsible for their unexpected durability. An art-history approach, a physical-chemical approach, and an art technological approach have been necessary to set not only the state of the art but also to pose some questions intended to bring more light about who and how created such durable polychromies.

The results of the experimental chapter of the present PhD thesis have demonstrated that the changes in composition experienced by these oil paint films during ageing differ as a function of the composition of the underlying substrate. The subsequent research was addressed to the better understanding of the consequences in pH and conductivity of artist choices regarding the use of some specific stone substrates (understood as mineral assemblages), binders or pigments in polychrome stone sculptures.

The initial part of this research consisted of an historical investigation about how style and technical solutions of Burgundian polychrome-stone sculptures were diffused in Spain c. 1417-1422. As a result of this historical research it has been known that the artists who created the case study of this PhD thesis, the Tomb of Chancellor Villaespesa in the cathedral of Tudela (Spain) were trained, either directly or indirectly, in the new style typical of Burgundian polychrome stone sculpture found in the workshops of the sculptor Claus Sluter and the painter Jean Malouel at the chartreuse of Champmol, near Dijon (France), circa 1396-1406. Some of the artists who created the study case had been partners of Claus Sluter and had brought to Spain not only the new fashionable Burgundian style but also an interesting and in some way innovative art technology to paint stone sculptures. (Aguado-Guardiola et al. 2014). The results of this research have been discussed at the Institut national d'Histoire de l'Art, in Paris. The editors of the proceedings of the meeting (Dubois et al 2014, 14) underlined the relevance of our findings as they were finally giving a conclusive answer to a secular enigma of the medieval European sculpture history: why a young artist named Juan de la Huerta, just arrived from Daroca (Aragon, Spain) to Champmol (Burgundy, France) in the middle of the 15th century was considered at that time the best sculptor in Burgundy and the only one able to finish the masterpieces initiated by Claus Sluter in Champmol

following the accurate technical approach and delicate style of the Dutch master after he died. In this research, the materials and technical solutions found in the case study were also studied from the same art history approach. According to this, historical sources have proved to be useful to identify the quarry and lithotype of Tomb of Chancellor Villaespesa in the Cathedral of Tudela which was carved on a tertiary sandstone with a high percentage of calcium carbonated minerals, extracted from the Pitillas stone quarries in the 15th century.

From an Art Technology perspective, setting paint layers on the surface of the stone involves an interruption in the material continuity of the work of art. A border is always generated between the stone and the layers of paint (which also imply between different thermodynamic systems). This border is usually named the interface. But this interface does not always imply an interruption between layers of different nature but a new physical space where the reactions between the constituent materials of the support and the painted film are generated, giving rise to new intermediate layers, with diverse composition and properties. From the side of the sculptor and the painter, the correct interpretation of the interface behaviour results not only into the adhesion and in to the durability of the paint layer but also in the preservation of the stone. This understanding results from the knowledge of both artists' materials and the way stone and polychromy properties respond to fluctuating environments. From an art technology point of view, the presence of lead white and calcium carbonate in the samples evidence that the artists could have had some sort of empirical knowledge not only about the role of lead ions in the fast “dry-to-the-touch” effect in drying oils but also about the fact that calcium can act as an auxiliary siccative. This could explain not only the accurate selection of the lithotypes used for carving the case studies (both are cemented with calcium carbonate) but also the presence of white lead (alone or in mixtures with calcium carbonate) in the ground underneath some of the paint layers in The Tomb of Villaespesa.

Following an Art Technology approach mock-ups prepared in the present PhD were based on the results of analyses of the case study and make with similar lithotypes, binding media and pigments. Other sets of mock-up were also prepared for comparison purposes. Some key information about the creation of these durable painted sculptures and some of the materials involved in the balances and behaviour of polychromies on stone as complex and dynamic systems had been obtained. Understanding the properties of such paint films, their adhesive and cohesive forces and their solubility as a result of changes in their composition is not easy. When lying on stone sculptures the changing environmental conditions but also the specific nature of the materials and techniques selected for carving and coating the sculptures determine the physical-chemical properties and behaviour of the paint film at the moment of

creating the artwork, during its ageing as well as after any conservation treatment. Despite the focus of this PhD thesis are the scientific and conservation aspects of the oil paint films behaviour after ageing in contact with mineral assemblages, it is equally noticeable that the stability acquired in time for the polychromies here presented is the result of historic and art technology issues: the empiricism behind most of artists' material choices (such as the use of a specific stone and lead white and linseed oil to create hard, quick dry-to-the touch and very stable films in time even under some adverse environmental conditions), highlights the thorough empirical understanding of the mid-to-long term expected properties artists had of the materials they were using.

Following a scientific approach, in the present PhD research the analytical study (Scanning Electron Microscopy, X-ray Diffraction, Light Microscopy, Fourier Transform Infrared Spectroscopy, X-ray Fluorescence and Chromatography) led to the identification of the lithotype and some of the pigments and binder present in the study case. Previous analytical reports pointed out the presence of white lead bounded with linseed oil in the Tomb of Villaespesa. The presence of big, round and semi-transparent aggregates in the bulk of the paint layers containing lead pigments as well as in the film-stone interfaces in the polychromy of the study case evidenced the phenomena of aggregation of metal soaps.

Oil paint films are complex, open and dynamic systems that experience changes in their chemical composition in time. As it has been extensively referred in the specialized literature already discussed in the state of the art of the present PhD thesis, oil paint films dry and age through a combination of four main processes: oxidation (with the formation of more acid and polar products), hydrolysis (with the consequent depolymerization and formation of more acid compounds), polymerization (with the formation of products of greater molecular weight) and finally, ionomers and carboxylates and other salts formation in the presence of metal ions. Due to their complex kinetics, some of these metal carboxylates form aggregates, which can not only change from amorphous state to a most ordered crystalline one (with characteristic vibrational states of their molecules identified by means of FTIR spectra) but also from a liquid to semi solid or even solid phase. As proposed by scientific literature metal carboxylates also migrate through the paint film to the surface forming aggregates, protrusions and crusts (if subjected to specific environmental conditions) that are responsible for several optic and aesthetical surface alterations. Moreover, these mechanisms can be catalyzed by the temperature, moisture, humidity, water and UV radiation.

As a consequence of these changes in their composition, some of the chemical-physical properties of the oil paint films such as their solubility, pH, conductivity, as well as their cohesion and adhesion forces, also change contributing to increase or to reduce the stability of the entire painted system. Such mechanisms can be significantly influenced by the oil profile, the composition and morphology of the pigment particles, the eventual presence of additives but also by reactants present in the substrate and the environment.

The research developed in the last years around the complexity of the manufacture, drying and aging of modern oil paints containing inorganic fillers such as gypsum, silica and calcium and magnesium carbonates has also inspired and stimulated the analytical research about changes in composition, pH and conductivity of the paint films ageing in contact with mineral assemblages. One of the main objectives of the experimental of this PhD thesis were: to study the composition, pH and conductivity of the study case, with a special focus on lead white oil paint film, since it was the film in contact with the stone substrate; to study the influence of the different underlying substrates in pH and conductivity of a same given lead white oil paint film; to study the influence of these underlying substrates in the occurrence of carboxylates (this is, to know in which films it is possible to identify them and how); and finally, to characterize the aggregation of calcium and lead carboxylates in these experimental models.

For this purpose and in order to complement the analytical information already existing on the case studies new cross-sections from The Tomb of Villaespesa were prepared and analyzed. After staining with rhodamine B the cross-sections of some of the samples from the case study, clearly detectable areas with an intense orange fluorescence under green excitation could be observed at the surface, in the bulk and the interface between the sandstone and the lead white oil paint film. This red-orange fluorescence of rhodamine B could be understood as a positive result for drying oils and some free fatty acids, maybe salificated.

Regarding conductivity measurements, the ionic strength of most of the surfaces of the Tomb of Villaespesa were within the range 200-800 $\mu\text{S}/\text{cm}$. In what refers to pH, oil paint films are known to hydrolyze and acidify in time, reaching values close to pH4. Nevertheless, values very close to neutrality (pH7) were observed in the pH of oil paint films of Tomb of Chancellor Villaespesa after 600 years of natural ageing. It is important to note that this tendency to reach neutrality in time has been also observed in other four medieval stone polychromed sculptures considered in our research.

The unexpected pH values observed in the Tomb of Villaespesa stimulated a multi-analytical study on mock-ups with several substrates (glass slides, pine wood, limestone, alabaster, magnesian limestone, magnesite) to understand the chemical processes that could have been responsible for the pH and conductivity values observed in the oil paint film. Some of those mock-ups were later used as experimental models for the study of carboxylate aggregation. All the mock-ups were naturally aged at room environmental conditions for four years.

All the pH measurements taken from the actual case studies were close to neutrality (pH 7). Regarding the representative samples, the pH of the sandstone was 8,02. After seven days drying, the lead white film on this stone substrate had a pH value of 7,1. After two years of natural ageing at room temperature and relative humidity, the acidity of the paint film had increased to 5,6. Protrusions appeared and the pH began to raise until 5,9.

The mock-ups prepared with the same lead white oil paint film ageing for three years on microscope glass reached a pH value of 4,6, being 4,4 for the same paint film on alabaster. In the case of the paint film on the pine panel, the pH was 5,4 at the sapwood area where protrusions had already formed, whereas the pH at the heartwood had decreased to 4,6.

All the films in the experimental models and mock-ups mentioned above were analyzed using FTIR microspectroscopy and SEM-EDX. Lead and calcium carboxylates had formed and aggregated in the sandstone and the pine wood ones. Transparent, gelatinous and round aggregates were found in the film of the representative sample of the study case (PbS) simulating the white lead oil film on sandstone and that had been aged for four years. Special mention has to be made to the mock-up on pine wood. Whereas the part of the paint film dried on the heartwood had no macro visible protrusions, there was a dense area of protrusions in the paint film that had dried on the sapwood. A huge abundance of carboxylates clusters was identified in these protrusions by means of SEM-EDX and micro FT-IR. After placing the transparent area of the aggregate in the diamond anvil cell and analyzing, a clear carboxylate peak centered at 1545 cm⁻¹ was identified in the FTIR spectrum. As the beam approached to the end of the transparent area of the protrusion, the carboxylate peak in the spectrum became a shoulder at 1538 cm⁻¹. No aggregates have been identified when similar paint films aged on any of the other substrates tested in this study yet (glass microscope slides, alabaster, magnesian-limestone and limestone). The aggregates characterized in lead white films on sandstone and on pine wood were composed not only by lead carboxylates as expected but also by calcium alkanooates (two sharp bands at 1575 and 1539 cm⁻¹ and a shoulder at 1465 cm-

1). To conclude, three different areas with different composition were found in the aggregate: the first one was characterized by the presence of the signals of the drying oil and the lead white alone. The second area presented the expected signals of lead soaps. The most surprising area was the third one, where not only lead carboxylates were found but also calcium carboxylates were detected.

The formation of these aggregates is even clearer looking at the BSE images image performed at low pressure evidenced the punctual aggregation of some dark globular masses in the clear lead white matrix, not only at the surface of the film but also at the interface stone-paint film and inside the bulk. SEM-EDX local analysis pointed out the presence of a big amount of calcium, and a small amount of lead in these aggregates.

When carboxylate aggregates formed in oil films and containing calcium or lead carbonates are analyzed by means of micro FT-IR, spectra with lead or calcium carboxylate bands are not obtained easily since they are usually weak, but also because carboxylate signals become hidden by the broad carbonates bands centered at 1405 cm^{-1} if lead white or calcium carbonate particles are present. For this reason, sampling carboxylate aggregates in lead white oil paint films has to be done with a very sharp needle under the microscope, taking only the transparent areas where the concentration of carbonates is expected to be lower and avoiding touching any surrounding pigment particle.

Since different spectra from diverse areas of the same sample in the diamond cell can show different carboxylate signals, the calcium and lead soaps seem to be dissolved in the same cluster but to some extent segregated. This suggests that calcium might have probably worked as an auxiliary ion in the mechanism of lead metal soaps' migration and aggregation. According to the data obtained in this research, calcium carbonates present in the lithotypes of the case studies here presented could act as a 'reserve' of Ca^{2+} ions in acidic conditions ($2 < \text{pH} < 4.7$) but also of CaOH^- ions in basic conditions ($6.7 < \text{pH} < 13$) [Dolgaleva et al. 2015]. Calcium ions might have been taken from the stone substrate, at the cation and anion sites of the mineral surface. These ions could have contributed not only to the cross-linking of the film increasing the dry-to-the touch effect of lead paint films in the surface; they could also have conformed free fatty acid reservoirs by forming soaps with them. The porosity of the stone as well as the moisture, humidity and water in the porous substrates could have been key factors influencing the phenomena of carboxylate aggregation.

The availability of lead and calcium ions in the oil paint film can also enhance the cohesion of the bulk paint, increasing its flexibility and stability

(Tumosa et al 2004; Tumosa and Mecklenburg 2005). Furthermore, changing from a semiliquid to a solid phase state in the interphase and inside the pores of the stone substrate, the aggregates could generate specific mechanical bonds with the paint film-stone system, enhancing the mechanical adhesion between both phases. The formation of calcium and lead metal soaps (anionic surfactants) and aggregates in the interface paint film-stone strengthens the affinity between the ionic, polar, alkaline and hydrophilic stone substrate with the non-polar, acidic and hydrophobic film.

As previous research has stated, the fact that calcium ions in the substrate but also lead ions in the paint film can be dissolved by the increasing acidity of the drying oil could suggest that pH conditions have changed. Furthermore, the formation and aggregation of new by-products such as lead and calcium carboxylates could generate a new interface between the paint film and these porous substrates, thus promoting chemical adhesion forces as well as the mechanical adhesion of the phases when a porous substrate is present. When these aggregates change from a semiliquid state to a semisolid or solid one at the interphase film-stone (inside the pores of the stone substrate), they can generate specific mechanical bonds within the paint film-stone system, enhancing the mechanical adhesion between both phases.

Another relevant aspect to note is that saponification reactions in the oil film in presence of lead and calcium ions dissolved from the alkaline substrate and pigments seem to interrupt the acidification process in the oil paint film. For example, the acidity of white lead oil paint films increase after ageing on a microscope slide; nevertheless, a porous and alkaline sandstone substrate changes the natural tendency of oil paint films to become more hydrolyzed and acidic in time.

The alkaline porous substrate, the increasing acidity of the linseed oil and the alkaline lead white could promote carboxylate formation and aggregation in presence of water or moisture. Furthermore, according to data obtained in this research, the presence of aggregates influences the surface pH of oil paint films: in the case of the paint film on the pine panel, the porous sapwood area where protrusions had already formed became less acidic in time, whereas the pH had decreased at the heartwood where the film did not present any carboxylate protrusion.

As it has also been observed, the presence of calcium carbonates in neutral or alkaline substrates can influence not only the metal soap aggregation but also the pH and the conductivity of oil paint films containing lead. All the pH measurements taken from the actual case studies were close to neutrality (pH

7) and the ionic strength of most of their surfaces were in the range 100-800 $\mu\text{S}/\text{cm}$. This facts suggests that, due to saponification reactions (among others), these films could become less hydrolyzed, less ionized, less acidic and less soluble in time.

From a conservation science approach, it seems important to note that according with the results of the present PhD thesis, a given paint film acquires different pH and conductivity values depending on its ageing on limestone, alabaster, sandstone, magnesite, magnesian-limestone, glass or wood. It is for this reason that when designing any conservation strategy which involves the use of any aqueous method, monitoring surface pH and conductivity as well as understanding solubility issues and the adhesion forces existing between soils, the paint layer and the stone substrate are needed to minimize risks and preserve the balance acquired by the artwork over time.

Carboxylate aggregates formed in the oil paint films and in the interface existing between it and the inorganic substrate pose an extreme complexity in day-to-day conservation practice. Understanding the properties of such films, the chemical-physical mechanisms governing their adhesive and cohesive forces, and their surface pH is not easy. Furthermore, if such mechanisms are not understood properly, conservation materials and methods and even environmental conditions can interfere in the performance of the painted structure and compromise the stability of the system in the long term.

Understanding degradation and failure issues usually focus conservator-restorers' challenges. However, stability issues also deserve special attention. In day-to-day conservation practice there is sometimes a tiny gap between analytical results and conservators' understanding of some fundamental properties of artists' materials and the physical and chemical balances they acquire overtime. pH (but also conductivity) measurements have turned into an easy, useful and usual procedure for conservators to understand some of the issues dealing with the aging of oil paint films and the changes in some properties such as their water sensitivity. Adjusting pH (and conductivity) of the aqueous systems used in conservation treatments such as cleaning or consolidation to those of the paint films (also understood as a semipermeable membrane), prevent them from being subjected to ionization, leaching, swelling, ion diffusion, osmotic pressure and other phenomena which could compromise the stability of the oil paint film The conservation of these materials should involve:

- Establishing protocols that consider the complexity of their technical and material nature,

- Determining the potential risks posed by conservation materials and methods to the constituent materials of the work of art,
- Taking into account which reactions are likely to take place in the mid-to-long term under different environmental conditions once the conservation treatment has been completed.

To conclude, from a scientific perspective, there are many questions still open regarding the carboxylate behaviour such as the design of a convincing theoretical model to explain their occurrence in a paint film and the understanding of the conditions, reactions and mechanisms that make them aggregate to each other or to change phase. The presence of different substrates influence pH and conductivity of a given oil paint film containing lead white. Mineral assemblages as well as available ions present in the substrate of a given oil paint film containing lead white play a fundamental role not only in the pH and conductivity values measured on the surface of the paint film but also in the eventual formation, migration and aggregation of lead and calcium carboxylates within it. In this research it was observed that saponification reactions and carboxylate aggregation in lead white oil paint film contributed to make the paint films less acidic, less ionized, less hydrolyzed and less soluble after ageing on Pitillas sandstone and on pine wood at room environmental conditions after four years of natural ageing. The same given paint film became more acid and more ionized after ageing on a glass slide (and no signals of carboxylate formation were found by means of FTIR spectroscopy yet).

From a conservation perspective however, it would be interesting to understand in which conditions the reactions and phenomena of formation and aggregation of carboxylates could contribute to a dramatic decay of some specific oil paint films or, on the contrary, when could they stabilize oil paint films by acting as plasticizers, surfactants or enhancing adhesion.

Carboxylate aggregates formed in the oil paint films and in the interface existing between it and the inorganic substrate pose an extreme complexity in day-to-day conservation practice. Understanding the properties of such films, the chemical-physical mechanisms governing their adhesive and cohesive forces, as well as their surface pH and conductivity is not easy. Furthermore, if such mechanisms are not understood properly, conservation materials and methods and even environmental conditions can interfere in the performance of the painted structure and compromise the stability of the painted system in the long term. Monitoring surface pH and conductivity as well as understanding solubility issues and the adhesion forces existing between soils, the paint layer

and the substrate is needed when designing any conservation strategy to minimize risks and to preserve the balance acquired by the artwork in time.

6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAMO, P. y VIOLANTE, P., Weathering of rocks and neogenesis of minerals associated with lichen activity, *Applied Clay Science* 16, ELSEVIER, 2000, pp. 230-31.

AGUADO GUARDIOLA, E., MUÑOZ SANCHO, A., e IBÁÑEZ FERNÁNDEZ, F., Francisco Climent Saper y Pere Joan: nuevas aportaciones documentales e hipótesis de trabajo, *Artigrama* nº 27, 2012, pp. 361-374.

AGUADO-GUARDIOLA, E.; MUÑOZ-SANCHO, A.M. e IBÁÑEZ FERNÁNDEZ, J., 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, 2014, pp. 91-102.

AGUADO-GUARDIOLA, E. y FUSTER-LÓPEZ, L., The role of stone substrate in the stability of oil paint films. An insight into some issues influencing durability and conservation. En K. SEYMOUR (ed.), *Polychrome Sculpture: Tool Marks, Construction Techniques, Decorative Practice and Artistic Tradition*. Tomar: ICOM-CC, 2017, pp. 16-26.

AKERLUND, L., Efflorescence in paintings and the role of moisture, 2013 Disponible en: http://www.collectiewijzer.nl/2013/01/18/efflorescence-in-paintings-and-the-role-of-moisture-by-luciana-akerlund/#_ftn1 (consulta 15/4/2013)

ALTADILL, J., Artistas exhumados, *Boletín de la Comisión de Monumentos Históricos y Artísticos de Navarra*, 1921, pp. 146-151, espec. p. 147.

ALTADILL, J., El arte sepulcral en Navarra. Mausoleo del canciller Villaespesa, *Boletín de la Comisión de Monumentos Históricos y Artísticos de Navarra*, 65, 1926, pp. 23-43.

ANCHO VILLANUEVA, A. y FERNÁNDEZ-LADREDA, C., *Portada de Santa María de Sangüesa. Imaginario románico en piedra*, pamplona, Fundación para la Conservación del Patrimonio Histórico de Navarra, 2010.

ARNOLD, A. y KUENG, A., Crystallization and habits of salt efflorescences on walls I. Methods of investigation and Habits'. En *V Congrès international sur l'alteration et la conservation de la pierre*, Lausanne, 25-27 septiembre, 1995, vol. 1, pp. 255-277.

ARNOLD, A. y ZEHNER, K., Salt weathering on monuments. En *First International Symposium on the Conservation of Monuments in the*

Mediterranean Basin, Brescia, Ed. F.Zezza, 1990, pp. 31-58.

ARTELAN RESTAURACIÓN S.L., *Memoria final de la restauración del Sepulcro del Canciller Villaespesa de la Catedral de Tudela. Navarra*. Informe inédito conservado en la Biblioteca de la Sección de Bienes muebles y Registro del Patrimonio del Gobierno de Navarra - Institución Príncipe de Viana. 2006.

ARTELAN RESTAURACIÓN S.L. *Documentación y actuaciones previas de conservación en el claustro gótico de la catedral de Pamplona (Navarra)*. Informe inédito conservado en la Biblioteca de la Sección de Bienes muebles y Registro del Patrimonio del Gobierno de Navarra - Institución Príncipe de Viana. 2008.

AZCÁRATE, J. M^a, El maestro Hanequin de Bruselas, *Archivo Español de Arte*, tomo XXI, Madrid, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Instituto Diego Velázquez, 1948, pp. 173-188, espec. p. 176.

AZCÁRATE, J. M^a, *La arquitectura gótica toledana del siglo XV*, Madrid, Instituto Diego Velázquez, del Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 1958, p. 13.

BERTAUX, E., Le mausolée de Charles le Noble a Pampelune et l'art franco-flamand en Navarre, *Gazette des Beaux-Arts*, XL, 1908, pp. 89-112.

BESSAC, J-C.: *L'Outillage traditionnel du tailleur de pierre de l'Antiquité à nos jours*, Paris, Centre Nationale de la Recherche Scientifique, 1987.

BIALOSTOCKI, J., *Estilo e Iconografía. Contribución a una ciencia de las artes*, Barcelona, Barral, 1973, p. 98.

BERNER, R.A., Calcium Carbonate Concretions Formed by the Decomposition of Organic Matter, *Science* 159, 1968, pp. 195-197.

BOON J.J. et al., Mechanical and chemical changes in Old Master paintings: dissolution, metal soap formation and remineralization processes in lead pigmented ground/intermediate paint layers of 17th century paintings'. En *13th Triennial Meeting Rio de Janeiro Preprints*, ICOM-CC, 2002, p. 404.

BOON J.J., KEUNE K y ZUCKER J., Imaging analytical studies of lead soaps aggregating in preprimed canvas used by the Hudson River School painter FE Church, *Microsc Microanal* 11(Suppl 2), 2005, pp. 444-445.

BOON, J.J., Processes inside paintings that affect the picture: chemical changes at, near and underneath the paint surface. En J.J. BOON y E.S.B. FERREIRA (eds.), *Reporting Highlights of the De Mayerne Programme*, 2006, pp. 21-32.

BORDIGNON, F., POSTORINO, P., LAURENZI, M., The Formation of Metal Oxalates in the Painted Layers of a Medieval Polychrome on Stone, as Revealed by Micro-Raman Spectroscopy, *Studies in Conservation* 53, 2008, pp.158-169.

BOUCHERAT, V., Nouveaux éclairages sur l'oeuvre de Claux de Werve. En *L'art à la cour de Bourgogne. Le mécénat de Philippe le Hardi et de Jean sans Peur (1364-1419)*, catálogo exposición (Dijon, 2004), París, Réunion des Musées Nationaux, Musée des Beaux-Arts de Dijon, The Cleveland Museum of Art, 2004, pp. 320-321.

BRINKMANN, V. y BENDALA, M., *El color de los dioses. El colorido de la estatuaria antigua*. Madrid. Museo Arqueológico de la Comunidad de Madrid, 2009.

BRINKMANN, V., PRIMAVESI, O. y HOLLEIN, M. (Eds.), *Circumlitio. The Polychromy of Antique and Late Medieval Sculpture*, Frankfurt am Main, 2010.

BRONKEN I.A. y BOON, J.J., Hard Dry Paint, Softening Tacky Paint, and Exuding Drips on Composition (1952) by Jean-Paul Riopelle. En VAN DEN BERG, K. J., BURNSTOCK, A. DE KEIJZER, et al. (eds.), *Issues in Contemporary Oil Paint* Londres, Reino Unido: Springer, 2014, pp. 247-262.

BURNSTOCK, A., CHIARI, G., LEARNER, T., et al., A cause of water-sensitivity in modern oil paint films: The formation of magnesium sulphate, *Studies in Conservation*, 59 (1), 2014, pp.38-51.

BURNSTOCK, A. y VAN DEN BERG, K. J., 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, 2014, pp. 1-19.

CAMP, P., *Les imageurs bourguignons de la fin du Moyen Âge*, Les Cahiers du Vieux-Dijon, n° 17-18, Dijon, Association pour le renouveau du Vieux-Dijon, 1990.

CANELLAS ANOZ, M., *La iglesia colegiata de Santa María de los Corporales de Daroca y su prior Francisco Clemente, según un vade-mecum inédito de 1397*, Zaragoza, Diputación Provincial, Institución "Fernando el Católico", 1983, pp. 89-93.

CÁRDENES, V.; MATEOS, F. J.; FERNÁNDEZ-LORENZO, Sergio. Analysis of the correlations between freeze-thaw and salt crystallization tests. *Environmental earth sciences*, 2014, vol. 71, no 3, p. 1123-1134.

CASADIO, F., MILIANI, C., ROSI, F., et al., Scientific Investigation of an Important Corpus of Picasso Paintings in Antibes: New Insights into Technique, Condition, and Chronological Sequence, *Journal Of The American Institute For Conservation* 52(3), 2013, pp.184-204.

CASTRO ÁLAVA, R., “El Canciller Villaespesa. (Bosquejo biográfico)”, *Príncipe de Viana*, 35-36, Pamplona, Institución Príncipe de Viana, 1949, p.221.

CATALANO J, YAO Y, MURPHY A, [et al] Coordination geometry of lead carboxylates – spectroscopic and crystallographic evidence, *Dalton Trans.*, 44, 2015, pp. 2340–2347.

CLIMENT PARCET, J., “El otro obispo Climent”, *Boletín de la Sociedad Castellonense de Cultura*, LXII, 1986, pp. 185-210.

COOPER, A., BURNSTOCK, A., JAN VAN DEN BERG, K., Y ORMSBY, B. 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, 2014, pp. 295-310.

COTTE, M., CHECROUN, E., SUSINI, J., et al., Kinetics of oil saponification by lead salts in ancient preparations of pharmaceutical lead plasters and painting lead mediums. *Talanta* 70, 2006, pp. 1136–1142.

CREMONESI, P.: L'ambiente acquoso per la pulitura di opere policrome, Padua, Il Prato, 2011.

CHATEIGNÈRE, M., Problèmes posés par la restauration du Puits de Moïse. Aspects techniques. En *Actes des Journées internationales Claus Sluter*, (septiembre 1990), Dijon, Association Claus Sluter-Dijon, 1992, p. 87.

D'ARBAUMONT, J., Compte rendu des travaux de la Commission Archéologique des Antiquités de la Côte-d'Or du 1er. juillet 1872 au 1er. juillet 1873, *Mémoires de la Commission des Antiquités du Département de la Côte-d'Or*, t. 8, 1873, pp. LXXIII-LXXXII.

DE LA TORRE, R., Técnicas pre-industriales de la talla en piedra. En *Retablos: técnicas, materiales y procedimientos*, Madrid, Grupo español del IIC, 2006, p.7.

DE LA TORRE, R., Estudio constructivo del claustro de la Catedral de Pamplona en ARTELAN S.L., *Documentación y actuaciones previas de Conservación en el Claustro gótico de la Catedral de Pamplona (Navarra)*. Informe inédito conservado en la Biblioteca de la Sección de Bienes muebles y

Registro del Patrimonio del Gobierno de Navarra - Institución Príncipe de Viana. 2008.

DE LA VEGA, L., La conservación de revestimientos decorativos pintados: Patología y método de estudio, *Arbor CLXIX*, Madrid, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 2001, pp. 725-738.

DEMAILLY, S. y DELIVRÉ, J., La restauration du Puits de Moïse, chartreuse de Champmol. L'etude de la polychromie des sculptures", Dijon, Côte-d'Or" *Monumental 2*, La Tribune de l'Art, 2004, p.42-43.

DILLON C.E., LAGALANTE R.C. y WOLBERS R., Acrylic emulsion paint films: The effect of solution pH, conductivity, and ionic strength on film swelling and surfactant removal, *Studies In Conservation* 59 (1), 2014, pp. 52-62.

DOLGALEVA, I., GORICHEV I., IZOTOV, A. Y STEPANOV V., Modeling of the Effect of pH on the Calcite Dissolution Kinetics, *Theoretical foundations of chemical engineering* 39(6), 2005, pp. 614-621.

DUBOIS, J., GUILLOUET, J.M. y VAN DEN BOSSCHE, B., Le "déplacement" comme problème: les transferts artistiques à l'époque gothique. En DUBOIS, J., GUILLOUET, J.M. y VAN DEN BOSSCHE, B., (eds.) *Les Transferts artistiques dans L'Europe Gothique*. Paris, Picard, 2014, pp. 9-34.

DUFFY M., MARTINS A. y BOON J.J., Metal Soaps and Visual Changes in a Painting by René Magritte – The Menaced Assassin, 1927. En VAN DEN BERG, K. J., BURNSTOCK, A. DE KEIJZER, et al. (eds.), *Issues in Contemporary Oil Paint* Londres, Reino Unido: Springer, 2014, pp. 197-203.

ERHARDT, D., Paints Based on Drying-Oil Media. 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, held at the Colonial Williamsburg Foundation. Los Angeles, Getty Conservation Institute, 1994, p. 17.

ERHARDT, D. y TSANG, J., The extractable components of oil films. *Studies in Conservation*, vol. 35, 1990, pp. 93-97.

ERHARDT, D., TUMOSA, S.C. y MECKLENBURG, M.F., Long-term chemical and physical processes in oil paint films, *Studies in Conservation* 50, 2005, pp.143–150.

FAUNIERES, D. y PAYRE, M.: Les comptes des Ducs de Bourgogne à la fin du

XIV^e siècle. Chronique de la mise en couleurs du Puits de Moïse. En *Couleur & Temps. La couleur en conservation et restauration*. 12^{es} journées d'études de la SFIIC, Paris, Institut national du patrimoine, 21-24 juin 2006.

FERNÁNDEZ-LADREDA AGUADÉ, C., La escultura navarra en tiempos del Compromiso de Caspe, *Artigrama*, 26, Zaragoza, Departamento de Historia del Arte de la Universidad de Zaragoza, 2011.

FERREIRA, E.S.B., BOON, J.J., MARONE, F. y STAMPANONI, M., 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 2011*. S.l.: James & James.

FLIEGEL, S. N., JUGIE, S., Y BARTHÉLÉMY, V. (eds.), *L'Art à la cour de Bourgogne. Le mécénat de Philippe le Hardi et de Jean sans Peur (1364-1419)*, (catálogo de la exposición celebrada en el Musée de Beaux- Arts de Dijon entre el 24 de mayo y el 15 de septiembre de 2004, y en el Cleveland Museum of Art, entre el 24 de octubre de 2004 y el 9 de enero de 2005), Paris, Éditions de la Réunion des musées nationaux, 2004.

FUSTER-LÓPEZ, L., *Estudio de la idoneidad de las masillas de relleno en el tratamiento de lagunas en pintura sobre lienzo. Evolución histórico-técnica y análisis físico-mecánico*. Tesis doctoral. Universidad Politécnica de Valencia. 2006.

FUSTER-LÓPEZ, L., IZZO, F.C., PIOVESAN, M., YUSÁ-MARCO, D.J., SPERNI, L. y ZENDRI, E., Study of the chemical composition and the mechanical behaviour of 20th century commercial artists' oil paints containing manganese-based pigments. *Microchemical Journal*, 124, 2015, pp.962-973.

GETTENS, R.J. y STOUT, G.L., *Painting Materials: A Short Encyclopaedia*. New York, Dover Publications, 1966, pp. 38.

GETTY CONSERVATION INSTITUTE: *Measuring Surface pH and Conductivity Using Water Drop and Agarose Plug Methods*. Disponible en: <https://www.youtube.com/watch?v=bOqZEE7Kb8Y> (consulta 24/3/2015).

GOMBRICH, E.H.G., *Aby Warburg. Una biografía intelectual*, Madrid, Alianza, 1992, p. 317.

GÓMEZ HERAS, M., *Procesos y formas de deterioro térmico en piedra natural del patrimonio arquitectónico*. Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid. Madrid, 2005. pp. 50-61.

GÓMEZ URDÁÑEZ, C. (ed.), *Sobre el color en el acabado de la arquitectura histórica*, Prensas universitarias de Zaragoza, 2013

GROSSI, C.M. y ESBERT, R.M., Las sales solubles en el deterioro de rocas monumentales. Revisión bibliográfica, *Materiales de construcción*, vol. 44, nº 235, Madrid, CSIC, 1994, pp. 15-30.

GUILLOUËT, J.-M., Le statut du sculpteur à la fin du Moyen Âge. Une tentative de problématisation. En *Poètes et artistes: la figure du créateur en Europe du Moyen Age à la Renaissance*, colloque international de Limoges, septiembre 2004, Sophie Cassagnes-Brouquet and Martine Yvernault (dir.), Presses universitaires de Limoges, 2007, pp. 25-35.

HEEREN, R., BOON, J.J., NOBLE, P., et al., Integrating imaging FTIR and secondary ion mass spectrometry for the analysis of embedded paint cross-sections. *Triennial meeting (12th), Lyon, 29 August-3 September 1999: preprints. Vol. 1. S.1.*: JAMES & James, 1999, pp. 228-233.

HEIM, D. y YUSTE GALÁN, A. M^a., La torre de la catedral de Toledo y la dinastía de los Cueman. De Bruselas a Castilla, *Boletín del Seminario de Estudios de Arte y Arqueología* LXIV, Valladolid, 1998.

HERMANS J.J., KEUNE K., VAN LOON A., CORKERY R.A. e IEDEMA P.D., The crystallization of metal soaps and fatty acids in oil paint model systems, *Journal of Royal Society of Chemistry*, 18, 2016(a), pp.10896-10905.

HERMANS, J.J., KEUNE, K., VAN LOON, A., et al, Ionomer-like structure in mature oil paint binding media, *Royal Society of Chemistry Advances* 6, 2016(b), 93363–93369,

HUSSAIN, S.A., BANIK, S. Y CHAKRABORTY, S., et al., Adsorption kinetics of a fluorescent dye in a long chain fatty acid matrix. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 79 (5), 2011, p. 1642-1647.

IBÁÑEZ FERNÁNDEZ, J., *La capilla del palacio arzobispal de Zaragoza en el contexto de la renovación del Gótico final en la Península Ibérica*, Zaragoza, Museo Diocesano de Zaragoza, 2012.

IBÁÑEZ FERNÁNDEZ, J., *Arquitectura aragonesa del siglo XVI. Propuestas de renovación en tiempos de Hernando de Aragón (1539-1575)*, Zaragoza, Institución “Fernando el Católico” (C.S.I.C.), 2005, pp. 193-205.

IBÁÑEZ FERNÁNDEZ, J., AGUADO GUARDIOLA, E. MUÑOZ SANCHO, A. M., Taille et polychromie dans la sculpture bourguignonne en pierre à travers

des exemples conservés en Navarre, Aragon et Castille, conferencia impartida durante la Journée d'Étude celebrada el 13 de diciembre de 2010 en el INHA en París e incluida en el programa de investigación *Transferts et Circulations artistiques dans l'Europe de l'époque gothique (XII-XVI siècle)*.

IBÁÑEZ, J. y CRIADO, J., El maestro Isambart en Aragón: la Capilla de los Corporales de Daroca y sus intervenciones en la Catedral de la Seo de Zaragoza. En *La piedra postrera. V Centenario de la conclusión de la Catedral de Sevilla*, Simposium internacional sobre la Catedral de Sevilla en el contexto del gótico final, Sevilla: Kadmos. II, 2007, pp.75-114.

INKPEN, R. y MAY, E., Stone. En MAY, E. y Jones, M. (eds.) *Conservation Science*. Heritage Materials, Cambridge, The Royal Society of Chemistry, 2006, pp.222-227.

IZZO, F. C., *20Th Century artist's Oil Paints: a chemical-Physical survey*, Tesis Doctoral, Università "Ca'Foscari" di Venezia, 2010.

IZZO, F.C., VAN DEN BERG, K.J., VAN KEULEN, H., et al., Modern Oil Paints. Formulations, Organic Additives and Degradation: Some Case Studies. En VAN DEN BERG, K. J., BURNSTOCK, A. DE KEIJZER, et al. (eds.), *Issues in Contemporary Oil Paint* Londres, Reino Unido: Springer, 2014, p.76.

JANSSON, M.B. y WADSBORN, R., Equilibrium calculations for fatty acid calcium soaps in pulp washing, 2005. Disponible en: http://www.innventia.com/documents/rapporter/stfi-packforsk_report_140.pdf (consulta 21/9/2016)

JANKE, R.S., *Jehan Lome y la escultura gótica posterior en Navarra*, Pamplona, Diputación Foral de Navarra, Institución Príncipe de Navarra, CSIC, 1977, pp. 38 y 202.

JAROSZ-WILKOLAZKA, A. y GADD, M., Oxalate production by wood-rotting fungi growing in toxic metal-amended medium", *Chemosphere* 52, PERGAMON, 2003, pp. 541.

JIMENO JURÍO, J. M^a., Autores del sepulcro de Carlos III de Navarra, *Príncipe de Viana* XXV, Pamplona, 1974, pp. 455-482.

JOUBERT, F., Un retable de l'entourage de Claux de Werve. En *Actes des Journées internationales Claus Sluter* (septiembre 1990), Dijon, Association Claus Sluter-Dijon, 1992, p.115-126.

JUITA, DLUGOGORSKI, B.Z., KENNEDY, E.M., et al., Low Temperature Oxidation of Linseed Oil: A Review. *Fire Science Reviews* 1(1):3, 2012.

- KAWAMURA, K. y USUKURA, U., Distributions of Low Molecular Weight Dicarboxylic Acids in the North Pacific Aerosol Samples, *Journal of Oceanography* 49, 1993 p. 281.
- KEUNE, K. y BOON, J.J., Analytical Imaging Studies of Cross-Sections of Paintings Affected by Lead Soap Aggregate Formation, *Studies in Conservation* 52, 2007, pp.161–76.
- KOKKORI, M., CASADIO, F., SUTHERLAND, K., et al., Charting the Development of Oil-Based Enamel Paints Through the Correlation of Historical Paint Technology Manuals with Scientific Analysis. En VAN DEN BERG, K. J., BURNSTOCK, A. DE KEIJZER, et al. (eds.), *Issues in Contemporary Oil Paint* Londres, Reino Unido: Springer, 2014, pp. 119 y 121.
- KUNG, A.: Umidità e sali in edifici storici e moderni, *Achi: Swiss review of architecture, engineering and urban planning*, 2007, pp. 40-41.
- LAURIE, A. P., *The Painter's Methods and Materials. Traditional Techniques and materials for practicing artists; oil, watercolor, tempera*. New York, Dover Publications, 1967, p. 129.
- LAZZARI, M. y CHIANTORE, O., Drying and Oxidative Degradation of Linseed Oil, *Polymer Degradation and Stability* 65(2), 1999, pp. 303–13.
- LEE, J. y ORMSBY, B., *The trouble with modern oils*, Tate, March 2017. Disponible en: <http://www.tate.org.uk/about/projects/cleaning-modern-oil-paints/trouble-modern-oils> (consulta 27/5/2017).
- LINDQUIST, S.C.M., *Agency, Visualty and Society at the Chartreuse de Champmol*, Burlington, Ashgate, 2008.
- MA, S., PENG, P., SONG, J. et al., Seasonal and spatial changes of free and bound organic acids in total suspended particles in Guangzhou, China, *Atmospheric Environment* 44, 2010, p. 461.
- MADURELL MARIMÓN, J. M^a., El arte en la Comarca Alta de Urgel, *Anales y Boletín de los Museos de Arte de Barcelona*, 1946, p. 43, espec. nota n° 108.
- MANOTE I CLIVILLES, M^a. R., Pere Joan, en *L'Art Gòtic a Catalunya. Escultura II. De la plenitud a les darreres influències foranes*, Barcelona, Enciclopedia Catalana, 2007, pp. 124-126.
- MAÑAS BALLESTÍN, F., *La Capilla de los Corporales. Iglesia colegial de Santa María*, Daroca, Daroca, 2006, Centro de Estudios Darocenses.

MARTÍNEZ ÁLAVA, C. J., Santa María la Blanca y los sepulcros medievales. En *La catedral de Tudela*, Pamplona, Gobierno de Navarra, Departamento de Cultura y Turismo, Institución Príncipe de Viana, 2006, pp. 225-243, espec. pp. 228-235.

MARTÍNEZ CASADO, F.J, RIESCO, M., REDONDO YÉLAMOS, M.I., et al., The role of calorimetry in the structural study of mesophases and their glass states, *Journal of thermal analysis and calorimetry* 108(2), 2012, p. 399-413.

MARTÍNEZ DE AGUIRRE, J., *Arte y monarquía en Navarra. 1328-1425*, Pamplona, Gobierno de Navarra, 1987, p. 78.

MARTÍNEZ DE AGUIRRE, J., La rueda de la fortuna: Carlos III de Navarra en París, de rehén a promotor de las artes, en COSMEN ALONSO, C., HERRÁEZ ORTEGA, M^a V. Y PELLÓN GÓMEZ-CALCERRADA, M^a (eds.) *El intercambio artístico entre los reinos hispanos y las cortes europeas en la Baja Edad Media*, León, Universidad de León, 2009, pp. 379-405, espec. p. 394.

MARTÍNEZ DE AGUIRRE, J., ANCHO VILLANUEVA, A. y JOVER HERNANDO, M., Capilla de Villaespesa. en *Tudela, el legado de una catedral*, (Catálogo de la exposición celebrada en la catedral de Tudela entre el 22 de septiembre de 2006 y el 7 de enero de 2007), Pamplona, Fundación para la conservación del patrimonio histórico de Navarra, 2006, pp. 201-204.

MECKLENBURG, M.F. y TUMOSA, C.S., Mechanical behaviour of paintings subjected to changes in temperature and relative humidity. En M.F. MECKLENBURG (ed.), *Art in Transit*. Washington, 1991, pp. 173-190.

MECKLENBURG, M.F., TUMOSA, C.S. y ERHARDT, D., 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, 1994, pp. 473-482.

MECKLENBURG, M. F., 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, 2005, pp.137.

MECKLENBURG, M.F. y FUSTER-LÓPEZ, L., 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*. Proceedings of the Conference (Milan, 10-11 de noviembre de 2006), Padova, Il Prato, 2006.

MECKLENBURG, M.F., *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, 2007.

MECKLENBURG, M.F. y FUSTER-LÓPEZ, L., *Estudio de la pintura de caballete: comportamiento estructural y mecanismos de degradación*, Valencia, Universidad Politécnica de Valencia, 2009(a).

MECKLENBURG, M.F. y FUSTER LÓPEZ, L., *Apuntes del curso 'Estudio de las propiedades mecánicas y dimensionales de los materiales pictóricos'*. Valencia, Universidad Politécnica de Valencia, 2009(b). (Documento *Power Point* inédito).

MECKLENBURG, M.F., TUMOSA, C.S. y VICENZI, E.P., The Influence of Pigments and Ion Migration on the Durability of Drying Oil and Alkyd Paints. En MECKLENBURG, M.F., CHAROLA, E. y KOESTLER, R.J. (eds.) *New Insights into the Cleaning of Paintings: Proceedings from the Cleaning 2010 International Conference*. Washington D.C., Smithsonian Institution Scholarly Press, 2013, pp. 59-67.

MELERO, M., El sepulcro gótico del canciller de Navarra Francisco de Villaspesa en la catedral de Tudela. En BORNGAESSER, B., KARGE, H. y KLEIN, B. (eds.), *Grabkunst und Sepulkralkultur in Spanien und Portugal, Arte funerario y cultura sepulcral en España y Portugal*, Frankfurt am Main, Vervuert, 2006, p. 263.

MERRIFIELD, M.P., *Medieval and Renaissance Treatises on the Arts of Painting*, New York, Dover, 1999.

MERTZ, D., Les altérations superficielles de la pierre d'Asnières. En *La restauration du Puits de Moïse, Chartreuse de Champmol, Dijon, Côte-d'Or Monumental*, 2, La Tribune de l'Art, 2004, p. 45.

MILLS, J.S. Y WHITE, R., *The Organic Chemistry of Museum Objects*. London: Butterworths, 1994, pp. 31-48.

MKOMA, S.L. y KAWAMURA, K., Size distributions of dicarboxylic acids, ketocarboxylic acids, α -dicarbonyls and fatty acids in atmospheric aerosols from Tanzania, East Africa during wet and dry seasons, *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions* 12, 2012, p. 25659.

MONGET, C., *La Chartreuse de Dijon d'après les documents des archives de Bourgogne*, vol. I, Montreuil-sur-Mer, Imprimerie Notre-Dame des Près, 1898.

MORAND, K. y FINN, D., *Claus Sluter. Artist at the Court of Burgundy*, Austin, Texas, University of Texas Press, Harvey Miller Publishers, 1991.

MURRAY, S., Pourquoi la polychromie? Réflexions sur le rôle de la sculpture polychromée de la cathédrale d'Amiens. En *La couleur et la pierre. Polychromie des portails gothiques*. Actes du Colloque Amiens 12-14 octobre 2000, Paris, Picard, 2000.

NASH, S., Claus Sluter's 'Well of Moses' for the Chartreuse de Champmol reconsidered: part III, *The Burlington Magazine*, London, 2008, p. 737.

NASH, S., The Lord's Crucifix of Costly Workmanship: Colour, Collaboration and the Making of Meaning on the Well of Moses. En BRINKMANN V., PRIMAVESI O. y HOLLEIN M. (Ed) *Circumlitio. The Polychromy of Antique and Late Medieval Sculpture*, Frankfurt am Main, 2010(a), pp 357-377.

NASH, S., Pour couleurs et autres choses prise de lui...': The supply, Acquisition, Cost and Employment of painters' Materials at the Burgundian Court c. 1375-1419. En KIRBY, J., NASH, S. y CANNON, J. (eds.) *Trade in artists' materials. Markets and commerce in Europe to 1700*, Londres, Archetype, 2010(b), pp. 98-182.

NASH, S., Le Puits de Moïse', *Dossier de L'Art 203*, Dijon, Faton, 2013, pp. 24-25.

NOBLE, P. y BOON, J.J., Metal soap degradation of oil paintings : aggregates, increased transparency and efflorescence. *AIC paintings specialty group postprints : papers pres. at the 34th annual meeting of the AIC of Historic & Artistic Works*, 2006, pp. 1-15.

OLUESAN, A.T., et al., Phenotypic and molecular identification of a novel thermophilic Anoxybacillus species: a lipase-producing bacterium isolated from a Malaysian hot spring. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 2009, 25(11), pp. 1981-1988.

ORMSBY, B. y LEARNER, T., The effects of wet surface cleaning treatments on acrylic emulsion artists' paints – a review of recent scientific research. *Reviews in conservation* 10, 2009, pp. 29-41.

OSMOND, G., KEUNE, K. y BOON, J.J., A study of zinc soap aggregates in a late 19th century painting by R.G. Rivers at the Queensland Art Gallery, *AICCM Bulletin* 29, 2005, pp. 37-46.

OTERO, V. , SANCHES, D., MONTAGNER, C., et al. Characterisation of metal carboxylates by Raman and infrared spectroscopy in works of art, *Journal of Raman Spectroscopy* 45, 2014, pp.1197-1206.

OVINGTON, J.D., The calcium and magnesium contents of tree species grown in close stands." *New Phytologist* 58(2), 1959, pp.164-175.

PARRA, E., *Análisis químico de la policromía de la escultura en piedra caliza "Sta. Clara". Capilla de los Corporales de Daroca (Zaragoza)*. LARCO QUÍMICA Y ARTE S.L., Madrid, 2012. Informe inédito.

PAVLOPOULOU, L.C., WATKINSON, D.E., The degradation of oil painted copper surfaces. *Studies in Conservation* 51(7), 2006, pp. 55-65.

PETRA S. COOP. S.L., *Estudio, diagnosis y propuesta de intervención de la portada y atrio de la iglesia de Santa María de Olite, (Navarra)*, 2008. Informe inédito conservado en la Biblioteca de la Sección de Bienes muebles y Registro del Patrimonio del Gobierno de Navarra - Institución Príncipe de Viana.

PIK WAJS, G., La escultura zaragozana del siglo XV: estado de la cuestión, *Tvriaso*, XVI, Tarazona, Centro de Estudios Turiasonenses, Institución "Fernando el Católico", Diputación de Zaragoza, 2001-2002, pp. 145-177, espec. p. 150.

PLATER, M. J., BEN DE SILVA, T.G., HURSTHOUSE, M.B., et al, The Characterisation of Lead Fatty Acid Soaps in 'Protrusions' in Aged Traditional Oil Paint, *Polyhedron* 22 (24), 2003, pp. 3171-79.

PRADO-VILAR, F., Diario de un argonauta: en busca de la belleza olvidada, *Anales de Historia del Arte* (volumen extraordinario), 2010, pp.75-107.

PRIMAVESI, O., Los escritores y filósofos de la antigüedad y el colorido de la escultura. En BRINKMANN, V. Y BENDALA, M. (eds.) *El color de los dioses. El colorido de la estatuaria antigua*. Madrid. Museo Arqueológico de la Comunidad de Madrid, 2009.

PROST, B., *Inventaires mobiliers et extraits des comptes des ducs de Bourgogne de la maison de Valois (1363-1477)*, Paris, Leroux, pp.1902-1908.

PROCHNO, R., *Die Kartause von Champmol. Grablege der burgundischen Herzöge 1364-1477*, Berlin, Akademie Verlag, 2002.

RIVAS LÓPEZ, J., *Policromías sobre piedra en el contexto de la Europa Medieval: Aspectos históricos y tecnológicos*. Tesis doctoral, Universidad Complutense de Madrid, p. 361.

ROBINET, L. y CORBEIL, M.C., The characterization of metal soaps. *Studies in Conservation* 48, 2003, pp. 23–40

ROCHE, A., *Comportement mécanique des peintures sur toile. Dégradation et prevention*. Paris, CNRS editions, 2003.

ROCHE, A., OTTOLINI, S. y RIGGIARDI, D., Studio meccanico del potere consolidante di alcuni adesivi in rapporto a cariche e pigmenti utilizzati in pittura. En *L'attenzione alle superfici pittoriche. Materiali e Metodi per il Consolidamento e Metodi Scientifici per Valutarne l'efficacia-2*, Atti del Quarto congresso internazionale COLORE E CONSERVAZIONE materiali e metodi nel restauro delle opere policrome mobili (Milano, 21-22 novembre 2008, a cura di CESMAR7 Diane Kunzelman), Padova, Il Prato, p. 140.

RUIZ I QUESADA, F., Del obispo Sopera a los linajes Pomar y Nadal. Gonçal Peris y los retablos de Puertomingalvo, *Retrotabulum*, 5, p. 2012.

SAWICKA, A., BURNSTOCK, A., IZZO, F.K. et. al.: 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, 2014, pp. 311-331.

SCHNALL, M.J., Driers and Metallic Soaps. En J. KOLESKE (ed.), *Paint and coating Testing Manual*. Philadelphia, American Society for Testing and Materials, 1995, pp. 30. I

SHIMADZU, Y. y VAN DEN BERG, K.J., On metal soap related colour and transparency changes in a 19th C painting by Millais. En BOON, J.J. y FERREIRA, E. (eds.) *Reporting Highlights of the De Mayerne Programme*, La Haya, 2006, pp. 43-52.

SILVESTER G, BURNSTOCK A, MEGENS L, et al., A cause of water-sensitivity in modern oil paint films: the formation of magnesium sulphate. *Studies in Conservation* 59(1), 2014, pp.38–51.

SOLDANO, A. y VAN DEN BERG, K.J., Investigation into the Surface Conductivity of Water-Sensitive Modern Oil Paints. En VAN DEN BERG, K. J., BURNSTOCK, A. DE KEIJZER, et al. (eds.), *Issues in Contemporary Oil Paint* Londres, Reino Unido: Springer, 2014, pp. 415.

STAVROUDIS C., DOHERTY, T. y WOLBERS, R., A New Approach to Cleaning I: Using Mixtures of Concentrated Stock Solutions and a Database to Arrive at an Optimal Aqueous Cleaning System, *WAAC Newsletter* 27(2), 2005, pp. 17-28.

SUTHERLAND, K., PRICE, B.A., LINS, A., et al., Extended Abstract–Oxalate-rich surface layers on paintings. Implications for interpretation and cleaning". En MECKLENBURG, M.F., CHAROLA, E. y KOESTLER, R.J. (eds.) *New Insights into the Cleaning of Paintings: Proceedings from the Cleaning 2010 International Conference*. Washington D.C., Smithsonian Institution Scholarly Press, 2013, pp. 95-97.

TEMPEST, H., BURNSTOCK, A. , SALTMARSH, P., et al., Sensitivity of Oil Paint Surfaces to Aqueous and Other Solvents, *Studies in Conservation*, 2012, p. 107-114.

TERÉS I TOMÁS, M^a. R., Obres del segle XV a la catedral de Barcelona. La construcció de l'antiga sala capitular, *Lambard VI*, 1991-1993, 1994, pp. 400-403.

TERÉS I TOMÀS, M^a. R., Les obres de la catedral de Barcelona i la intervenció de Francesc Marata, un escultor del gòtic internacional, *Barcelona Quaderns d'Història*, 8, Barcelona, Arxiu Històric de la ciutat de Barcelona, 2003, pp. 201-231.

TORRACA, G., *Lectures on Materials Science for Architectural Conservation*, Los Ángeles, The Getty Conservation Institute, 2009, pp.88-89.

TUMOSA, C.S. y MECKLENBURG, M.F., The influence of lead ions on the drying of oil", *Reviews in Conservation* n°6, 2005, p. 44.

TUMOSA, S.C. y MECKLENBURG, MF. Oil Paints: The Chemistry of Drying Oils and the Potential for Solvent Disruption. En MECKLENBURG, M.F., CHAROLA, E. y KOESTLER, R.J. (eds.) *New Insights into the Cleaning of Paintings: Proceedings from the Cleaning 2010 International Conference*. Washington D.C., Smithsonian Institution Scholarly Press, 2013, p. 52 .

TUMOSA, C S Y MECKLENBURG, M F, ERHARDT, D., Linseed oil paint as ionomer: synthesis and characterization, *Materials Issues in Art and Archaeology* VII, 852, Materials Research Society, 2005, pp. 25-31.

VAN DEN BERG, J.D.J., VAN DEN BERG, K.J. y BOON, J.J., 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, 2001, pp.143–155.

VAN DEN BERG, K.J. , Introduction to the Symposium- The 20th Century Oil Paint Project. En VAN DEN BERG, K.J. , DE KEIJZER, M., LEARNER, T., et al. (eds.), *Issues in Contemporary Oil Paint Book of Abstracts*, Amersfoort: Cultural Heritage Agency, 2013, pp. 17-20.

VAN DER WEERD, J., VAN LOON, A. y BOON J.J., FTIR Studies of the Effects of Pigments on the Aging of Oil", *Studies in Conservation* 50, 2005, p. 3-22.

VERRET, D. Y STEYAERT, D. (eds.), La couleur et la pierre. Polychromie des portails gothiques. En *Actas du Colloque Amiens 12-14 octobre 2000*. Picard, París, 2002.

VUEILLEMARD-JENN, A., La polychromie de l'architecture est-elle une oeuvre d'art? de sa redécouverte à sa restauration: l'importance de la couleur dans l'étude des édifices médiévaux. En GÓMEZ URDÁÑEZ, C. (ed.), *Sobre el color en el acabado de la arquitectura histórica*, Prensas universitarias de Zaragoza, 2013.

WILDE, O., *De Profundis*, 2001 (1ª edición 1897), p.16. Disponible en: <http://www.dominiopublico.gov.br/download/texto/ph000457.pdf> (consulta 17/9/2016)

WOLBERS, R.C., *Cleaning Painted Surfaces. Aqueous methods*. Londres, Archetype, 2000, pp. 1-5.

WOLBERS, R.C. y LANDREY, G., The use of direct reactive fluorescent dyes for the characterization of binding media in cross sectional examinations. *AIC preprints*, 1987, p. 168-204.

WOLBERS, R.C., BUCK, S. y OLLEY, P., Fluorescence Microscopy. En STONER, J.H. y RUSHFIELD, R. (eds.) *Conservation of easel paintings*. Routledge, 2012, pp. 326-335.

WOLBERS, R.C., *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., *Informe analítico de ocho muestras extraídas del Sepulcro de Villaespesa de la Catedral de Tudela (Navarra, Spain)*. 12 de enero de 2017. (Informe inédito).

YUSTE GALÁN, A. Mª, La introducción del arte flamígero en Castilla: Pedro Jalopa, maestro de los Luna, *Archivo Español de Arte*, 307, Madrid, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Departamento de Historia del Arte "Diego Velázquez", Instituto de Historia, 2004, pp. 291-300, espec. p. 296, nota nº 29, y p. 300, doc. nº 7.

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

ZEHNDER, K., SCHOCH, O., Efflorescence of mirabilite, epsomite and gypsum traced by automated monitoring on-site. *Journal of Cultural Heritage* 10, 2009, pp. 319-330.

ZEHNDER, K., VOÛTE, A., Monitoring detaching murals in the convent of Müstair (Switzerland) by mirror micrometry. *Journal of Cultural Heritage* 10, 2009, pp. 493–500.

ESTA TESIS DOCTORAL SE TERMINÓ DE IMPRIMIR
EL DÍA 12 DE OCTUBRE DEL AÑO 2017,
FESTIVIDAD DE LA HISPANIDAD,
EN ZARAGOZA

