

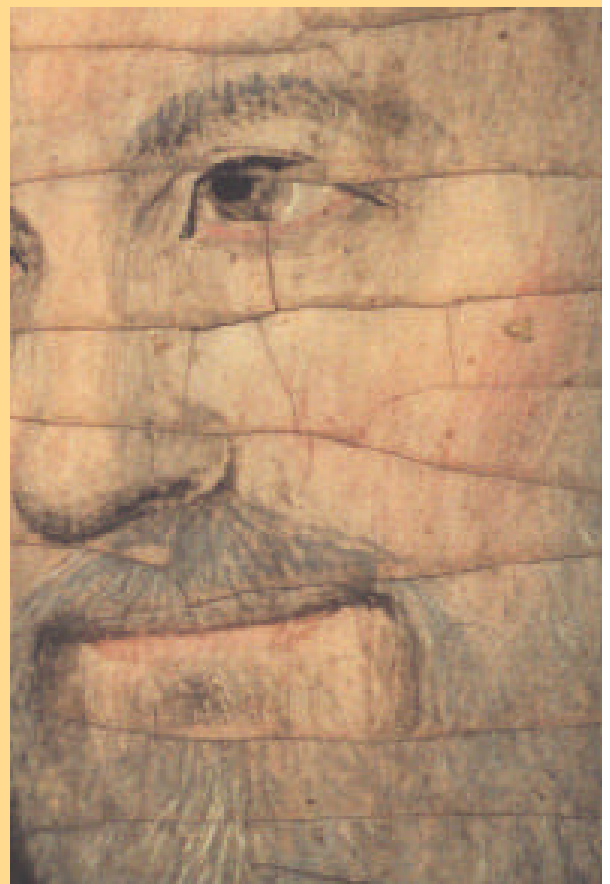
UNIVERSITAT DE BARCELONA

Departament de Química Inorgànica

Departament de Cristal·lografia, Mineralogia i Dipòsits Minerals

# CARACTERITZACIÓ DE MATERIALS EN LA PINTURA GÒTICA SOBRE TAULA

química i tecnologia  
en l'obra  
de Jaume Huguet





**Departament de Química Inorgànica**  
**Departament de Cristal·lografia, Mineralogia i Dipòsits Minerals**

# **CARACTERITZACIÓ DE MATERIALS EN LA PINTURA GÒTICA SOBRE TAULA**

## **química i tecnologia en l'obra de Jaume Huguet**

Nativitat Salvadó i Cabré

Programa de doctorat: Cristal·lografia i Mineralogia. Bienni 1995/96.

Caracterització de materials en la pintura gòtica sobre taula. Química i tecnologia en l'obra de Jaume Huguet.

Memòria presentada per Nativitat Salvadó i Cabré per optar al grau de Doctor en Ciències Químiques.

Els directors de la tesi:

Dr. Miquel A. Seco García  
Professor titular del  
Departament de Química Inorgànica

Dr. Màrius Vendrell Saz  
Professor titular del  
Departament de Cristal·lografia, Mineralogia i  
Dipòsits Minerals

Barcelona, març 2001

## **Agraïments**

*Al grup de Recerca Aplicada al Patrimoni de la Universitat de Barcelona, pel seu ajut, col·laboració i il·lució. Al Dr. Màrius Vendrell i al Dr. Miquel Seco, per la direcció del treball. Al Departament de Química Inorgànica, on vaig iniciar la recerca en aquest camp i sempre hi he trobat les portes obertes, i al Departament de Cristal·lografia, Mineralogia i Dipòsits minerals de la Universitat de Barcelona. Al Departament d'Enginyeria Química de la Universitat Politècnica de Catalunya. Al Dr. Joan Sureda, Catedràtic d'Història de l'Art de la Universitat de Barcelona, pel seu consell en la selecció d'obres i referències històriques. Al restaurador Joaquim Pradell, per les seves explicacions i ajut constant. Al Dr. Josep M. Martí Bonet, canonge de la Seu de Barcelona i delegat episcopal del Museu Diocesà de Barcelona, al Mn. Miquel Gros i Pujol, director del Museu Episcopal de Vic, al Mn. Francesc Martínez Montfort, ex rector de St. Pere de Terrassa i a Josep M. Xarrié dels Serveis de Restauració de Béns Mobles de la Generalitat de Catalunya, SRBM, per la facilitat que ens han donat a accedir a determinades obres. Als Serveis Científico -Tècnics de la Universitat de Barcelona, on s'han dut a terme una bona part dels assaigs. Al Dr. Francisco Rull de la Universidad de Valladolid per la col·laboració en l'aplicació de la tècnica d'espectroscòpia Raman. A la Dra. Marta Goula del Departament de Biologia Animal de la Universitat de Barcelona, per la revisió de la terminologia zoològica.*

*A la col·laboració especial de Mercè Senabre, per la correcció del text, i de M. Carme Barceló, per la revisió de la terminologia botànica. Agraïxo a tots els companys i amics que han fet aportacions i que d'alguna manera, conscientment o no, han contribuït en aquest treball. I en aquest context particularment a M. Rosa Senabre i Salvador Butí.*

*I finalment, dono les gràcies, a la meua família que m'ha encoratjat i donat suport en tot moment.*

# ÍNDEX

## **1. Introducció**

## **2. Context històric i artístic**

2.1. Tractats de pintura de l'època i fonts d'informació

2.2. L'art gòtic a Catalunya. Pintura gòtica

2.3. La figura de Jaume Huguet, trajectòria artística

2.4. Interrogants històrics

## **3. Objectius**

## **4. Selecció d'obres**

4.1. Retaule del Conestable

4.2. Retaule de Sant Abdó i sant Senén

4.3. Retaule de Sant Bernadí i l'àngel custodi

4.4. El retaulet de la Mare de Déu i sants

4.5. Retaule de l'Epifania

## **5. Plantejament experimental**

5.1. Metodologies i tècniques

5.2. Criteri de mostreig

5.3. Plantejament de caracterització de les mostres

## **6. Metodologia experimental**

6.1. Espectrofotometria visible de reflectància difusa. Colorimetria

6.2. Tractament i manipulació de les mostres

6.3. Microscòpia òptica

6.4. Difracció de raigs X

6.5. Espectroscòpia d'infraroig

6.6. Microscòpia electrònica de rastreig

## **7. Resultats experimentals**

7.1. Mostreig del retaule del Conestable

7.2. Mostreig del retaule de Sant Abdó i sant Senén

7.3. Mostreig del retaule de Sant Bernadí i l'àngel custodi

7.4. Mostreig del retaulet de la Mare de Déu i sants

7.5. Mostreig del retaule de l'Epifania

## **8. Discussió de resultats**

8.1. Estratigrafia

8.2. Pigment blanc

8.3. Pigments grocs

8.4. Pigments verds

8.5. Pigment blau

8.6. Pigments vermells

8.7. Pigments negres

8.8. Daurat

8.9. Plata

8.10. Comparació entre taules i retaules

## **9. Alteracions**

9.1. Deformacions irreversibles. Patrons de clivellat

9.2. Pàtina superficial

9.3. Alteracions dels verds

9.4. Alteracions del blau

9.5. Despreniment de capes de color carmí

9.6. Alteracions dels daurats

9.7. Alteracions dels platejats

## **10. Estudi del color en base a les dades espectrals i de la caracterització de materials**

10.1. Dades obtingudes amb l'espectrofotometria de reflectància difusa

10.2. Làmines metàl·liques sobre bol

10.3. Correcció cromàtica

## **11. Conclusions**

# 1

## INTRODUCCIÓ

“Que ningú pensi que el poder dels colors consisteix en escollir bells pigments, bells blaus, laques, verds i altres similars; aquests colors són igualment bells abans de disposar-los a l’obra, i l’important és saber com manipular-los apropiadament.”

Dolce (mitjan segle XVI)

Les obres pictòriques són objectes materials fets per l’artista i creats a partir d’unes matèries primeres elaborades en més o menys mesura, amb la voluntat de transmetre un missatge a través de les formes, relacions espacials, els colors i les textures. Des del punt de vista estrictament material (i químic també), l’obra de l’artista no és altra cosa que un conjunt de substàncies disposades d’una forma estudiada i ordenada sobre un suport, normalment amb una certa voluntat de durabilitat.

L’ús de determinat tipus de materials és el reflex de l’època de realització de l’obra d’art. La composició i la puresa dels materials utilitzats, com ara aglutinants, pigments i vernissos, han anat variant al llarg de la història del comerç i de la tecnologia. En general, l’aparició de nous materials pictòrics, de novetats tecnològiques, canvis de modes, canvis socials, polítics i de pensament marquen canvis d’estil i de les tècniques d’aplicació en la pintura. Aquestes innovacions solen ser característiques de cada època. Ara bé, el fet que es produeixin un seguit de canvis comporta que cada artista, cada mestre, pot arribar a desenvolupar una escola pictòrica amb certes peculiaritats que el distingeixin dels seus contemporanis. En totes les èpoques hi ha hagut innovadors que han introduït canvis que divergeixen dels corrents dominants, i per tant, els fan singulars.



Taula de l’Epifania del retaule del Conestable de Jaume Huguet s. XV.

Amb el pas del temps els materials que constitueixen les obres pictòriques sofreixen alteracions respecte el seu estat originari, i els materials orgànics especialment. Per tant, el conjunt de l’obra està sotmès a un procés d’envelliment, sovint accentuat per les condicions de conservació en què l’obra ha arribat fins als nostres dies. De fet, l’envelliment i la degradació dels materials depèn de les condicions de conservació, però també de la naturalesa dels mateixos materials i del mètode d’aplicació d’aquests materials que s’ha fet servir. Per tant, si volem dur a terme una aproximació científica a una obra pictòrica determinada i conèixer les causes que n’han originat l’estat actual, s’han d’estudiar els materials, analitzar-ne el comportament, i també cal dur a terme una extrapolació per tal d’entendre el que deu haver passat al llarg dels anys.

Tanmateix, convé de tenir en compte que l’aspecte que actualment presenten les obres que s’estudien en aquest treball, tot i haver estat restaurades al llarg de diverses etapes de la seva història amb

més o menys encert, no és, ni de bon tros, l'original. Els materials orgànics, i alguns d'inorgànics, pateixen transformacions que en modifiquen l'estat físic i els colors, i s'allunyen dels trets artístics que van caracteritzar l'autor en el seu moment. Aquest aspecte, clarament conservatiu, és prou important, atès que modifica la percepció de l'obra i, de vegades, pot afectar les interpretacions que se'n puguin fer. En aquest treball es posa especial atenció a aquest aspecte, i s'estudia i s'avalua la tendència a la degradació de les obres analitzades.

De tot plegat es desprèn que la caracterització i l'estudi dels materials pictòrics ha de representar un complement important als estudis estilístics i històrics per a la comprensió de l'obra pictòrica. No únicament les formes, els estils, les maneres de fer i les representacions formen part de l'obra. Els materials en són una part indispensable que cal conèixer i estudiar per aprofundir en l'anàlisi històrica, amb la finalitat d'aconseguir uns resultats òptims pel que fa als aspectes conservatius i de restauració abans esmentats. El conjunt dels estudis sobre materials que es puguin anar fent amb el temps, ajudarà a comprendre l'evolució de l'ús que se n'ha fet, de les tècniques d'aplicació, i en definitiva, permetrà aprofundir en la història de la pintura i de l'art en general.

El punt culminant de la pintura gòtica catalana, que és una de les èpoques de més esplendor de la pintura a Catalunya, en certa manera el representa Jaume Huguet. La seva pintura es troba en el llindar de la tradició i la innovació que es viu a l'Europa de final del segle XV.

El nostre treball tracta de caracteritzar els materials pictòrics d'aquest autor mitjançant l'estudi d'un elevat nombre de mostres de diverses obres representatives del conjunt de l'obra del pintor. Hem posat especial atenció en els pigments, la seva aplicació amb una substància aglutinant, i els efectes cromàtics que en resulten, com també als aspectes conservatius i evolutius que els materials han sofert al llarg del temps. Com veurem més endavant, es parteix d'una completa caracterització de les mostres, per extreure'n conclusions relatives a l'estat actual de les pintures, als colors que presenten i als que devien tenir originalment, i a la possible variació de tècniques i materials entre aquestes obres.

El text principal va acompanyat per tres nivells annexos: la informació complementària que acompanya paral·lelament el text; la bibliografia en forma de cites numerades en el text i que es troba al final de cada capítol, o com a bibliografia de referència sense numerar, també al final del capítol; unes notes a peu de pàgina, amb numeració romana, que són aclariments al text.



## 2

# CONTEXT HISTÒRIC I ARTÍSTIC

## Pintura gòtica del segle XV. L'obra de Jaume Huguet

### 2.1. TRACTATS DE PINTURA DE L'ÈPOCA I FONTS D'INFORMACIÓ

Alguns dels manuscrits d'època medieval:

La *Schedula Diversarum Artium* escrita per Teòfil, monjo d'un monestir medieval del nord d'Europa i redactat als segles XI o XII del qual hi ha diversos manuscrits i diferents publicacions i edicions.

Alguns autors l'identifiquen amb el monjo Ruggero, que era orfebre al monestir de Helmershausen, a la Saxònia.

*Il Libro dell'Arte o Trattato della Pittura* del pintor de Florència Cennino Cennini, escrit al final del segle XIV en llengua italiana. S'hi expliquen els procediments tradicionals de l'escola de Florència, que reflecteixen la influència de Giotto al llarg de tot el segle XIV.

*Il libro dei colori. Segreti del s.XV. Manuscrit de Bolonya.* Escrit a la primera meitat del s.XV. (actualment conservat a la Universitat de Bolonia. Ms. 2861). Receptari de pràctiques artístiques i artesanals, probablement de diferents fonts. S'hi expliquen materials i procediments referents a la preparació dels pigments i dels colors, aglutinants i vernissos.

Molta de la informació de què es disposa sobre la pintura medieval es troba en receptaris i tractats manuscrits<sup>1,2,3</sup> de tècniques artístiques i pintura de l'època. N'hi ha un gran nombre, alguns de basats en textos anteriors o bé reescrits; *De Coloribus et Artibus Romanorum* (s. X, XIII), *De Clarea* (s.XI), *Shedula Diversarum artium* (s.XI-XII), *Còdex Matritensis* (s.XII), *Mappae Clavicula* (XII), *De arte illuminandi* (segona meitat s.XIV), *Libro dell'Arte* (final s.XIV), *Manuscrit d'Estrasburg* (s.XIV, XV), *Il libro dei colori. Segreti del s.XV. Manuscrit de Bolonya*, *Riceppte daffare più colori* (1462), etc. En aquests escrits es mostra una continuïtat durant el procés de formació del coneixement tecnològic, a partir de canvis lents que es perllonguen fins als segles XV i XVI.

Tots els textos esmentats són una font d'informació indispensable per a la interpretació dels nostres estudis, per bé que cal fer la lectura amb molta atenció, tant per la terminologia emprada com per la mateixa interpretació de l'autor. En aquests tractats, i en tants d'altres, s'expliquen alguns detalls de manufactura de materials i d'aplicació de les tècniques però, generalment, no des d'un punt de vista químic. El principal valor d'aquestes fonts literàries és el de donar una relació dels pigments i materials utilitzats, d'explicar la preparació dels pigments com a colors emprats en art, i proposar els que van millor o donen millors resultats amb determinades tècniques. Una de les dificultats és la correcta interpretació dels noms que han anat rebent els colors, els pigments, en diferents períodes, ja que hi ha una tendència a referir els colors nous amb noms tradicionals, i així donar una idea als artistes de la qualitat del color, però actualment pot conduir a confusions.

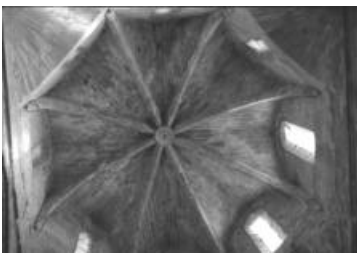
Hi ha altres fonts escrites que poden ser d'un gran interès, com els contractes i fonts literàries. Una font d'informació important són els estudis tècnics de pintura que es van fent i publicant, i que van engruixint el volum de dades que són analitzables a l'hora de treure conclusions de tècniques pictòriques. Pel que fa a la pintura catalana, ara per ara hi ha poques contribucions notables en aquest sentit.

## 2.2. L'ART GÒTIC A CATALUNYA. PINTURA GÒTICA



Salvador Butí 1988

Basílica de Saint Denis.



Salvador Butí 1980

Cimbori del monestir de Vallbona de les Monges.



Palau dels Papes, va ser la residència del Papes a Avinyó.

Crisi de l'Església els segles XIV i XV. El 1309 Clement v (1305-1314) fixa la seva estada a Avinyó. Clement vi (1342-1352) inicia les obres de l'edifici. 1378-1417 Cisma d'Occident. El 1417 final oficial del Cisma d'Occident.

L'origen de l'art gòtic es situa a mitjan segle XII, a l'Île-de-France i s'estén a tot França i al llarg d'Europa. El gòtic fou l'estil predominant a l'Europa Medieval dels segles XIII, XIV i fins al XV, no només de l'art religiós sinó també d'àmbits civils. L'estètica, la religió, l'espiritualitat, la política, l'economia i les innovacions tecnològiques i solucions constructives conjuntament, van conduir a aquest corrent artístic. Dos personatges de l'època van jugar un paper important en la rellevància i expansió del gòtic: l'abat Suger de St. Denis (1081-1151) captivat per imatges i peces ornamentals, i l'abat sant Bernat de Clairvaux (1090-1153) que amb l'ordre del Cister, del qual fou màxim impulsor, propicià una estètica austera, reflectida en les diverses abadies i esglésies cistercenques sorgides arreu d'Europa, amb esplèndids conjunts a Catalunya, com els monestirs de Santes Creus, Poblet i Vallbona de les Monges.

Sens dubte, el creixement de les ciutats i la prosperitat comercial de centres com Barcelona, València, ciutat de Mallorca i Perpinyà, són fets decisius en l'evolució de l'art gòtic. La Catalunya lligada per tradició política i culturalment amb Occitània, i expansionada per la Mediterrània rep la influència d'artistes forans, especialment italians, i el contacte amb Avinyó, punt de confluència de pintors italians i del nord d'Europa, facilita el ressò dels models del nord a terres catalanes. L'art que es fa al Principat pren, però, un caràcter propi que s'estén a altres territoris de la Corona (València, Balears, Aragó, Sardenya i Nàpols). Arreu de Catalunya hi trobem encara nombroses, i moltes d'elles excel·lents, construccions gòtiques; catedrals, convents (amb l'aparició del ordes mendicants com franciscans i dominics), i esglésies, sovint aixecades sobre edificacions o vestigis anteriors. En són alguns exemples les catedrals de Tarragona, Tortosa, Barcelona, Girona, la Seu vella de Lleida, el monestir de Santa Maria de Pedralbes o l'esplèndida església de Santa Maria del Mar. I també trobem arquitectura civil de gran rellevància, ponts, palaus, forteses, castells, muralles, etc, les Drassanes de Barcelona, la muralla de Montblanc, el pont gòtic de Besalú, o l'inacabat castell del Montgrí per citar alguns exemples.

L'art gòtic a Catalunya reflecteix l'esplendor d'una època de màxima expansió territorial, de prosperitat comercial dins de la Mediterrània, de puixança econòmica i cultural. Es consoliden i refermen les institucions com les Corts Catalanes, els consells municipals (Consell de Cent a Barcelona), per les quals es construïren singulars edificis. Així, s'iniciaren els treballs el 1370 per a la Casa de la Ciutat, origen de

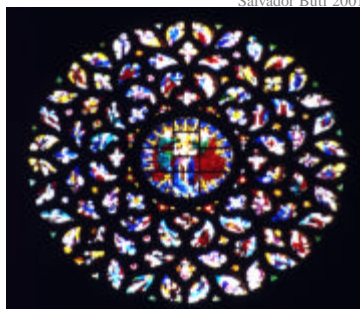
1300 Fundació de la Universitat de Lleida.

1350 Fundació de la Universitat de Perpinyà.

1450 Fundació de la Universitat de Barcelona.



Salvador Butí 2001



Salvador Butí 2001

Interior i rosassa de l'església de Santa Maria del Mar.

Del segle XIII es conserven vitralls cistercencs del monestir de Santes Creus, simples, de formes geomètriques i poc o gens acolorits, seguint l'estètica austera fruit de l'esperit de l'ordre del Cister. De la primera meitat del segle XIV són els bonics vitralls de Santa Maria del Mar, i de la segona meitat, vitralls de les catedrals de Tarragona i Girona. La màxima esplendor és al segle XV amb exemplars també a la catedral de Girona i també a la de Tarragona i la de Barcelona.

Exemples de decoració pictòrica:

Pintura mural d'estil italianitzant de Ferrer i Bassa (1343-46) a la capella de Sant Miquel al claustre del Monestir de Santa Maria de Pedralbes.

Miniatures d'un Llibre de les Hores de Bernat Martorell de l'Institut Municipal d'història de Barcelona.

l'actual, i a començament del segle XV per a la Diputació del General, o Generalitat (les Corts Catalanes, que ja actuaven des del segle XIII, tenen una delegació estable i amb conseqüència, la necessitat d'un edifici propi que es construeix sobre dues cases antigues: amb modificacions i ampliacions és l'actual seu de la Generalitat). Es funden universitats, el 1450 la Universitat de Barcelona. Els gremis i les corporacions professionals també tenen un paper important en el desenvolupament de les ciutats, i en el camp de les arts proliferen els seus encàrrecs, especialment de retaules. A final del segle XIV i començament del segle XV vingueren temps de decadència. A tot Europa se succeïren crisis econòmiques a causa de les tensions polítiques que es vivien a l'orient de la Mediterrània amb el ressorgiment i l'avanç dels turcs, com també per les fortes davallades demogràfiques que es produïen a conseqüència de les epidèmies de pesta des de meitats del segle XIV; al Principat es viuen crisis socials i polítiques: revoltes dels remences, radicalització de les faccions de la Biga i la Busca, successions al tron, etc. Malgrat tot, es continua fent art, i de qualitat.

Les solucions arquitectòniques adoptades, voltes de creuaria, arcs apuntats, contraforts, arcbotants, columnes, nervis, etc. permeteren unes estructures complexes que conjuntament amb pinacles, rosasses, traceries etc. configuren l'espai gòtic.

Aquesta nova manera de construir dóna noves possibilitats a les altres arts; així, l'obertura de finestrals en l'arquitectura, conjuntament amb les noves tecnologies relacionades amb el vidre, potencia la producció de vitralls. Els mestres vitrallers, amb tècniques de grissalla, fan belles decoracions i escenes inscrites en una xarxa geomètrica que les suporta. A través d'aquests vidres acolorits la llum accedeix als espais interiors. L'estètica i les representacions es van apropant a les que s'apliquen en pintura i en miniatures, cosa que es veu afavorida per l'enriquiment amb nous colors, com el groc de plata, i noves tècniques.

L'escultura adquireix més moviment i expressivitat d'acord amb les noves estructures. S'inicia en decoracions escultòriques per a façanes on les figures integrades en l'estructura arquitectònica prenen autonomia, i s'estén en obres de sepulcres, imatgeria, etc. La pintura també haurà de buscar el seu lloc en aquest nou espai. Amb la construcció de les primeres catedrals gòtiques desapareixen les superfícies murals tan necessàries pels frescos del Romànic. Així, en el camp de la pintura es promou la producció de retaules, que són estructures independents, tot i que es continua fent important pintura mural. Desmarcat de l'arquitectura, però també en el camp de la pintura i amb delicats procediments tècnics, l'art de la il·lustració, les miniatures dels còdex o

dels llibres de les hores amb decoracions que incorporen representacions de motius arquitectònics, contribueixen a la difusió i imitació de l'estil.

L'art medieval respon a una manera de viure, a un pensament, a una sensibilitat particular, a una manera d'entendre la religió cristiana. De la pintura religiosa dels segles XI i XII es pot dir que hi prevalen la bellesa i el simbolisme, mentre que a la pintura gòtica s'humanitza més el que és diví: en els retaules es narren episodis de les vides dels sants i de la Verge, les representacions són més realistes, de fàcil lectura i interpretació. En resum l'art es popularitza més.

Rutes mercants per a la Mediterrània:  
València, Barcelona, Mallorca, Càller, Nàpols, Palerm i Messina.

Durant els segles XIV i XV hi ha intenses relacions artístiques amb Sardenya, hi trobem tant pintors catalans instal·lats a Sardenya com catalans que en reben encàrrecs.

A la corona catalanoaragonesa, d'entre les diferents arts o tècniques relacionades amb la pintura, mural, miniatures, vitralls, destaca la producció de retaules. Es crea una tradició que fa que al llarg dels segles XIV i XV es visqui un dels períodes més interessants de la pintura catalana. Des dels inicis de la pintura gòtica catalana hi ha una evolució de l'estil que segueix o es veu influenciada pels corrents europeus, el que avui coneixem com a gòtic lineal, italianitzant, internacional i flamenc, si bé amb un caràcter propi. L'estil italianitzat ve propiciat per la presència de pintors italians a Catalunya i Avinyó, pels contactes amb Mallorca i pels esporàdics viatges a terres italianes de pintors com Ferrer i Bassa, o pels contactes amb Avinyó. Posteriorment trobem el mestre de Baltimore, Ramon Destorrents i els germans Serra. L'evolució cap a un gòtic internacional, generat dins un clima d'intenses relacions i intercanvi artístic de l'època, a França, Itàlia, Bohèmia, Borgonya i estès a la Península Ibèrica i Anglaterra, dona noms com Lluís Borrassà i Joan Mates a Barcelona, Joan Antigó i Honorat Borrassà a l'àrea gironina, Mateu Ortoneda i Ramon de Mur en terres de Tarragona, Bernat Despuig i Jaume Cirera al centre del Principat. Dins d'aquest estil, i en l'anomenada segona etapa, cal destacar un pintor de primer ordre, Bernat Martorell. De la mà del valencià Lluís Dalmau, i amb l'obra de la *Mare de Déu dels Consellers* (MNAC) pintada per a l'antiga capella de la Casa de la Ciutat de Barcelona, arriba la influència directa de la pintura flamenca. Cap al final d'aquest trajecte de l'evolució de la pintura gòtica catalana hi trobem la figura destacada de Jaume Huguet. És notori remarcar que Catalunya viu moments de crisi i de guerra (1462-1472) cosa que potser afavoreix mantenir la tradició gòtica. No obstant i això, la pintura de Jaume Huguet "es readapta dins un peculiar flamenquisme meridional" segons Rosa Alcoy (1993). El seguiran pintors com els Vergós i Pere Garcia amb influència huguetiana.

Lluís Dalmau va ser enviat a Flandes, des de València, l'any 1431 pel rei Alfons el Magnànim. L'any 1436 torna a ser a València treballant per a la casa reial. *La Verge i el Consellers*, retaule pintat (1443-1445) per a la casa de la ciutat de Barcelona, és considerat un dels màxims exponents de la relació entre la pintura catalana i la flamenca.



Església del Santo Spirito  
(Florència) de Brunelleschi.

Alguns pintors europeus  
contemporanis a Jaume Huguet:

Paolo Uccello (1397-1475)  
Piero de la Francesca (1416ca.-1492)  
Nuno Gonçalves (documentat 1450-  
1471)  
Hans Memling (1430/40ca. -1494 )  
Mestre de l'Anunciació d'Aix (1445)  
Hugo Van der Goes ( -1482)  
Andrea Mantegna (1431-1506)  
Jean Fouquet (1420ca.-1480ca.)  
Antonello da Messina (1430ca.-  
1479)  
Martin Schongauer (1450 ca.-1491)  
Benozzo Gozzoli (1421 ca. -1497)  
Sandro Boticelli (1444ca.-1510)  
Enguerrand Quarton (1410ca.-  
1466ca.).

“Da Cimabue in dietro, e da lui in qua, s'è sempre veduto opre lavorate da'Greci a tempera in tavola e in qualche muro. Ed usavano nello ingessare delle tavole questi maestri vecchi, dubitando che quelle non si aprissero in su le commettiture, mettere per tutto, con la colla di carnicci, tela lina, e poi sopra quella ingessavano per lavorarsi sopra, e temperavano i colori da condurle col rosso dell'uovo o tempera la qual'è questa: toglievano un uovo e quello dibattevano, e dentro vi tritavano un ramo tenero di fico, acciocché quel latte con quell'uovo facesse la tempera dei colori, i quali con essa temperando lavoravano l'opere loro.” Della pittura.

Fragment extret del llibre *Giorgio Vasari. Le tecniche artistiche*. G.Baldwin Brown. Neri Poza Ed.1996.

## Entre els models tradicionals, artístics i tècnics, i les noves tendències

És difícil establir els límits entre el gòtic i el Renaixement. De fet, el segle XV és un període en què en la pintura italiana hi ha grans innovacions d'estil i de representació, d'organització de l'espai en perspectiva, i també innovacions iconogràfiques, iniciades al Trecento per Giotto di Bondone (1267-1337). Els artistes italians s'interessen per la ciència i per l'art clàssic, i ja hi destaquen pintors clarament renaixentistes com Massaccio (1401-1428) i Uccello (1397-1475), que apliquen coneixements de perspectiva que els havia proporcionat Brunelleschi (1377-1446). Mentrestant, el nord d'Europa destaca per innovacions tècniques, en particular a la pintura flamenca dels germans van Eyck, que, si bé segueixen les tradicions gòtiques, ho fan amb un nivell de detall i realisme que es presenta com una nova manera de pintar. Així, tant els artistes d'Itàlia com els de Flandes, van ser precursors dels canvis a tot Europa, van deixar enrera l'art medieval. No cal dir que hi ha altres factors que participen o amplifiquen aquests canvis: és el cas del desenvolupament, a mitjan segle XV a Alemanya, de la tècnica d'impressió (lligat amb el progrés de la indústria del paper) que propicià el desenvolupament de l'art del gravat amb mestres com Schongauer (145?-1491) i l'excel·lent Dürer (1471-1528).

En aquest context de l'art a l'Europa del segle XV la pintura de Jaume Huguet no queda exclosa d'aquests canvis i s'hi veu influenciada tan tècnicament, com es demostra en aquest treball, com estilísticament. En la seva obra es fa palès l'intent de buscar solucions de perspectiva.

## La tècnica dels retaules gòtics

En aquella època les pintures eren elaborades de manera que perduressin durant el pas del temps. Cada tipus de suport requeria una tècnica pictòrica apropiada d'acord amb el seu comportament físic i químic, de manera que cal diferenciar els retaules de fusta dels de pedra; aquesta tècnica no tan generalitzada, tot i que a Catalunya en trobem nombrosos exemplars del segle XIV i sobretot del XV, que mereixerien ser estudiats i comparats amb la tècnica dels retaules sobre fusta. D'aquest darrers, pel fet de ser la tècnica que va utilitzar Jaume Huguet, ens n'ocuparem en aquest treball.

El suport de fusta té propietats molt higroscòpiques. Les variacions d'humitat poden produir deformacions, ja que a mesura que la fusta s'envelleix perd elasticitat. El suport de fusta conservat a 20°C i amb una humitat relativa del aire del 65%, té una humitat aproximadament d'un 12% (valor que és funció de les espècies de fusta).



Revers de la Taula de l'Anunciació del Retaule del Conestable de Jaume Huguet.

Les capes de pintura sobre la fusta suporten càrregues mecàniques, forces de tracció i pressió, directament relacionades amb l'esmentada pèrdua d'elasticitat de la fusta i els canvis d'humitat relativa de l'aire. Hi ha una pràctica relativament habitual que consisteix a adherir un tros de tela, amb cola animal, per exemple, sobre aquelles zones on la fusta presenta irregularitats, com són els nusos i especialment les juntes. La finalitat és doble, per una banda aconseguir una regularitat de la superfície i per l'altra, si es produeix una certa separació a les unions de les fustes, que s'amorteixi l'efecte que suposaria per les capes superiors. Fins i tot alguns retaules presenten un entelat total. Immediatament per sobre, de la tela o de la fusta, es troba la capa o substrat de preparació que actua de fons fermament adherit al suport i que és receptora de les capes cromàtiques. Cada capa pictòrica té una humitat d'equilibri, que depèn de l'índex d'humitat relatiu de l'aire i de la pròpia composició de la capa. Segons els materials que componen la capa de pintura i relacionats amb les forces d'enllaç que mantenen units aquests materials, es tenen valors d'elasticitat, valor que tendeix a disminuir en capes de pintura envellides, relacionat amb el procés d'assecat, de polimerització i d'oxidació. Això es posa de manifest amb els característics patrons de clivellats.

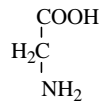
Sembla ser que les tècniques tradicionals de pintura sobre taula es basaven en general en la tècnica al tremp<sup>I</sup>, amb més o menys variacions. La tècnica tradicional del tremp consisteix en un aglutinant proteic o polisacàrid utilitzat en medi aquós. Com a aglutinants proteics s'ha utilitzat ou (rovell, clara o tot junt), cola, llet o caseïna, i com a polisacàrids gomes vegetals com la goma aràbiga, goma de cirerer, etc. Una tècnica molt utilitzada en època medieval és el tremp d'ou, tècnica en què l'aglutinant conté rovell d'ou. En aquesta tècnica sembla generalitzat l'ús de preparacions de guix amb una cola animal com a medi aglutinant.

Es pot parlar de tècnica general o medi dominant, però cal tenir en compte que l'aplicació de determinats pigments requereix, encara que sigui puntualment, un medi aglutinant de naturalesa química diferent.

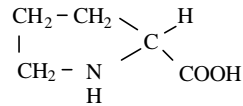
La cola animal té un ampli ús com a material adhesiu, com a aglutinant de pigments, i com ja s'ha esmentat com a adhesiu de la capa de preparació. Els col·làgens són les proteïnes de les coles d'animals i de peix. Són proteïnes insolubles amb funció estructural que es troben a la pell, a l'os i al teixit conjuntiu. Aquestes proteïnes fibroses es trenquen i

---

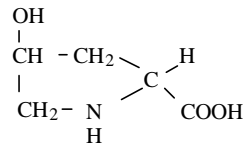
<sup>I</sup> El significat de tremp ha anat canviant al llarg de la història. En l'època medieval, amb el nom de tremp es referien a la mescla de colors o pigments amb un aglutinant.



Glicina (Gly,G)



Prolina (Pro, P)



Hidroxirolina (Hpr)

Relació d'aminoàcids a les coles animal (col·lagen): Alanina (Ala,A), arginina(Arg,R), àcid aspàrtic (Asp,D), àcid glutàmic (Glu,E), glicina (Gly,G), hidroxiprolina (Hpr), histidina (His), Isoleucina (Ile,I), leucina (Leu,L), lisina (Lys,K), metionina (Met, M), fenilalanina (Phe,F), prolina (Pro, P), serina (Ser,S), treonina (Thr,T), valina (Val,V).

Composició de l'ou de gallina:  
clara d'ou;

10-12% sòlids (90% proteïnes, ~4% sucres, alguns enllaçats a proteïnes -glicoproteïnes-, ~4% sals). Un 60% de les proteïnes de la clara és l'ovalbúmina .

Rovell d'ou;

50% de sòlids (1/3 proteïnes, 2/3 lípids). Els lípids són ~1/3 fosfolípids i ~2/3 triglicèrids (1/3 àcids saturats (esteàric, palmític 2:1), 2/3 àcids insaturats). Els àcids insaturats (~60% oleic, ~25% linoleic) donen al rovell la característica d'assecant.

Relació d'aminoàcids a la clara d'ou i al rovell d'ou: Alanina (Ala,A), arginina(Arg,R), àcid aspàrtic (Asp,D), àcid glutàmic (Glu,E), cistina (Cys2,2),glicina (Gly,G), histidina (His), Isoleucina (Ile,I), leucina (Leu,L), lisina (Lys,K), metionina (Met, M), fenilalanina (Phe,F), prolina (Pro, P), serina (Ser,S),tirosina (Tyr,Y), treonina (Thr,T), valina (Val,V).

se solubilitzen en aigua calenta. Amb l'augment de la temperatura s'obté una proteïna parcialment degradada. En les tècniques de pintura, es prepara en un bany maria amb aigua en condicions suaus, i així s'obté una gelatina de color clar. El col·lagen<sup>4</sup> té una estructura en què es troben seqüències d'aminoàcids, glicina-prolina-hidroxiprolina. Hi ha tres cadenes de la proteïna diferenciables, cada una enrotllada amb un altra en la conformació  $\alpha$ -hèlix, unides per interaccions d'enllaç d'hidrogen entre l'hidroxil de l'hidroxiprolina i l'amino de les unitats de glicina adjacents i també per alguns enllaços covalents. La gelatina resulta de la separació de les tres cadenes com a conseqüència de l'escissió dels enllaços d'hidrogen que les uneixen, i es produeixen nous enllaços d'hidrogen amb l'aigua com a solvent. Per refredament, la gelatina va adquirint consistència i en assecar-se, amb les cadenes de col·lagen disposades en cert ordre, presenta propietats adhesives. Les coles de peix presenten menor estabilitat estructural, relacionada amb la baixa proporció d'hidroxiprolina i prolina. El contingut d'hidroxiprolina a la cola animal és un tret diferencial respecte altres aglutinants proteïcs. Les capes de pintura que contenen cola són magres, ja que contenen una baixa proporció d'aglutinant relativa a la de pigment, que les fa poroses i els dona un aspecte mat.

L'ou ha estat àmpliament utilitzat com a aglutinant de pigments en la tècnica de tremp sobre taula; es fa difícil distingir l'ús d'ou sencer o bé rovell d'ou diluït en aigua com a aglutinant. D'aquest darrer en trobem algunes referències escrites i també hi ha la tradició que ha arribat fins als nostres dies. Giorgio Vasari<sup>11,5</sup>, en el text *Della Pittura: Pittura a tempera* comenta "...de' vecchi maestri nostri si sono vedute le cose a tempera conservate centinaia d'anni con bellezza e freschezza grande".

La composició de l'ou de gallina<sup>6</sup> respecte a proteïnes és complex, la clara i el rovell tenen una composició qualitativa d'aminoàcids semblant, però amb petites diferències quantitatives. La clara conté un important percentatge de proteïnes glicoproteïques (proteïnes unides a carbohidrats), de les quals l'ovalbúmina constitueix fins a un 60% del total de proteïnes. La clara s'ha utilitzat com a aglutinant i en la preparació de colors. Com a aglutinant es relaciona sobretot amb la tècnica de miniatures, en la qual les gomes vegetals també eren un medi molt estès. Del rovell d'ou en sec, una tercera part

<sup>11</sup> *Le Vite de' più eccellenti Architetti, Pittori e Scultori Italiani da Cimabue insino a' tempi nostri; descritte in lingua Toscana da Giorgio Vasari Pittore aretino. Con una sua utile e necessaria introduzione a le arti loro.* Florència, 1550. Hi ha diverses edicions. La introducció està dividida en tres parts: Arquitectura, Escultura i Pintura. S'hi expliquen detalls pràctics de procediments i materials. Aporta informació referent a la tradició tècnica, així com alguns comentaris crítics molt interessants.

són proteïnes i dues terceres parts lípids. El contingut de lípids correspon a una tercera part de fosfolípids i dues terceres parts de triglicèrids. El contingut de fòsfor és un punt diferencial respecte altres aglutinants i es tingut en compte a les anàlisis. El contingut d'àcids grassos insaturats li dóna el caràcter parcialment assecant. Per a la seva aplicació, el rovell d'ou es dilueix en aigua i es barreja amb els pigments. En les primeres fases d'assecat s'evapora l'aigua. Les albúmines, proteïnes globulars, són solubles en aigua. En evaporar-se l'aigua la conformació esfèrica es perd, es desnaturalitza, i s'obté una estructura molecular molt oberta que perd el caràcter hidrofílic. Posteriorment els àcids grassos experimenten reaccions de polimerització i d'oxidació semblants a les dels olis assecants, i formen així una pel·lícula consistent i de major flexibilitat que la d'aglutinants només proteics. El color groc es deu a petites quantitats de colorants.



Explotació d'ocres d'Apt (Provença).



Celadonita.

S'han determinat celadonites al paper verd de cartes reials de Jaume II, que els enviaren des de Granada entre 1306 i 1310.

L'orpiment el trobem a la pintura de Bernat Martorell (s.XV) i d' Antoni Viladomat (s.XVIII), però Jaume Huguet no l'utilitza

“Oint dir la Viuda Reposada que Tirant venia e era ja tan prop, tanta fou la temor que pres que es pensava espasmar, e dix que li havia vengut gran mal al cor. (...) no trobant altre remei e forçada per lo poc ànimo que tenia, deliberà de matar-se ella mateixa cautelosament ab metzines, (...). Per què de continent ella pres **orpiment** que tenia per a la tanquea, e posa'l en una tassa d'aigua e begué'l-se, (...)” CDXVI. Com la Viuda Reposada se matà per temor de Tirant. Tirant lo Blanc de Joanot Martorell (c.1414-1468) - a cura de Martí de Riquer, 1983-  
Novel·la cavalleresca del segle XV

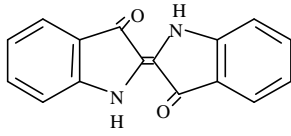
Sovint el tremp es modifica amb olis o essències per donar-li un caràcter més gras.

Els pigments eren manufacturats o d'origen mineral: “*E togliavano per quelle tavole i colori che erano di miniere, i quali son fatti parte dagli alchimisti, e parte trovati nelle cave*” diu Vasari<sup>5</sup>.

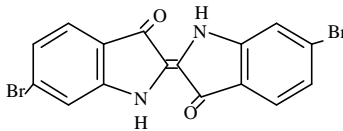
Certament n'hi ha molts d'origen mineral com les terres que contenen òxids de ferro, els anomenats ocres, que han estat pigments de molta aplicació al llarg de la història per l'estabilitat química i l'àmplia variació de colors en l'interval de groc, taronja, vermell, marró, fins al negre (rics en òxid de manganès), les terres verdes com les celadonites  $[K(Mg,Fe,Al)_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2]$  i glauconites, orpiment  $As_2S_3$ , hematites  $Fe_2O_3$ , atzurita  $Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$ , cinabri  $HgS$ . Però n'hi ha molts, potser més dels que sovint es pensa, que eren preparats per síntesis més o menys complexes, per exemple, el mateix cinabri, el blanc de plom  $PbCO_3 \cdot 2Pb(OH)_2 / PbCO_3$  o el ventall de verds de coure, el blau d'indi o les laques d'origen animal o vegetal, que requerien processos d'extracció, negres de carbó obtinguts per calcinació, etc. Així doncs, ens trobem tota una tecnologia, potser de no gran envergadura, però força sofisticada i de gran interès, potser nodrida d'altres tecnologies com la del vidre, dels teixits, per posar-ne alguns exemples, i que val a dir que no és dissociable de la interpretació i la comprensió de l'art de l'època.

A l'època medieval, comparat amb el moment actual, hi havia una relativa poca disponibilitat de materials. Alguns eren importats i, per tant, la seva disponibilitat anava condicionada a les vies de comerç i a les relacions polítiques del moment. Aquest fet, en determinats moments, va conduir a conseqüències importants en el color. L'explicació d'aquests fets de l'època ens poden servir per il·lustrar-ho <sup>7</sup>:





Blau d'indi, pigment d'origen vegetal (extret de la *Isatis tinctoria*, planta originària del nord d'Europa i Orient i de la *Indigofera Tinctoria* originària d'Àsia).



Porpra de Tir, 6,6'-dibromoindigotina extret del mol·lusc *Murex brandaris*, *Purpura haemastoma*, *Murex trunculus* que es troben a la Mediterrània.

Del contracte del retaule de Sant Martí per a l'església de Sant Martí de Montnegre (12 juny de 1479): "Los campers sien acabats de colors, segons la ystoria requerrà, exceptat lo camp de la casa del mig, que sia d'or fi".

Del contracte del retaule de Sant Agustí dels blanquers: "lo dit Jacme Huguet promet fer tota la obra proseguint de bon or fi e colors fines e sumptoses e haia a fer bones testes, bones mans, bones bosses en les ymatges, en tota la dita obra del dit retaule e així de talla com les campés com en tota altra part haia aver or fi e bella color e bona finor e preu".

Fragments referenciats a "Jaume Huguet. El darrer esclat del gòtic" de Rosa Alcoy i Pedrós a: *Jaume Huguet 500anys* (1993).

Oli assecant. Exemple l'oli de llinosa. És constituït d'una mescla de triglicèrids derivats principalment dels àcids insaturats oleic, linoleic i linolènic, amb menor proporció, de l'ordre del 10%, àcids saturats palmític i esteàric.

L'any 1467 el Papa Pau II proclama que a partir d'aquest moment els teixits dels cardenals seran tenyits amb vermell de kermes, tint que requereix un mordent com l'alum, substituint el porpra imperial (Porpra de Tir, colorant indigoide)<sup>8</sup> que no requereix mordent. La caiguda de Constantinople (1453) juntament amb la troballa d'uns dipòsits d'alum mineral donats a conèixer al Papa als inicis dels anys seixanta i arrendada l'explotació el 1466 a la família Medici, sembla que són factors de pes en aquesta decisió. El Papa n'obtingria grans beneficis. De tota manera, segons estudis tècnics, sembla ser que el Papa el que fa és autoritzar una pràctica ja existent (d'obtenció de tons porpres per mescles de colorants menys preuats) i al mateix temps obtenir els beneficis del monopoli de l'alum. Cal tenir present que els turcs havien estat els antics proveïdors d'alum. Així, tot i que hi ha un manifest canvi de color, no es poden classificar els porpres eclesiàstics d'abans del 1467 com porpres imperials sense una anàlisi prèvia.

D'altra banda a l'època medieval les obres eren més o menys preuades en funció dels materials utilitzats. De fet, els contractes especificaven els pigments i els materials preciosos i existien reglaments com el de Florència, Siena i Perugia del segle XIV i vigents fins a mitjan segle XVI, que prohibien substituir la plata per l'or, el llautó per la plata, l'atzurita pel blau ultramar [lapis lazuli], el blau d'indi o qualsevol altra blau vegetal per l'atzurita, el mini pel vermelló.<sup>9</sup>

Òbviament els avenços tecnològics també han marcat l'evolució de les tècniques pictòriques. I de fet el nostre pintor, Jaume Huguet, viu en un moment que a Europa hi haurà un canvi important. Durant els segles XIV i XV coexisteixen les tècniques del tremp i de l'oli. El tremp no permetia gaires barreges de pigments. Durant el segle XV, una purificació dels olis i la destil·lació de substàncies dissolvents gràcies a nous processos tecnològics (tècniques que no es solien trobar en els tallers dels artistes) donen un impuls a la tècnica de l'oli, i serà a cavall dels segles XV i XVI que s'introdueix i es difon al nostre entorn geogràfic de la Mediterrània la pintura a l'oli pròpiament dita.

*Giorgio Vasari*<sup>5</sup> comença el text *Del dipingere a olio in tavola, e su le tele*, de *Le Tecniche artistiche*, amb la següent frase "Fu una bellissima invenzione ed una gran comodità all'arte della pittura, il trovare il colorito a olio; di che fu primo inventore in Fiandra Giovanni da Bruggia,...". Tal com diu Baldwin Brown a la seva introducció de *Le Tecniche artistiche* "...Vasari ha fet creure a moltes generacions que era una invenció del flamenc van Eyck.(...) és la primera anunciació d'un dogma que ha donat vida, en temps recents, a una gran quantitat de textos controvertits".

*Sic et pictores colores suos cum oleo et clara ovi et lacte ficus conficiunt, ut accidentaliter viscositate parietibus vel lignis inseparabiliter hereant.*

(I d'aquesta manera els pintors fan els seus colors amb oli i clara d'ou i llet de figa, de tal manera que els pigments, gràcies a la seva viscositat, s'adhereixen inseparablement al mur o a les taules de fusta).

Urso de Salerno (metge de finals s. XII).

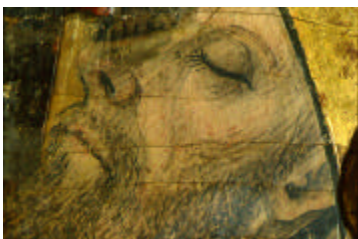
Referenciat a: *Color y cultura* de John Gage (1993).

De fet la utilització d'olis assecants en pintura (olis vegetals de nous, de llinosa i de pintacoques o cascall) es remunta a segles anteriors. De fet, manuscrits com ara *De Coloribus et Artibus Romanorum* d'Heracli, la *Shedula Diversarum Artium* de Teòfil, *Il libro dell'Arte* de Cennini hi fan referència. En qualsevol cas però, és a la pintura flamenca i en particular a la pintura de van Eyck, on es troba una tècnica a l'oli perfeccionada i acurada que aprofita les seves particularitats i esdevé una innovació que dóna noves possibilitats per l'art de la pintura que seran explotades per moltes generacions futures. John Gage en el seu llibre *Colour and Culture*<sup>10</sup> comenta, a partir de les explicacions dels venecians Pino i Dolce (segle XVI) "El més important és que, a causa de la nova capacitat per la plasmació il·lusionista dels detalls, així com a la perdurabilitat de l'aglutinant front als colors, la tècnica de la pintura a l'oli va conduir a una devaluació dels pigments com indicadors del valor d'una pintura, tal com reflecteixen les despectives afirmacions de Pino i Dolce".

Aquesta tècnica, basada en la utilització d'olis assecants com a vehicle pictòric, proporcionà unes possibilitats pictòriques, barreges i difusió entre colors, que cap altra tècnica fins aquell moment havia ofert. Els olis assecants són formats per triglicèrids, petites quantitats de mono i diglicèrids, àcids grassos lliures i altres compostos. El procés d'assecat de l'oli inclou reaccions d'autooxidació i de polimerització, és més lent que el de qualsevol tècnica al tremp, i per tant, la manera de treballar i els resultats per les dues tècniques són ben diferents.

La possibilitat que ofereix l'oli de pintar sobre suport de tela dóna un altre avantatge: és la facilitat amb què es poden transportar les obres, cosa que oferirà l'oportunitat d'encàrrecs a pintors forans.

No obstant això, Jaume Huguet probablement devia estar al corrent d'aquesta nova modalitat quan ja era un pintor madur, però no fou prou influït per fer un canvi tan radical en la seva professió. En el nostre treball es demostra, però, que els materials emprats per Huguet no devien ser gaire diferents dels utilitzats pels pintors flamencs i, quant a procediment pictòric, presenta un tractament de veladures i plomejats que el fan més proper a les noves modalitats de l'època i el distancia de les tècniques més tradicionals de la pintura gòtica catalana. No obstant això, en aquesta afirmació hi faltarien estudis tècnics complets de la pintura dels seus antecessors, com Bernat Martorell<sup>III</sup>, Lluís Dalmau, etc.



arxiu SRBM 1993

Plomejat, difuminat i veladures.  
Taula de la resurrecció.



arxiu SRBM 1993

Veladures del vel de la Verge per sobre de les carnacions.  
Taula de la pentecosta.

Retaule del Conestable.

<sup>III</sup> L'anàlisi duta a terme per Trinitat Pradell d'unes mostres procedents del Retaule de la Transfiguració de Bernat Martorell indiquen la utilització d'orpiment com a pigment groc (estudi no publicat). A la pintura de Jaume Huguet no s'ha caracteritzat aquest pigment a cap de les obres estudiades.

### 2.3. LA FIGURA DE JAUME HUGUET, TRAJECTÒRIA ARTÍSTICA <sup>11,12,13,14</sup>

1410 Mor el Rei Martí I l'Humà.  
 1410-1412 Període d'interregne.  
 1412 Compromís de Casp. Ferran el d'Antequera rei de la Corona d'Aragó.  
 1416-1458 regnat d'Alfons IV el Magnànim.  
 1448-1453 revoltes.  
 1458-/-1479 Joan II.  
 1462 revolta remença.  
 1462-1472 guerra civil.  
 1462-1464 Enric IV de Castella.  
 1464-1466 comte-rei Pere IV (Pere de Portugal).  
 1466 Renat d'Anjou elegit rei d'Aragó i comte de Barcelona.  
 1479 unió dinàstica amb Castella. Ferran II el Catòlic (1479-1516).  
 1482-1485 segona revolta remença.  
 1484 Implantació de la Inquisició als països catalans.  
 1487 Instauració de la Inquisició castellana a Catalunya.  
 1492 Expulsió dels jueus.  
 Descobriments d'Amèrica.

Jaume Huguet (141?-1492), fill de Valls <sup>15</sup>, es desenvolupa com a pintor a Barcelona. Aquesta ciutat en el segle XIV s'havia convertit en una gran potència mediterrània, que en part mantindria durant el segle XV, però no pas amb tanta importància arran de les crisis socials i polítiques, tant de Barcelona com de la Corona. Cal tenir present que les rutes mercants per la Mediterrània són importants en la relació d'intercanvi artístic. Així, per exemple, el comerç marítim de teixits, que tanta activitat havia tingut fins al punt d'haver aconseguit mercats d'Itàlia a meitats del segle XIV, es veu immers en una gran competència d'altres ciutats amb mercats puixants com Gènova i de Florència. D'altra banda, Barcelona perd importància quan el comerç es desplaça cap a València, ciutat que viu moments de prosperitat, fins mercaders catalans s'hi desplacen.

L'any 1419 mor el pare de Jaume Huguet, ell i el seu germà passen a ser tutelats per l'oncle patern, Pere, i per Pere Pedrol, probablement oncle matern. La figura de Pere Huguet, daurador d'ofici, sembla que és decisiva en el naixement de la figura del nostre pintor. Des de 1434 o abans, l'oncle Pere Huguet viu a Barcelona, i és veí de Bernat Martorell l'any 1448. Jaume Huguet, instal·lat a Barcelona des de feia uns anys, es casa l'any 1454 amb Joana Baruta en una cerimònia oficiada pel seu germà, Antoni Huguet, a la catedral de Barcelona. A final del 1452 va morir Bernat Martorell, pintor amb qui Huguet devia haver tingut relació i per tant, en devia conèixer l'estil internacional. Sovint se'l considera el *relleu* de la pintura de Bernat Martorell. De fet, la relació que va mantenir amb d'altres pintors, ara per ara, encara és una mica controvertida. No obstant això, s'estableix una relació entre Lluís Dalmau i Jaume Huguet en la seva etapa de formació. Lluís Dalmau va estar actiu a Barcelona del 1443 al 1461 més o menys. Huguet també manté una relació d'amistat amb la família dels pintors Vergós.

No és fins el 1453 que es tenen notícies documentades i amb continuïtat d'Huguet. Jaume Huguet arriba a la ciutat cap al final del regnat d'Alfons IV el Magnànim (mor el 1458), rei que havia dut una política expansionista i molt ambiciosa, qualificada de desproporcionada, amb moltes guerres i amb la separació del regne de Nàpols a la seva mort, fets que van suposar un desgast per Catalunya. Això no obstant, l'activitat a la ciutat seguia amb més o menys empenta; n'és exemple l'activitat dels gremis i confraries, dels quals Huguet va tenir nombrosos encàrrecs. Huguet també va tenir, però, encàrrecs d'altres poblacions de

Catalunya. Són obres en què s'escenifiquen temàtiques religioses; transmet el missatge cristià sovint estructurat en programes que narren la vida de sants o de la mare de Déu, i en molts d'ells es representa el calvari al capdamunt.

La confraria de sabaters li encarregà un retaule per a la capella de Sant Marc de la catedral, avui relacionat amb la taula de la flagel·lació conservada al Museu del Louvre de París.

Segons Joan Sureda (1994), cap al 1455 li devien encarregar el retaule dels Revenedors per a l'església del Pi dedicat a l'arcàngel sant Miquel i on també es representa sant Esteve, a qui estava dedicada la capella abans de ser de la confraria dels revenedors. Actualment està conservat al MNAC.

Contemporani a aquest retaule seria el de Sant Antoni Abat per al convent dels Antonians, retaule que va ser destruït el 1909 durant la Setmana Tràgica, del qual només es conserven fotografies. Els historiadors han relacionat la iconografia de llegendes tradicionals amb un manuscrit del 1426, del qual es conserven diverses versions (a la Valletta -Malta-, a Florència,...), on s'il·lustren en miniatures la vida de sant Antoni Abat i s'explica la història particular de sant Antoni a Barcelona, i també es relaciona amb el manuscrit "lletra de mitjan segle XIV", on s'inclou la història d'uns fets de l'emperador Constantí.

De l'entorn del 1460 data el retaule de Sant Non i sant Nin (Sant Abdó i sant Senén) i sant Damià i sant Cosme de l'església de sant Pere de Terrassa, avui a la propera església de Santa Maria. Sureda (1994) diu que "El retaule de Sant Non i sant Nin és, com molts altres que havia pintat Jaume Huguet, un retaule de confraria, però les seves dimensions no arriben a les dels grans retaules barcelonins. És una joia adequada al cofre romànic que la conté. Huguet, en aquest cas, abandona la majestuositat i la solemnitat que li exigien les confraries i es decanta pel món de la delicadesa, de la subtilitat, pel món cavalleresc. En aquesta obra, com en d'altres, no hi va treballar sol: els seus ajudants van intervenir en les parts secundàries del retaule i, encara que siguin poques, van fer evident, i encara ho fan, que Huguet no va complir la clàusula, si és que en va haver, que l'obligava a pintar el retaule amb les seves pròpies mans". Les representacions que hi trobem sobre sant Abdó i sant Senén fan referència a les vides de sants rossellonesos. Sant Abdó i sant Senén a l'escena central són presentats com a nobles amb vestimentes que Sureda diu s'acosten a la moda italiana. Segons el mateix autor, si bé hi ha un cert retorn cap a l'estil internacional, la manera de tractar l'espai, els volums i la llum, l'aproximen al Renaixement.

"El més bell de tots aquests retaules, testimoni d'una època de gran amor a l'art, l'altar de sant Antoni Abat, de l'església dels Escolapis de Barcelona, ja no existeix (...). Només per les fotografies ens podem formar un judici aproximat del que va perdre l'art de Catalunya".

G.Richer *La pintura medieval en España*, 1926  
Fragment resenyat a: *Un cert Jaume Huguet el capvespre d'un somni* de Joan Sureda i Pons (1994)



Salvador Butí 1998

Església de Sant Pere de Terrassa.

“Davant l’entrada de Joan al territori del Principat de Catalunya, la Diputació pública, el dia 9 de juny de 1462, una proclama en la qual eren formulats un conjunt de greuges contra el comte-rei per la seva aliança amb el rei francès, per haver promogut la revolta dels remences i per haver entrat amb força armada dins el Principat. Joan II era declarat “enemic de la cosa pública del Principat de Catalunya”, i la mateixa declaració es féu per als qui el seguissin.”

Fragment extret de la *Història de Catalunya* d’ Antoni Rovira i Virgili, volum VI. Ed. la gran enciclopedia vasca, Bilbao, 1978.

“Mestre Perri, mestre de fer vidries, mestre Joan Claperos nostre ymaginayre, Miquel Prats e Pere Duran fusters e an Jaume Huguet pintor, que resten en la present ciutat per donar compliment ales obres per lo dit nostre servici principades, a vosaltres [...] manam expresament que en alguna manera no compelliau [...] a seguir personalment lo nostre exèrcit[...] Dada en lo monestir de Sancta Maria de Jesus, fora de los murs de Barchinona”.

(A.C.A.. Cancelleria. Intrusos, reg17, f.83 r.28 de maig de 1464).  
Fragment referenciat a: *Un cert Jaume Huguet el capvespre d’un somni* de Joan Sureda i Pons, 1994.

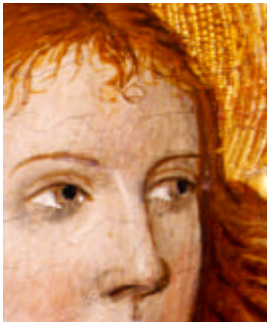
Jaume Huguet va ser membre de la confraria de sant Esteve (confraria de freners), de gran pes a la ciutat, que al segle XV aplegava oficis relatius als cavalls i de l’art de la pintura. Va ser-ne un membre actiu i hi prengué responsabilitats: l’any 1472 en va ser l’administrador i fou reelegit diverses vegades. Junt amb altres membres de la confraria Huguet va donar suport a la Busca. Del 13 d’abril de l’any 1462 és el contracte del desaparegut retaule de Sant Esteve, del qual tan sols es conserva la taula de la Pietat al Museu de la Catedral de Barcelona, procedent de la capella de Freners de la mateixa catedral. El mateix any que començava la guerra civil que duraria deu anys, va rebre l’encàrrec, per part de la confraria d’esparters i vidriers, del retaule de Sant Bernadí i l’àngel custodi per a la capella de la catedral i que actualment es troba conservat al Museu de la Catedral de Barcelona. Aquesta obra va durar anys i es realitzà en diferents fases. D’un any més tard, 1463, és el contracte del destacat retaule de la confraria dels blanquers per a l’església de Sant Agustí, avui al MNAC.

L’any 1464 Pere de Portugal, nét del comte Jaume d’Urgell, és proclamat comte de Barcelona i rei d’Aragó. El mateix any Pere de Portugal, Pere IV, farà l’encàrrec del que seria una de les obres més brillants de Jaume Huguet, l’anomenat Retaule del Conestable (conestable de Portugal). Joan Sureda en l’interessant llibre *Un cert Jaume Huguet, el capvespre d’un somni* diu: “A diferència dels Bassa, de Borrassà i de Martorell, que es van moure en cercles cortesans, Jaume Huguet, excepte en el cas del retaule del *Conestable* i potser en el de *Sant Jordi*, no va mantenir bones relacions amb els cercles cortesans. Només una vegada va ser pintor reial, i ho va ser d’un rei que tan sols va governar uns mesos, d’un rei que no havia posat els peus a Catalunya abans de ser-ho. El conestable Pere, encara que pot ser discutit des del punt de vista històric, no hi ha dubte que va saber elegir el millor per al que havia de ser el retaule més representatiu de la corona, el de la Capella Reial de Barcelona.” En aquest retaule es representen els goigs de Maria i la taula central correspon a l’epifania.

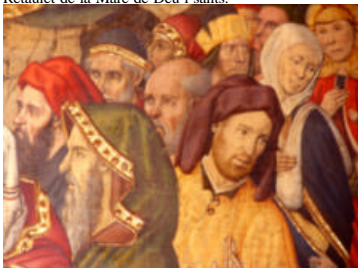
El retaule de Sant Vicenç de Sarrià, en què es narra la vida i llegendes del sant, va ser una peça inacabada, ara conservat en el MNAC està format per cinc taules que es consideren del mestre, quatre taules més que es relacionen amb pintura posterior i sembla que per completar l’estructura en faltarien tres més.

La pintura de Jaume Huguet es caracteritza per tenir una personalitat pròpia, que es manifesta en la tècnica i en els elements de composició. No obstant això, com hem dit anteriorment queda

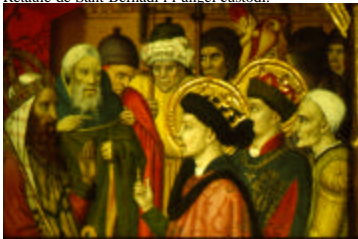
emmarcada en la tradició gòtica catalana, lligada a les vies culturals mediterrànies i amb una certa influència de la pintura flamenca.



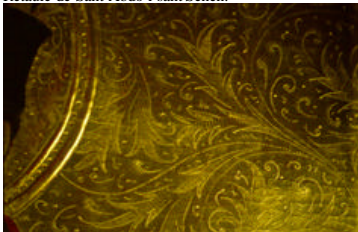
Retable de la Mare de Déu i sants.



Retable de Sant Bernadí i l'àngel custodi.



Retable de Sant Abdó i sant Senén.



Retable de Sant Abdó i sant Senén.



Retable del Conestable

arxiu SRBM



Retable del Conestable

arxiu SRBM

La representació de la figura humana és probablement el tret més remarcable del talent d'Huguet, particularment la disposició dels caps, l'expressivitat de les cares i mirades és potser on es reflecteix més la delicadesa de la seva pintura. En la seva obra també es mostra una gran tècnica i creativitat en el tractament dels daurats, devia aprendre bé l'ofici del seu oncle-, pels daurats trobem mostres de brunyit, cisellat, punxonats i relleus; cels i fons daurats amb diferents textures i relleus, sovint amb motius vegetals, indumentàries (brocats), aurèoles, corones, objectes. Pel tractament de l'espai i la perspectiva tenen especial interès els paviments i enrajolats, sovint relacionats amb elements arquitectònics, però aquesta representació de l'espai sempre es troba amb independència, aïllada de les figures, i això condueix a un tractament desigual de perspectiva o d'espai. Un recurs característic que utilitza en diferents obres és intercalar una banda de paisatge entre el paviment i el fons o el cel daurat. En les seves representacions s'hi copsa la societat de l'època: les indumentàries ens poden donar idea de la moda, que es reflecteix en els teixits, motius i brodats, etc.

Més enllà de la percepció visual, un estudi dels materials de l'obra de Jaume Huguet aporta dades de la tècnica necessàries per emmarcar les influències, tant del nord d'Europa, pintura flamenca, com del sud, a l'altra banda dels Alps, la pintura italiana.

### Reconeixement de la figura de Jaume Huguet

En la seva època devia ser un pintor prou reconegut, com ho demostra la seva àmplia i extensa producció fruit dels nombrosos i importants encàrrecs, així com el fet de tenir taller propi, pel qual van passar molts aprenents.

A final del segle XIX Catalunya només reconeixia un pintor com a personatge il·lustre català, *Antoni Viladomat* (pintor de la primera meitat del segle XVIII, exponent de la pintura del barroc català). Al cap d'unes dècades, però, i dins l'ambient generat per la Renaixença en què s'afavoreix l'estima de l'art medieval, *Jaume Huguet*, pintor del Gòtic, va ocupar un lloc fins i tot més privilegiat que Antoni Viladomat<sup>13,16</sup>.

L'any 1992 amb motiu del 500 aniversari de la mort del pintor, es va fer una exposició i unes jornades sobre la seva figura i la seva obra a la seva vila natal de Valls. De resultes d'aquests actes es va publicar un extens i complet catàleg amb textos de diversos autors.

Probablement un reconeixement de la importància del personatge és l'extensa bibliografia que en fa referència, que no detallarem, ja que s'escapa de l'àmbit del nostre treball; només hem donat referència de la més rellevant o de la que dóna una informació important per a aquest text introductori.

#### 2.4. INTERROGANTS HISTÒRICS

Des del punt de vista històric i de trajectòria artística el personatge de Jaume Huguet presenta alguns interrogants històrics que un estudi dels materials i tècnica pictòrica pot ajudar a corroborar o refusar:

- La primera etapa de Jaume Huguet està poc documentada fins avui. Aquesta falta de documentació i el fet que correspon a una etapa d'aprenentatge del pintor, en dificulten l'atribució d'obres. Hi ha dues obres que poden aportar dades sobre aquesta primera època, el retaule de Vallmoll (MNAC, MDT), procedent de l'església parroquial de Vallmoll i el retaule de l'Epifania i el Calvari (MEV). La darrera forma part del nostre estudi.

- Hi ha atribucions d'algunes obres (catàleg de les obres de Jaume Huguet publicat per Gudiol i Ainaud el 1948)<sup>17</sup> de la paternitat de les quals s'ha dubtat darrerament. En aquest sentit, historiadors de l'art van proposar-ne ara fa uns anys una revisió, que en bona part es reflecteix en el catàleg *Jaume Huguet 500 anys* (1993). No obstant això, encara planen dubtes sobre un bon grapat d'obres, per posar-ne algun exemple una Pietat conservada al Museu del Louvre (París) o fins la debatuda atribució d'una obra tan emblemàtica com el *Sant Jordi i la Princesa* (conservat al MNAC).

- Una hipotètica estada a Aragó, amb producció pròpia, que van suggerir els historiadors a mitjan d'aquest segle i que actualment ha estat molt qüestionada i sembla que hi ha cert acord que no va existir. Tot i així, Joan Ainaud de Lasarte a l'article *Jaume Huguet i la societat barcelonina del seu temps*<sup>18</sup> manté la hipòtesi amb certs matisos.

- La influència o relació que va tenir a d'altres contrades, fora del Principat, per exemple, la relació que va tenir amb Sardenya (cal recordar la dependència de Sardenya de la Corona catalanoaragonesa durant el segle XIV-XV) o una hipotètica relació, encara que indirecta amb el Piemont, com suggereix Sureda (1994).

- La relació entre Jaume Huguet i els pintors Vergós; es diu que van col·laborar estretament en diversos encàrrecs cosa que fa difícil d'atorgar algunes obres. D'altra banda, Rosa Alcoy en el seu article

*Jaume Huguet. El darrer esclat del gòtic*<sup>19</sup> també fa esment del que anomena qüestió Huguet-Solà referint-se a una possible col·laboració.

- Rosa Alcoy en el mateix article fa referència a *“la connexió entre les novetats de la pintura de Van Eyck i Jaume Huguet que cal tractar a partir del no documentat retaule de Vallmoll”*, producció que se li atribueix més propera a Lluís Dalmau.

- Quant a la relació cronològica d'obres, fins al moment encara existeixen importants contradiccions entre diferents historiadors.

---

### Bibliografia

- <sup>1</sup> BORDINI, S. *Materia e imagen. Fuentes sobre las técnicas de la pintura*. Ediciones de Serbal. 1995.
- <sup>2</sup> MUÑOZ VIÑAS, S. “Original Written Sources for the history of mediaeval painting techniques and materials: a list of published texts”. *Studies in Conservation* 43 (1998).
- <sup>3</sup> RINALDI, S. [et al.] *La fabbrica dei colori. Pigmenti e coloranti nella pittura e nella tintoria*, Roma, Bagato 1986.
- <sup>4</sup> MILLS, J.S.; WHITE, R. *The Organic Chemistry of Museum Objects*, Butterworths, London 1987.
- <sup>5</sup> BALDWIN BROWN, G. *Giorgio Vasari. Le tecniche artistiche*. (introducció i comentari de Baldwin Brown, G.) Neri Poza Ed. Vicenza 1996 (Vasari on Technique, New York 1960).
- <sup>6</sup> NEWMAN, R. “Tempera and other nondrying-oil media”. A: *Painted wood: History and conservation*. The Getty Conservation Institute, 1998.
- <sup>7</sup> HOFENK DE GRAAFF, J. H.; ROELOFS, W.G.TH. “Natural dyestuffs; history of technology and scientific research”. A: *Pigments et colourants*, Ed. CNRS, París 1990.
- <sup>8</sup> PATRICK, E.MCG.; RUDOLPH, H.M. “Royal Purple Dye: Tracing Chemical Origins of the Industry”. *Analytical Chemistry*, 57, 114, 1515 A, 1985
- <sup>9</sup> [MANZONI, L. 1904 *Statui e matricole dell'arte dei pittori della città di Firenze*, Perugia, Siena / FIORILLI, C. 1920 *I dipintore a Firenze nell'arte dei Medici, Speciale e Merciai* Archivio Storico Italiano, LXXVIII,ii]. Citat a: J. GAGE, *Color y cultura*, Ediciones Siruela 2a edició 1997.
- <sup>10</sup> GAGE, J. *Color y cultura* Ediciones Siruela, 2a ed. Madrid 1997 (Londres 1993).
- <sup>11</sup> GUDIOL, J.; ALCOLEA I BLANCH, S. *Pintura Gòtica Catalana*, Edicions Polígrafa, S.A. 1987.
- <sup>12</sup> GENERALITAT DE CATALUNYA. DEPARTAMENT DE CULTURA. *Catàleg de l'exposició Jaume Huguet 500 anys*, Barcelona 1993.
- <sup>13</sup> SUREDA PONS, J. *Un cert Jaume Huguet el capvespre d'un somni*. Caixa de Terrassa. Lunwerg Editores 1994.
- <sup>14</sup> *Art de Catalunya (Ars cataloniae). Pintura antiga i medieval*. Ed. l'Isard, Barcelona 1998.
- <sup>15</sup> MERCADÉ QUERALT, P. “Jaume Huguet”. *Anales y boletín de los museos de arte de Barcelona*. Vol IX any 1951.
- <sup>16</sup> ALCOLEA, S.; MANENT, R. Viladomat. Museu Comarcal del Maresma-Museu Arxiu de Santa Maria. 1990.
- <sup>17</sup> GUDIOL, J., AINAUD, J., *Huguet*, Barcelona, 1948.
- <sup>18</sup> AINAUD LASARTE, J. “Jaume Huguet i la societat barcelonina del seu temps”. A: *Jaume Huguet 500 anys*. Generalitat de Catalunya. Departament de Cultura, Barcelona 1993.



---

<sup>19</sup> ALCOY, R. “Jaume Huguet. El darrer esclat del gòtic”. A: *Jaume Huguet 500 anys*. Generalitat de Catalunya. Departament de Cultura, Barcelona 1993.

### **Bibliografia de referència d'història de Catalunya**

ROVIRA I VIRGILI, A. *Història de Catalunya*. Vol. VI, VII (Barcelona ed. Pàtria 1931). Editorial la gran enciclopedia vasca 1978.

### **Bibliografia de referència de materials i tècniques pictòriques**

*Artists' pigments. A handbook of their History and Characteristics*, vol 1, R.L.Feller (ed.), National Gallery of Art Washington, Oxford University Press, 1986.

*Artists' pigments. A handbook of their History and Characteristics*, vol 2, Ashok Roy (ed), National Gallery of Art Washington, Oxford University Press 1993.

*Artists' pigments. A handbook of their History and Characteristics*, vol 3, Elisabeth, West Fitzhugh (ed), National Gallery of Art Washington, Oxford University Press 1993.

*Pigment et Colorants de l'Antiquité et du Moyen Age*, Colloque Internationalel du CNRS, Éditions du CNRS, Paris, 1990.

DOERNER, M. *Los materiales de pintura y su empleo en el arte*, Reverté, 1989 (Stuttgart 1921).

GETTENS, J.; STOUT, G.L. *Painting Materials. A short encyclopaedia*, Dover, New York, 1966.

HARLEY, R.D. *Artists' Pigments c.1600-1835*, Buterworth Scientific, London, 1982 (1970).

MATTEINI, M.; MOLES, A. *La chimica nel restauro, i materiali dell'arte pittorica*, Ed. Nardini Firenze, 1989.

MAYER, R. *Materiales y técnicas del arte*, Tursen, Hermann Blume, Madrid, 1993.

MILLS, J.S., WHITE, R. *The organic chemistry of museum objects*, Butterworths, 1987.

THOMPSON, D.V. *The materials of medieval painting*, Dover Publications, Inc, New York, 1956.

PETIT, J., ROIRE, J., VALOT, H. *Des liants et des couleurs*, EREC éditeur, 1995.

### 3

## OBJECTIUS

L'objectiu primordial d'aquest treball és la caracterització i l'estudi de materials i la interpretació del color en la pintura de retaules d'època gòtica. Aquest objectiu comporta el desenvolupament d'una metodologia en la caracterització dels materials, la creació d'una base de dades de resultats analítics i de cromaticitat de substàncies de referència i, posteriorment, l'aplicació d'aquestes tècniques a la selecció d'obres, en aquest cas de Jaume Huguet (s. XV).

Per realitzar una pintura s'utilitza una determinada tècnica pictòrica que dona uns determinats resultats cromàtics i a la vegada en garanteix la duració. Per tant, per fer una anàlisi del conjunt cal tenir present la varietat, les mescles, la distribució i la localització superficial i estratigràfica dels materials. És per això que és necessària la utilització de tècniques instrumentals diverses i metodologies de tractament de la mostra específiques. L'evolució de les metodologies d'aplicació de les tècniques de caracterització van lligades a la disponibilitat de la instrumentació i d'equips més actualitzats. Les tècniques instrumentals s'han escollit en funció dels seus avantatges i límits: sensibilitat, precisió i exactitud, selectivitat i interferència, com també pels requeriments de preparació de la mostra.

La generació d'una base de dades de pigments inorgànics i orgànics, càrregues, aglutinants i vernissos és el pas previ per tal de facilitar la caracterització de materials, construir models i poder establir comparacions. Cal simular mescles de materials, simular espessors de les capes i estudiar-ne l'envelliment. Les dades s'obtenen amb les mateixes tècniques proposades per a la caracterització de les mostres de pintura. Encara que inicialment l'estudi es circumscribia als pigments i materials inorgànics, ja en les primeres fases del treball es va optar per examinar l'existència d'aglutinants i compostos orgànics. Cal subratllar que la determinació d'aquests materials orgànics representa un punt de gran complexitat, ja que comporta estudis de composició i de mecanismes d'envelliment i de degradació. El nostre objectiu no pretén anar més enllà del necessari per comprendre la tècnica d'execució i el comportament cromàtic. L'estudi de la reactivitat i de la degradació d'aglutinants excedeix el propòsit d'aquest treball, i es tractarà en futurs estudis.

La proposta és interpretar els materials utilitzats per pintar un retaule des del punt de vista cromàtic (efectes de textura i de color), com es genera el color en funció de la naturalesa dels materials i la manera d'aplicar-los. Així podrem conèixer la tècnica pictòrica i fer una aproximació a l'envelliment per avaluar els canvis cromàtics (identificar eventuais productes de neoformació i transformació dels materials originals).

A partir de les mostres estudiades podrem finalment determinar diferències entre obres, diferències entre èpoques i definir la tècnica pictòrica utilitzada per Jaume Huguet, com també avaluar l'estat de conservació i determinar les alteracions que s'hi han produït. La limitació de l'abast d'aquests estudis queda subjecte a les mostres de què es pugui disposar. D'altra banda, tal i com es planteja aquest treball, l'obtenció i l'ordenació de resultats individualitzat per cada mostra permetrà, sempre que sigui necessari, ampliar o complementar els resultats i les interpretacions generals amb més mostres, tant per completar les taules estudiades com per establir noves comparacions amb d'altres taules.

En darrer terme s'estudia i es modelitza la generació del color a les obres estudiades i s'avaluen els canvis cromàtics produïts al llarg del temps.

## 4

# SELECCIÓ D'OBRES

- Retaule del Conestable
- Retaule de Sant Abdó i sant Senén
- Retaule de Sant Bernadí i l'àngel custodi
- Retaulet de la Mare de Déu i sants
- Retaule de l'Epifania

Seguint els interrogants històrics i els problemes de conservació proposem d'iniciar el treball amb la selecció d'obres que s'indiquen al marge. No hem pretès d'abastar gran nombre de peces. Hem estudiat algunes d'aquelles obres que hem considerat "clau" (i a les quals hem tingut oportunitat d'accedir), per a l'anàlisi de l'obra de Jaume Huguet, les quals obres permeten marcar unes directrius del que ha estat la seva tècnica. A partir d'aquí l'estudi es podrà anar completant, o fins i tot es podran resoldre interrogants per l'estudi d'obres puntuals. D'entre les obres seleccionades, el Conestable ha estat l'eix de l'estudi, per la seva importància i pel fet d'estar en fase de restauració.

El present treball no es considera en cap cas un punt final sinó que, tal com hem anat explicant, representa un punt i seguit o una porta oberta en el coneixement de l'obra del pintor i de la pintura gòtica catalana en general.

#### 4.1. RETAULE DEL CONESTABLE



Salvador Butí 2000

Palau Reial Major i capella de Santa Àgata.



Salvador Butí 2000

Capella de Santa Àgata.

Retaule del Conestable de Portugal<sup>1,2</sup> de la Capella de Santa Àgata, Palau Reial Major, Barcelona.

Encàrrec del 1964 del Rei Pere IV, Conestable Pere de Portugal, per a l'altar major de la Capella Reial, capella del Palau Reial Barceloní. Aquest retaule va passar a substituir un retaule de Ferrer Bassa. Probablement és l'única vegada que Jaume Huguet va ser pintor reial. El període que comprèn entre el 1835, any que es va secularitzar l'església de Santa Àgata i es retiraren tots els objectes de culte, i el 1868 el retaule va ser desmuntat i conservat a l'Arxiu de la Corona d'Aragó segons s'explica per iniciativa de l'arxiver Bofarull. Fou retornat a la capella el 24 d'agost de 1868.<sup>3</sup>

A partir de l'any 1936 i durant la Guerra Civil Espanyola es va traslladar a Olot per procurar-ne la conservació<sup>4,5</sup>. A la casa modernista de Solà Morales, d'Olot, es feren les tasques de restauració a càrrec de Manuel Grau i Mas i amb la col·laboració de Domènec Xarrié i Mirambell, les feines de fusteria les va realitzar en Jesús Arcas. Després de la guerra es retornà el retaule a la capella de Santa Àgata. Al taller de restauració del Museu Municipal d'Història de Barcelona es van refer els calats i fons vermells del guardapols, les traceries superiors i les divisions entre escenes. L'any 1964 es van recuperar quatre taules de la predel·la perdudes, sembla ser al segle XIX, que es van reincorporar al retaule l'any 1973. Joan Ainaud de Lasarte, aleshores director dels Museus Municipals d'Art de Barcelona, va encarregar la neteja de les taules que corresponen a dues portes als restauradors Joaquim Pradell i Josep Maria Xarrié. Des de l'any 1991 s'estan fent treballs de restauració per part del Servei de Restauració de Béns Mobles de la Generalitat de Catalunya (restauradors Josep M. Xarrié i Joaquim Pradell) iniciats a unes dependències de la Catedral de Barcelona i posteriorment seguits al taller de Sant Cugat del Vallès.

Actualment el retaule, tret de les taules en què s'està intervenint, es troba al seu lloc d'origen a la capella també gòtica de Santa Àgata, Palau Reial Major, de Barcelona.

El retaule del Conestable està constituït de 8 taules amb escenes individuals figuratives de la vida de la Verge en successió temporal, l'adoració es representa com una escena principal a la taula central de majors dimensions. A més a més consta d'una taula a la part alta, on hi ha representat el calvari i d'una predel·la dedicada a diferents sants. S'han estudiat les taules següents:

**RETAULE DEL CONESTABLE**  
 (Església de Santa Àgata, Barcelona)



Anunciacó	Calvari				Nativitat
Resurrecció	<i>taula principal</i> Epifania				Ascenció
Pentecosta					Dormició de la Mare de Déu
Santa Caterina	Sant Sebastià	Sant Cristòfor	Sant Jordi	Sant Macari, o Sant Benet	Isabel d'Hongria

“...l'estel que havien vist a l'orient els anava a davant, fins que s'aturà al damunt d'on hi havia el nen. En veure l'estel, els agafà una alegria molt gran. Ja dins la casa, van veure el nen amb Maria, la seva mare, i, caient de genolls, el van adorar; després van obrir el tresors i li oferiren com a presents: or, encens i mirra.”  
(Mateu 2, 9-11).

*L'Epifania.* És l'escena principal, a la taula central, dedicada a l'Adoració dels Reis Mags, una de les representacions més populars, on es representa la Verge, el nen Jesús, sant Josep, el bou i la mula. Al fons, un estel sobre un cel d'or, els raigs connecten l'estel amb el primer pla; és l'escena en què els reis vinguts d'Orient adoren l'Infant i ofereixen els presents, símbols de reialesa, divinitat i la mort redemptora de Crist. Melció, agenollat, besa els peus de Jesús infant (amb la mà dreta en actitud de benedicció), assegut a la falda de Maria. Gaspar i Baltassar, drets, amb exuberants corones i vestits brodats. Sant Josep, en un paper secundari, és representat a la dreta, darrera de Maria. En un segon pla, un paisatge fa d'unió entre el cel daurat del fons amb motius vegetals (fulles de roure i aglans) i l'escena principal. Un tret comú entre aquesta epifania i la representada en el retaule de l'Epifania del MEV és la presència d'un patge negre.

“...donà a llum el seu primogènit, l'embolcallà i el reclinà en una menjadora, perquè no hi havia lloc per a ells a la posada.”  
(Lluc 2,7).

*La Nativitat.* A sota un porxo Maria, amb vestit porpra i mantell blau fosc, adorant; el nen Jesús en una menjadora i sant Josep vestit amb túnica verda i mantell carmí-rosat. En un segon pla el bou i la mula, darrera sant Josep un pastor i darrera Maria una altra dona santa. A la banda dreta, al fons, s'entreveu una mica de paisatge i construccions, el cel és daurat i amb motius vegetals (aglans i fulles de roure) en relleu que es repeteixen a d'altres taules.

“Després va endur-se'ls fins a prop de Betània i, havent alçat les mans, els beneí. I s'esdevingué que, en beneir-los, se separà d'aquells i era emportat al cel. I ells, després d'adorar-lo, se'n tornaren a Jerusalem amb gran alegria, i eren tothora al temple beneint Déu.”  
(Lluc 24, 50-53).

*L'Ascensió de Jesús.* Hi ha representats els dotze apòstols. En primer pla hi trobem sant Joan, sant Pere i Maria. Tots els personatges, amb les mirades cap amunt prou expressives, es troben al voltant de la roca des d'on Jesús ascendeix cap al cel daurat (decorat amb relleus vegetals d' aglans i fulles de roure) flanquejat per dos àngels.

“...los apòstols se ajustaren tots, quant Santa Maria sa adormí; (...). E tots ells se ordenaren denant lo lit de la Verge, tots cantant he loan Déus altament (...). E així, la ànima de la Verge Maria axí del seu cors, e se'n anà en la brassa del seu Fill; ...”  
Llegenda Àuria. J Voragine. (N.Rebull, Olot 1976).

*La Dormició de la Verge*<sup>1</sup>. La mort de la Verge, no integrada en el cànon del Nou Testament, s'explica en literatura apòcrifa<sup>6</sup>. L'escena està representada segons la iconografia tradicional: la Verge estirada al llit de mort; els dotze apòstols envolten el llit; Crist, a la dreta, rep l'ànima de la Verge als braços. Els apòstols prenen expressivitat amb les mirades i les posicions dels caps; en primer terme hi ha dos dels apòstols llegint les pregàries, la resta estan situats darrera el llit. Joan, amb la palma a la mà, està inclinat mirant Maria.

---

<sup>1</sup> Els passatges de la vida de la Mare de Déu, tret de l'Anunciació, el Naixement de Jesús i el Calvari relatats als Evangelis, van ser popularitzats a l'època medieval a l'*Speculum Historiae* de Vincent de Beauvais i a la *Llegenda àuria* de Jacobus de Voragine.

## 4.2. RETAULE DE SANT ABDÓ I SANT SENÉN



Salvador Butí 1998

Santa Maria de Terrassa.

Retaule de Sant Abdó i sant Senén<sup>1,7,8</sup> (Sant Non i sant Nin), també dedicat a sant Cosme i sant Damià, va ser pintat per als parroquians de l'església de Sant Pere de Terrassa cap al 1460. Avui es troba a l'església de Santa Maria de Terrassa, on comparteix espai amb un retaule de Lluís Borrassà.

El retaule és encapçalat per un calvari i la predel·la és reservada als sants metges Cosme i Damià. En algunes d'aquestes taules s'hi han relacionat ajudants (J.Gudiol i J. Ainaud 1948; J.Sureda 1994). Els episodis de les taules dedicades a sant Abdó i sant Senén es relacionen a relats medievals dels sants nobles originaris de Pèrsia martiritzats a Roma durant la persecució de l'emperador Deci, l'últim episodi es relaciona amb les vides dels sants rossellonesos, *arribada de les relíquies de sant Abdó i sant Senén al monestir d'Arles*. De fet, amb aquesta llegenda es van popularitzar i arrelar entre la pagesia d'arreu de les terres catalanes.

La policromia del retaule en general es troba en molt bon estat, aquest factor s'ha tingut en compte alhora de proposar-ne l'estudi, per així poder fer una anàlisi comparativa de la tècnica amb altres peces més malmeses, especialment el retaule del Conestable.

A continuació es detallen les taules que s'han estudiat:

“<sup>25</sup>Prop de la creu de Jesús hi havia la seva mare i la germana de la seva mare, Maria, la de Cleofàs, i Maria, la Magdalena.<sup>26</sup> Jesús, veient la seva mare i al costat d'ella el deixeble que estimava tant, va dir a la seva mare: Dona, aquí tens el teu fill. <sup>27</sup>Després digué al deixeble: Aquí tens la teva mare.”  
(Joan 19,25-27).

*Calvari*. A l'escena central hi ha el crucifix; a la banda dreta hi ha un bisbe (símbol del sacerdot de l'antiga llei) i un grup de soldats; a l'esquerra, les dones santes, Magdalena al peu de la creu i, drets, el deixeble Joan i una de les dones aguanten Maria defallida, que vesteix la característica túnica porpra i capa blava amb el revers groc. Darrera la creu, un paisatge de turons i boscos; al fons, hi ha Jerusalem.

*Sant Abdó i sant Senén*, representats drets amb vestits brodats de nobles i amb espasa sobre un paviment de cairons limitat per un petit mur de pedra. Una estreta franja de paisatge dóna pas al fons daurat en què hi ha gravats (punxonat) motius vegetals. Les figures i els vestits dels sants es repeteixen en els diferents episodis. En aquesta composició és interessant destacar la manera de resoldre l'espai per crear la sensació de profunditat, Joaquim Garriga (1993) en detalla les peculiaritats de la geometria espacial<sup>7,9</sup>.



*Professió de la fe cristiana de sant Abdó i sant Senén* davant l'emperador Deci a Roma, motiu pel qual foren martiritzats. Els dos sants, representats davant l'Emperador Deci assegut al tron, amb vestit brocat, corona i ceptre a la mà, acompanyat per consellers i guàrdies que es troben en un segon pla.

*Decapitació dels dos màrtirs, sant Abdó i sant Senén.* Valerià, amb vestit brocat assegut al tron és acompanyat de consellers i soldats mentre contempla la decapitació. El botxí es destaca vestit amb colors vius, groc, vermell i blau.

A l'antiga llegenda rossellonesa s'explica que les despulles del dos sants amagades dins dos barrils de vi havien estat traslladades des de Roma i enterrades al monestir benedictí de Santa Maria d'Arles.

*Arribada de les relíquies de sant Abdó i de sant Senén al monestir d'Arles.* Les relíquies són portades amb ase en dos barrils de vi per l'Abad Arnulf i els seus monjos i rebudes pel bisbe, representat en un segon pla.

*Martiri de sant Cosme i sant Damià.* El procònsul Lisias ordena al botxí que els degolli juntament amb els seus germans.<sup>10</sup> Altre cop el botxí es destaca amb roba groga.

*Sants Metges Cosme i Damià.* Els dos germans són representats drets, amb una disposició i recursos geomètrics espacials semblants als aplicats a la taula central de sant Abdó i sant Senén<sup>9</sup>. Entre el terra i el cel daurat, amb motius vegetals, hi trobem un petit mur.

*Episodi del miracle pòstum.* Un home és guarit en un somni; els sants Metges li van tallar la cama malalta i la hi substituïren per la d'un home negre que havia estat enterrat aquell mateix dia<sup>10</sup>, escena representada al fons a la dreta. L'escena principal es desenvolupa en presència de dos àngels.

En aquests cas, i no és un fet habitual en les representacions de Jaume Huguet, hi ha representats dos passatges en una sola escena.

**RETAULE DE SANT ABDÓ I SANT SENÉN**  
(Església de Sta. Maria de Terrassa)



	Calvari	
<i>taula esquerra superior</i>	<i>taula central</i>	<i>taula dreta superior</i>
professió de fe cristiana de sant Abdó i sant Senén davant l'emperador Deci	sant Abdó i sant Senén	decapitació dels dos màrtirs, sant Abdó i sant Senén
<i>taula esquerra inferior</i>		<i>taula dreta inferior</i>
prodigiosa salvació de sant Abdó i sant Senén enmig de les feres del circ		arribada de les relíquies de sant Abdó i sant Senén al monestir d' Arles
<i>predel·la esquerra</i>	<i>predel·la central</i>	<i>predel·la dreta</i>
martiri de sant Cosme i sant Damià	sants Metges Cosme i Damià	episodi del miracle pòstum



Salvador Butí 2001

Claustre de la Catedral de Barcelona  
Porta d'accés a la sala capitular  
(museu de la Catedral).



Salvador Butí 2001

Interior de la Catedral de Barcelona.



Salvador Butí 2001

Interior de la Catedral de Barcelona.

### 4.3. RETAULE DE SANT BERNADÍ I L'ÀNGEL CUSTODI

Retaule de Sant Bernadí i l'àngel custodi<sup>1,11</sup> de la Capella dels EsparTERS i Vidriers de la Catedral de Barcelona, avui al Museu de la Catedral de Barcelona. El contracte data de 1462.

Durant el Renaixement i especialment en època barroca es descuiden, s'arraconen o fins i tot es destrueixen objectes d'art de l'època medieval. Aquest va ser el cas d'aquest retaule en què les taules van ser utilitzades per construir els respallers d'uns bancs, la descoberta es va fer l'any 1936 quan, a la capella, es va desmuntar un retaule de finals del segle XVIII d'estil Neoclàssic i es van haver de separar els bancs d'arran de paret. L'any següent, després de treballs de restauració es va exposar parcialment reconstruït. Avui el trobem exposat a la Sala Capitular i Museu de la Catedral de Barcelona.

Totes les taules presenten un fons daurat amb relleus. Algunes de les solucions espacials, com a la taula central, recorden a les trobades al retaule de Sant Abdó i sant Senén. Amb aquest retaule, la realització del qual devia durar molts anys, s'hi relacionen altres col·laboradors i ajudants. Actualment i arran de la reconstrucció abans esmentada la policromia es troba conservada de manera desigual; en algunes àrees s'hi troben nombrosos retocs, alguns dels quals es confonen amb la policromia original i d'altres han virat de color.

A les diferents taules s'hi representen episodis de la vida de sant Bernadí, i de l'antic testament associats a l'àngel custodi. Sant Bernadí de Siena va ser inclòs al catàleg de sants l'any 1450 pel Papa Nicolau V<sup>10</sup>. L'àngel custodi és una de les figures de culte i devoció popular a la Corona d'Aragó de finals de l'època medieval.

De les onze taules que se'n conserven, algunes molt fragmentades, se n'han estudiat cinc que es detallen seguidament:

*L'àngel custodi i sant Bernadí de Siena.* Aquesta correspon a la taula central, de majors dimensions, on es representa a mà dreta sant Bernadí de Siena amb hàbit de franciscà i a l'esquerra l'àngel custodi amb capa brodada. Els dos personatges comparteixen un espai sobre un terra de cairons amb motius geomètrics; entre els personatges i el fons daurat es troben alguns elements arquitectònics. La solució espacial d'aquesta taula és més simple que l'aplicada a la taula de sant Abdó i sant Senén de Terrassa, i s'acosten més a les tendències d'unificar la imatge (Garriga 1993).

**RETAULE DE SANT BERNADÍ I L'ÀNGEL CUSTODI**  
(Museu de la Catedral de Barcelona)



TAULA 1  
calvari



TAULA 2  
*taula principal*  
l'àngel custodi i  
sant Bernadí de  
Siena



*predel·la*  
TAULA 10  
l'àngel custodi invocat  
per un rei



TAULA 9  
una pietat al peu de la  
creu



TAULA 11  
miracle de sant Bernadí  
travessant el llac de Màntua  
damunt del seu mantell en  
companyia de dos frares.

*Escenes de la vida de Sant Bernadí de Siena*



TAULA 6  
curació miraculosa  
de la filla de  
Giovanni Antonio  
Petrucci al convent  
Franciscà de Rieti



TAULA 7  
curació d'un  
paralític



TAULA 8  
aparició del  
Papa Celestí V  
a sant Bernadí  
als Abruzzi

*Episodis de l'Antic Testament associats a l'Àngel custodi*



TAULA 4  
l'àngel guia a Lot i  
la seva família a Seor  
arran de la destrucció  
de Sodoma i  
Gomarra



TAULA 5  
l'àngel i un núvol que  
guien el poble hebreu  
a través del Sinaí  
després de passar el  
mar Roig



TAULA 3  
alguna  
història  
d'Abraham

*L'àngel custodi invocat per un rei.* D'aquesta taula se'n va perdre pràcticament una quarta part; no obstant això l'escena s'interpreta sense dificultat. El rei està agenollat davant l'àngel dret vestit amb una sumptuosa capa brocada. Darrera al rei i en un pla molt secundari hi ha un grup de soldats i un cavall. I darrera l'àngel hi ha una crucifixió.

“<sup>40</sup>Van pendre, doncs, el cos de Jesús i el van amortellar, posant-hi els perfums, segons el costum d'enterrar que tenen els jueus.”  
(Joan 19,40).

*Una pietat al peu de la creu.* En un primer pla la Verge Maria amb mantell blau aguanta als seus braços Crist mort. A l'escena també i són representats el deixeble Joan, Maria Magdalena, Maria de Cleofàs i el deixeble Josep d'Arimatea i Nicodem, aquest darrers amb elegants capes brocades. Falta un fragment de la taula (banda a mitja alçada).

“<sup>21</sup>Jahveh anava davant d'ells: de dia, com una columna de núvol, per mostra-los el camí; de nit, com una columna de foc per il·luminar-los(...)”  
<sup>19</sup>L'àngel de Déu que anava davant les hosts d'Israel(...)”  
(Èxode 13,21 i 14,19).

*L'àngel i un núvol guien el poble hebreu cap al Sinai després de passar el mar Roig.* Aquesta representació es conserva pràcticament sencera però amb una important fractura de dalt a baix. En un primer pla l'àngel, vestit amb capa brocada, va parlant amb Moisès. Darrera hi ha tot el seguici de personatges amb indumentàries diverses. A l'esquerra, en un segon pla, es veu una ciutat. El cel com a totes les taules del retaule, és daurat.

*Sant Bernadí cura a un paralític.* D'aquesta taula se n'ha perdut una tercera part, que afecta l'escena del primer pla, cosa que en dificulta la lectura. El llit on hi ha el malalt és cobert amb un cobrellit brocat. A la banda esquerra, on es conserva la major part de la policromia, hi ha representats un conjunt de personatges amb cares i mirades molt expressives, que contempen la guarició.

#### 4.4. EL RETAULET DE LA MARE DE DÉU I SANTS

El Retaulet de la Mare de Déu i sants és de procedència desconeguda i actualment es conserva al Museu Episcopal de Vic<sup>II</sup>). Segons Joan Sureda (1994) no gaire posterior a 1455; altres autors el situen cap a 1460-1465 i fins posterior.

Es tracta d'un retaule de petit format tractat gairebé com una miniatura, consta d'una taula central dedicada a la Mare Déu i l'infant, a la part superior s'hi representa la crucifixió a la taula del mig i a banda i banda sant Joan Baptista i Magdalena, les taules inferiors hi trobem sant Pere, Jesús (representa l'Home de dolors) sortint del sepulcre.

---

<sup>II</sup> Actualment tancat per obres

**RETAULET DE LA MARE DE DÉU I SANTS**  
(Museu Episcopal de Vic)



<p>TAULA 1</p> <p>Sant Joan Baptista</p>	<p>TAULA 2</p> <p>Crucifixió</p>	<p>TAULA 3</p> <p>Magdalena</p>
<p>TAULA 4</p> <p>Sant Miquel</p>	<p>TAULA 5</p> <p><i>taula principal</i></p> <p>Mare de Déu i el nen</p>	<p>TAULA 6</p> <p>l'Àngel custodi</p>
<p>TAULA 7</p> <p>Sant Pere</p>	<p>TAULA 8</p> <p>Jesús (Home de dolors) sorgeix del sepulcre sostingut per un àngel</p>	<p>TAULA 9</p> <p>Sant Jeroni</p>

sostingut per un àngel i sant Jeroni. A totes les taules s'hi troba un fons d'or.

El retaule es troba en bastant bon estat de conservació, tot i que per causa de restauracions antigues ara es poden observar retocs, fins i tot alguns retocs amb colors dissonants. En el moment de presa de mostra, el juliol de 1997, el Retaulet es trobava ubicat a l'antic Museu Episcopal de Vic, actualment és emmagatzemat fins a la reobertura del nou edifici del museu. Les taules estudiades han estat:

*La Mare de Déu i l'infant.* La Mare de Déu asseguda amb l'Infant a la falda. La túnica de color porpra i el mantell de color blau saturat seguint els cànons de les representacions de l'Europa occidental.

“<sup>7</sup>I va esclatar una guerra en el cel. Miquel i els àngels s'aprestaren a combatre contra el Drac, i el Drac presentà combat, i també els seus àngels; <sup>8</sup>però no prevalgueren, i ni rastre d'ells no va ser trobat mai més al cel.”  
(Apocalipsi 12,7-8).

*Sant Miquel arcàngel* vestit de cavaller amb escut i amb capa de tons rosats està clavant la llança al drac que té als peus. El culte a sant Miquel s'estén arreu de Catalunya cap a final de l'època medieval. Aquest model iconogràfic de sant Miquel cavaller sorgeix a Itàlia a les darreries del segle XIV.

*L'àngel Custodi.* Àngel de la guarda que assisteix l'home en la seva decisió pel regne de Déu. Amb vestidura de color verd brodada.

“<sup>18</sup>...jo et dic que tu ets Pere, i que damunt d'aquesta pedra edificaré la meua Església, (...).<sup>19</sup>Et donaré les claus del Regne del Cel...”  
(Mateu 16, 18-19).

*Sant Pere.* Sant Pere representat amb la clau i el llibre (dels evangelis), vesteix túnica blava i mantell vermell amb el revers groc.

*Sant Jeroni* un dels pares i doctors de l'Església romana, nascut cap al 347. És una escena molt representada arreu d'Europa al segle XV on es representa la cel·la il·luminada. Sant Jeroni vestit de franciscà, amb el birret de cardenal<sup>12</sup> vermell. El papa Inocenci IV el segle XIII va decretar que els cardenals portessin barret vermell, emblema del martiri per la fe, i conservaren la seva capa de color porpra.

#### 4.5. RETAULE DE L'EPIFANIA

El retaule de l'Epifania<sup>1,13</sup> de procedència desconeguda, avui es troba al Museu Episcopal de Vic<sup>III</sup>. Probablement de Jaume Huguet, de la primera etapa (Rosa Alcoy 1993, Joan Sureda 1994), o d'un pintor proper a ell. Alguns historiadors, però, el situen en una etapa més tardana. És un retaule de petit format.

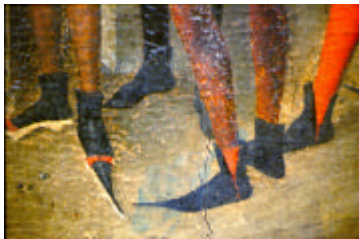
---

<sup>III</sup> Actualment exposat a l'exposició temporal Obres Mestres a la ciutat de Vic. El MEV està tancat per obres.

Aquest retaule de petit format, consta de tres passatges dels evangelis representats en espais independents, la taula principal dedicada a l'adoració dels tres reis, per sobre de la qual hi ha representat el calvari i la part superior és reservada a l'anunciació.



Detall de la taula del calvari (Maria), s'observa el vernís envellit.



Detall de la taula de l'epifania, s'observa una fractura estructural.

El retaule de l'Epifania presenta algunes clivelles o fractures profundes que sembla havien estat pretesament dissimulades en alguna intervenció de la peça, s'entreveuen també diferents retocs i consolidacions (punxades d'injecció...) de restauracions antigues, però sobretot presenta una capa superficial fosca, de vernís (?) envellit, que dificulta l'observació de la policromia. No obstant i això podem dir que a diferència de les altres peces estudiades, els tons verds i els daurats prenen poca importància.

Tenint en compte això i que les dimensions del retaule són petites només s'ha fet una presa de mostra de tres colors per comparar amb la tècnica de la resta de peces estudiades. Probablement el més adequat és reservar un estudi més a fons per quan es proposi una restauració (neteja) de l'obra, un treball conjunt d'anàlisi i restauració permetria retrobar els materials cromàtics originals.

“Ja dins la casa, van veure el nen amb Maria, la seva mare, i, caient de genolls, el van adorar; després van obrir els tresors i li oferiren com a presents: or, encens i mirra.”  
(Mateu 2, 9-11).

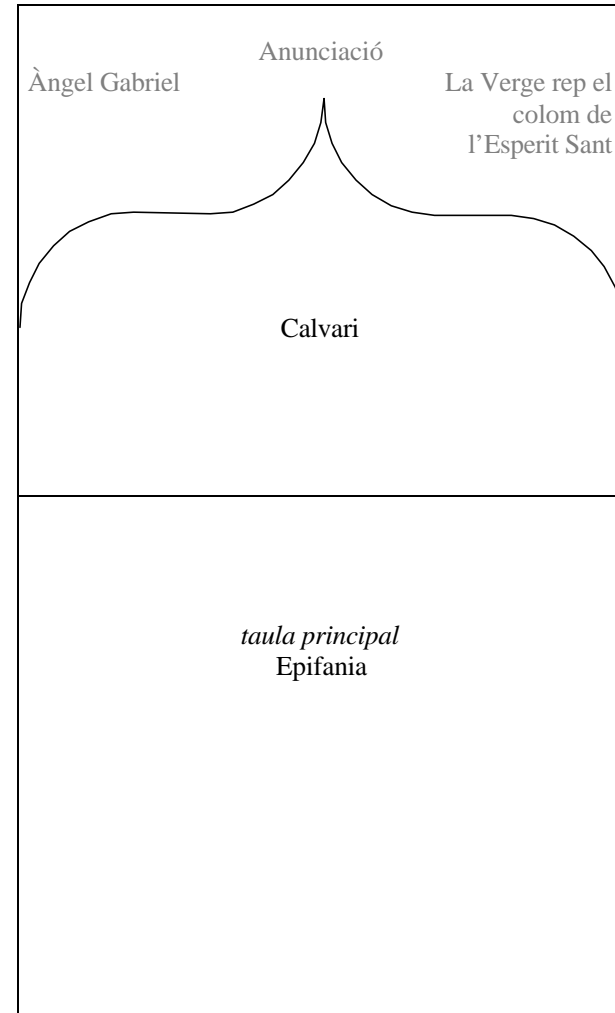
*L'epifania.* La representació de l'adoració dels tres reis està centrada per la Mare de Déu amb l'infant, el rei Melcior està agenollat davant el nen, Gaspar amb la mà a la corona just abans de l'adoració i Baltasar parlant amb els patges. Darrera aquesta escena hi ha un porxo, a la banda dreta dos cavalls i un patge negre. Al fons, paisatge i cel.

“...va sortir cap al lloc anomenat de la calavera, i que en hebreu es diu Gòlgota; allà el van crucificar...”  
(Joan 19,17-18)  
“Jesús, veient la seva mare i al costat d'ella el deixeble que estimava tant, va dir a la seva mare: Dona, aquí tens el teu fill. Després digué al deixeble: Aquí tens la teva mare.”  
(Joan 19,26-27).

*El calvari.* En aquesta crucifixió en primer pla es representa Jesús a la creu, drets a banda i banda Maria i sant Joan Evangelista, al fons Jerusalem. En un pla secundari a l'esquerra s'hi troba un sant, sant Antoni Abat (?), presentant un home agenollat i a la dreta una santa que presenta a una dona, també, agenollada.



**RETAULE DE L'EPIFANIA (retaule d'oratori)**  
(Museu Episcopal de Vic)



---

**Bibliografia**

- <sup>1</sup> SUREDA, J. *Un cert Jaume Huguet el capvespre d'un somni*. Caixa de Terrassa. Lunwerg Ed. 1994.
- <sup>2</sup> BARRACHINA, J. "Retaule del Conestable". A: *Jaume Huguet 500 anys*. Generalitat de Catalunya. Departament de Cultura, Barcelona 1993.
- <sup>3</sup> FOLCHI TORRES, J. "El retaule del Conestable de la Capella de Santa Àgata". *Butlletí dels museus d'Art de Barcelona*, Num.70-72.VolumIII. Barcelona 1937.
- <sup>4</sup> PRADELL, J.; XARRIÉ, J.M. "El retaule del Conestable, de Jaume Huguet". *Rescat* 2, 1996.
- <sup>5</sup> VIDAL, M. *Viatge a Olot. La salvaguarda del patrimoni artístic durant la guerra civil*, Àmbit Serveis Ed., Barcelona, 1994.
- <sup>6</sup> *Apòcrifs del nou testament*, edicions Proa. Barcelona 1990.
- <sup>7</sup> GARRIGA, J. "Retaule de Sant Abdó i sant Senén". A: *Jaume Huguet 500 anys*. Generalitat de Catalunya. Departament de Cultura, Barcelona 1993.
- <sup>8</sup> GUDIOL, J. AINAUD, J. *Huguet*, Barcelona, 1948.
- <sup>9</sup> GARRIGA, J. "La representació espacial en la pintura de Jaume Huguet". A: *Jaume Huguet 500 anys*. Generalitat de Catalunya. Departament de Cultura, Barcelona 1993.
- <sup>10</sup> VORAGINE, S. *La leyenda Dorada, Santiago de la Vorágine*. Trad. del llatí de José Manuel Macías. Alianza Forma 1996 (1982).
- <sup>11</sup> GARRIGA, J. "Retaule de Sant Bernadí i l'àngel custodi". A: *Jaume Huguet 500 anys*. Generalitat de Catalunya. Departament de Cultura, Barcelona 1993.
- <sup>12</sup> GAGE, J. *Color y cultura*. Ediciones Siruela, 2a ed. Madrid 1997 (Londres 1993).
- <sup>13</sup> ALCOY, R. "Retaule de l'Epifania". A: *Jaume Huguet 500 anys*. Generalitat de Catalunya. Departament de Cultura, Barcelona 1993.

**Bibliografia de referència**

*Biblia*. Fundació bíblica catalana, Barcelona, 1968

VORÀGINE, J. *Llegenda Àuria*, Nolasc Rebull, Olot 1976

# 5

## PLANTEJAMENT EXPERIMENTAL

### 5.1. METODOLOGIES I TÈCNiques

Un objecte d'art és únic per pròpia definició. Aquest caràcter individual i determinat de cada pintura serà el que marcarà, en gran mesura, la metodologia a seguir en fer-ne l'estudi des d'un punt de vista físic i químic. Els objectius que s'han d'acomplir per a la recerca del color són molts i variats: identificació dels diversos materials (pigments, aglutinants, vernissos, etc), caracterització de la tècnica pictòrica, estudi de les alteracions, avaluació i localització de modificacions, repintades, restauracions antigues i afegits, determinació de l'origen, procedència, datació, així com estimació de l'autenticitat.

Tenint en compte aquests punts cal enfocar l'estudi entenent que interessa fer una valoració global de la pintura, en el nostre cas pintura sobre taula. Però això no és pas senzill, ja que queda supeditat a diferents realitats. La grandària i el lloc d'ubicació de la peça, són una dada important a tenir en compte en iniciar un estudi d'aquest tipus. El format de les obres i la geometria dels aparells de caracterització limiten l'aplicació de determinades tècniques. Com més gran sigui la peça, més dificultat en té el trasllat. Depenent del lloc d'ubicació i de l'estat de conservació l'operació de trasllat serà més o menys dificultosa i es requerirà un transport més sofisticat. Val a dir que quan hi ha un trasllat, a més del propi desplaçament, cal tenir present les condicions d'entorn, com per exemple, l'atmosfera ambient del moment en què s'efectua aquest trasllat. Això farà que no sempre sigui justificat un trasllat per a realitzar una determinada prova, cosa que obliga, per tant, a buscar noves alternatives per a l'estudi.

El fet de ser una peça única condiona la seva manipulació pel fet que cal conservar la peça íntegra al llarg de tot l'estudi. Així cal valorar la necessitat d'obtenir determinada informació conjuntament amb l'interès en mantenir la integritat del retaule el màxim possible.

La superfície d'un retaule es presenta com un univers d'espais visualment diferenciables per la coloració i també per la textura. Aquest pot ser un primer pas per la discriminació de materials a estudiar.

D'altra banda, però, per realitzar aquesta composició bidimensional ha estat necessari utilitzar una determinada tècnica pictòrica la qual ha comportat una superposició de diferents capes. La

tècnica pictòrica, defineix uns materials, les barreges que calen o les que es poden fer, i la manera com s'han d'estructurar i ordenar aquests materials. Segons que la tècnica hagi estat més o menys acurada s'hauran aconseguit millors o pitjors resultats, ja sigui immediats o amb el pas del temps. Així, a l'hora de fer les anàlisis cal tenir present la diversitat, les barreges, la distribució i la localització superficial i estratigràfica dels materials. Sovint, a les capes pictòriques, juntament amb el compost que aporta el color, s'hi troben impureses que poden ser d'origen natural, relacionades amb el procés de manufacturació, o adulterants.

A més a més de localitzar els materials des d'una perspectiva cromàtica i de conservació, també cal preveure que els processos d'envelliment i de deteriorament dificulten notablement la caracterització de materials. Cal esperar variacions físiques i químiques que són degudes a materials dolents, a una mala tècnica, a males condicions de conservació, o a transformacions químiques dels components originals.

La informació que es vol conèixer ha de ser representativa de tot el retaule. Acceptant que la pintura ha estat concebuda com una sola unitat, un estudi complet també ha de mantenir aquesta unitat, però sense menystenir modificacions puntuals i localitzacions que poden ser una referència per conèixer la història de la peça.

És important disposar d'informació de referència i de bases de dades. Atenent que les tècniques pictòriques i els materials pictòrics han evolucionat en funció d'èpoques i de zones geogràfiques les datacions i atribucions relatives de pintures es basen en la comparació amb altres artistes, escoles o períodes concrets. Per obtenir conclusions de les anàlisis efectuades és necessari tenir una base de dades de materials que permetin fer-ne una comparació. Aquesta base de dades es pot aconseguir per l'examen d'objectes ben documentats dels quals es coneix la procedència i que defineixen bé un determinat període de temps. L'examen químic realitzat a un objecte tant sols justificarà que els materials i la tècnica que el constitueixen corresponen, o no, al període en qüestió.

De cara a treure la màxima informació possible i obtenir resultats significatius, sembla adient la combinació de diverses tècniques de caracterització complementàries entre si. L'estudi es du a terme inicialment *in situ* amb un examen visual i l'observació de la superfície amb l'ajut d'una lupa binocular o un microscopi de butxaca quan és possible. Es realitzen fotografies i es fan mesures de color amb espectrofotometria visible de reflectància difusa. Amb aquest examen

general del retaule es té una idea de l'estructura i el seu estat de conservació.

Seguidament es requereixen tècniques que permetin obtenir una informació puntual per conèixer l'estructura de les capes i la naturalesa química dels materials constituents. Per fer aquest estudi és necessari extreure petites mostres de la pintura. Això té l'avantatge de que no és necessari moure tot l'objecte, el retaule, del seu lloc permanent, i alhora implica menys manipulació que altres mètodes. Així per exemple, únicament les mostres, i no pas tot el quadre, estaran sotmeses a radiacions d'alta energia. Òbviament el que és important, però, és l'àmplia informació que es pot obtenir en l'estudi de les mostres.

De fet, tot això seguiria essent poc justificable si per cada assaig que es proposés fos necessària una mostra diferent. El que es proposa és conservar la mostra al llarg de tot l'estudi; cosa que permet la viabilitat d'estudis posteriors. Només en alguns casos es proposaran tècniques que comportin la pèrdua de la mostra, bé perquè per a l'assaig es necessita poca mostra (un fragment de la mostra original), bé perquè només es disposa de tècniques destructives per obtenir determinada informació, com és el cas de les tècniques cromatogràfiques per a l'anàlisi de compostos orgànics.

El punt d'on s'extreu la mostra i les petites dimensions d'aquesta limiten l'estudi que es vol dur a terme. És per això que cal anar amb cura i tenir prou criteri per seleccionar correctament les localitzacions i poder treure conclusions de les mostres. És aquí on, per a l'estudi químic posterior, té una importància cabdal l'examen fotogràfic. Un bon mostreig no serà necessari repetir-lo. No es pot oblidar que la validesa de totes les etapes d'examen següents depèn de la qualitat de les mostres inicials i de la seva representativitat quan a l'estructura i als materials de la pintura investigada.

Després de l'extracció de mostra segueix l'estudi amb tècniques de laboratori. La instrumentació queda restringida per les limitacions de grandària i complexitat de les mostres, per l'exigència que no es destrueixin en fer la preparació per l'assaig o bé durant aquest, i per problemes de sensibilitat i resolució dels aparells. De vegades la quantitat de mostra disponible, en la qual alguns compostos hi són en molt baixa concentració, és més petita que el límit de detecció del mètode emprat, la qual cosa fa que s'obtinguin resultats ambigus. És important doncs conèixer les diferents possibilitats de les tècniques i quan aquestes poden ser utilitzades. Hi ha tècniques que es podran emprar amb un cert caràcter rutinari, d'altres només per assaigs amb intencions puntuals.

El potencial de mètodes de caracterització moderns obre noves expectatives de millora per a l'anàlisi de mostres de pintura, per exemple, la microdifracció de raigs X amb radiació sincrotó o l'electroforesi capil·lar. Val a dir que actualment van apareixent noves propostes d'aplicació de tècniques directes (per exemple, equips portàtils de fluorescència de raigs X). Les innovacions en equips amb fibra òptica i equips portàtils van obrint camins en aquests sentit; això no obstant, ara per ara encara presenten importants limitacions; de sensibilitat, selectivitat, etc. Difícilment, però, aquestes tècniques podran substituir l'extracció de mostra, atès que fenòmens d'interfície, per exemple, poden passar desapercebuts. El potencial d'aquestes tècniques es centra en el fet que permeten una anàlisi diagnòstica, molt valuosa per dur a terme un bon mostreig. Dissortadament l'elevat cost o la difícil disponibilitat de determinat equipament pot privar del fet que es duguin a terme alguns estudis concrets.

### 5.2. CRITERI DE MOSTREIG

Les mostres s'han de treure de manera que la llacuna que quedi en fer l'extracció no es vegi a primer cop d'ull. El nombre de mostres i els punts d'extracció vénen condicionats tant per la nitidesa i l'homogeneïtat de color, com també per l'estat de conservació de la peça. La mostra s'extreu amb capa de preparació, però mai fins a arribar al suport. L'estudi del suport, taula de fusta, s'ha de contemplar a part i no forma part del nostre treball.

Habitualment el mostreig es porta a terme amb l'ajut d'una lupa binocular que permet treballar fins a 50X i dóna una visió estereoscòpica. Aquesta imatge tridimensional és important i útil per fer millors observacions de la pintura; s'adverteixen retocs respecte la pintura original, clivelles, escames, brutícia, etc. També, permet extreure i manipular mostra petita amb més precisió, més bon criteri i més representativitat que si es fa a simple vista. També poden ser un ajut fotografies amb làmpada de UV (fluorescència visible al ser irradiada la superfície amb llum de l'ultraviolat) per localitzar retocs relativament recents. Les mesures de color també poden aportar informació de la representativitat dels punts de presa de mostra.

Una vegada escollit el punt d'estudi, el fragment s'extreu per mètodes mecànics, amb l'ajut d'eines com el bisturí, la llanceta i agulles de tungstè.

Si es fa un mostreig de tots els colors visualitzats, a més d'aportar informació sobre els diferents pigments, s'obté informació

global del quadre, atès que es tenen diferents punts de la capa de preparació. Quan es treuen mostres properes, o limítrofes, a una llacuna (espais on s'hagi després material) cal tenir present que es poden trobar alteracions més accentuades i en general més deposicions de brutícia.

Creiem que és important fer una fitxa acurada dels punts d'extracció de mostra perquè, a part que ens serveix per treure bones conclusions, és una informació necessària per a qualsevol estudi posterior, ja que entenem que la presa de mostra entra a formar part de la història de la peça.

### **5.3. PLANTEJAMENT DE CARACTERITZACIÓ DE LES MOSTRES**

El plantejament analític es basa a obtenir el màxim d'informació amb aquestes minúscules mostres, algunes no excedeixen el mil·límetre quadrat. Els gruixos de les capes cromàtiques oscil·len entre 10-100  $\mu\text{m}$ , i l'aglutinant s'estima en un 10% de la massa de la mostra.

De les mostres se n'estudia la superfície, el revers i la secció transversal, cosa que dóna informació de les diferents capes des de la preparació fins als vernissos. La metodologia que se segueix correspon a una selecció de tècniques que tracten de donar resposta a demandes analítiques concretes, segons els casos.

Així, amb l'objectiu d'obtenir la composició química, distribució dels materials i gruixos de les capes s'ha desenvolupat una metodologia de preparació i manipulació de les mostres d'acord amb les tècniques de caracterització següents: microscòpia òptica, difracció de raigs X, espectroscòpia d'infraroig amb transformada de Fourier i microespectroscòpia FTIR, microscòpia electrònica de rastreig SEM amb l'anàlisi d'energies dispersades de raigs X, EDS. Es segueix una metodologia d'examen que permet caracteritzar compostos inorgànics i orgànics. La majoria dels pigments utilitzats al segle XV són inorgànics; això és una conseqüència directa de la seva estabilitat front els pigments orgànics. D'entre els pigments orgànics cal destacar les laques (pigments laca) per la seva estabilitat. També són inorgànics la resta de materials pictòrics (càrregues i materials emprats per a la preparació), tret dels medis aglutinants i vernissos.

Per resoldre determinades qüestions puntuals que no han resolt les tècniques abans esmentades s'han aplicat altres tècniques com, per exemple, l'espectroscòpia Raman.

Pel que fa a l'estudi de les mostres, s'ha de tenir molt present que en la major part dels casos, les dades seran úniques i en alguns casos

irrepetibles. Per això es fa una proposta de metodologia d'anàlisi que contempla diferents etapes.

Inicialment s'observa la mostra amb l'ajut d'un estereomicroscopi i d'un microscopi òptic de llum reflectida. Coneguda l'estructura de la mostra i fotografiada del dret i del revers, es prepara sobre una oblia de Si per tal de procedir a l'anàlisi per difracció de raigs X. Es fa l'anàlisi de la superfície cromàtica i en determinats casos també del revers, que correspon a la preparació. Així s'obté informació de les fases cristal·lines de les capes més superficials.

Posteriorment es procedeix a la caracterització per microespectroscòpia FTIR. Per aquesta tècnica es requereix molt poca mostra de manera que sovint s'utilitzen petits fragments (d'uns 100  $\mu\text{m}$ ) despresos de la mostra degudament seleccionats. Sota l'òptica d'un microscopi acoblat a l'espectrofotòmetre es fa l'anàlisi per capes i de partícules puntuals en el rang 4000-700 $\text{cm}^{-1}$ . Després de l'anàlisi, si la mostra ho requereix, es pot recuperar i preparar-la per a una observació en el microscopi electrònic de rastreig, SEM, i l'anàlisi EDS. De la mateixa manera, també petits fragments representatius de la mostra es poden muntar directament pel SEM, amb l'especial intenció d'observar l'estat de la capa superficial, anàlisi topogràfica i amb l'EDS fer-ne l'anàlisi elemental. En aquest cas la mostra no serà recuperable atès que és necessari fer un recobriment amb carboni.

En els casos que es disposi de mostra suficient, es farà una anàlisi per FTIR utilitzant la cel·la de diamant adquirint l'espectre, en aquest cas fins a 400  $\text{cm}^{-1}$ .

Amb la intenció de tenir una bona informació de les diferents capes que componen les mostres, es prepara una secció transversal. L'observació de l'estratigrafia es realitza amb un microscopi òptic amb llum reflectida per observar l'estructura de capes i amb un microscopi electrònic de rastreig acoblat al sistema d'anàlisi EDS, per l'examen morfològic i la determinació de la composició elemental qualitativa (elements amb nombre atòmic superior a 11). Aquesta preparació de la secció de la mostra també és adequada per a l'anàlisi amb l'espectroscòpia Raman.



**Bibliografia de referència**

- APPOLONIA, L.; VOLPIN, S. *Le analisi di laboratorio applicate ai beni artistici policromi*, Il prato, Padova 1999.
- ERHARDT, D.; NEWMAN, R.; MARTIN, J.S. "Understanding and identifying materials". A: *Painted Wood: History and Conservation*, The Getty Conservation Institute Williamsburg, Virginia 1994.
- GOMEZ, M. *La restauración. Examen científico aplicado a la conservación de obras de arte*, Cátedra, Madrid, 1998.
- La vie mystérieuse des chefs-d'oeuvre. La science au service de l'art*, Réunion des musées Nationaux, Paris, 1980.
- MATTEINI, M.; MOLES, A. *Scienze e restauro. Metodi di indagine*, Nardini ed. Firenze, 1984.
- SALVADÓ, N. *Estudi dels pigments inorgànics en la pintura d'Antoni Viladomat*, Universitat de Barcelona, Departament de Química Inorgànica, 1993 [tesi de llicenciatura].
- SCHREINER, M.; GRASSERBAUER, M. "Microanalysis of art objects: objectives, methods and results". *Fresenius Z Anal Chem* 322, 1985.
- SCHREINER, M. "Microanalysis for the study of materials and objects of art and archaeology". *Fresenius J Anal Chem*, 337, 1990.
- TAYLOR, J.M.; WAINWRIGHT, N.M. "Scientific Examination of paintings: Potentials and limitations". A: *Proceedings, National gallery of Canada, Ottawa*, 1990.
- TOWNSENS, J.H. *Microscopy and Paintings, European Microscopy and Analysis*, 1994.
- WAINWRIGHT, N.M. "Examination of Paintings by Physical and Chemical Methods". A: *Proceedings, National gallery of Canada, Ottawa*, 1990.

# 6

## METODOLOGIA EXPERIMENTAL

### 6.1. ESPECTROFOTOMETRIA VISIBLE DE REFLECTÀNCIA DIFUSA. COLORIMETRIA

Un dels objectius del present treball és expressar el color mitjançant mètodes numèrics objectius. Per aquest motiu s'han obtingut els espectres de reflectància de diferents àrees mostrejades *in situ*, i a partir d'aquests espectres s'han calculat les coordenades cromàtiques  $x$ ,  $y$  i els atributs de color per a un il·luminant C. L'espectrofotometria visible de reflectància difusa permet fer mesures puntuals no destructives i sense malmetre la pintura.

La colorimetria<sup>1</sup> té com a finalitat la mesura objectiva del color i donar-ne una expressió numèrica. La Commission Internationale d'Eclairage (CIE) va establir unes normes, avui acceptades internacionalment, que permeten determinar els tres atributs psicològics del color: to, saturació i lluminositat. El sistema CIE utilitzat per mesurar el color estàndarditza, tant l'il·luminant, com l'observador a partir de centenars d'observacions. En el nostre cas l'il·luminant escollit és l'estàndard C CIE1931, que correspon a una temperatura de color 6774K i que és assimilable a la llum del nord en un dia clar (llum solar difosa).

Les coordenades cromàtiques  $(x,y,z)$  que hem utilitzat per definir el color són de l'espai de color CIE 1931. Només dues d'aquestes coordenades són independents, de manera que les coordenades  $x$  i  $y$  representades en el diagrama bidimensional permeten especificar completament el color, sempre que a més a més donem una altra dada,  $Y$ , que representa la lluminositat. L'acromàtic definit per l'il·luminat C queda representat en el diagrama CIE1931 per  $x_w=0.3101$ ,  $y_w=0.3163$ . Les comparacions entre les dades colorimètriques obtingudes dels diferents punts mesurats les representem sobre el diagrama  $x, y$ . No obstant això, cal tenir present que aquest espai definit per la CIE1931 no és homogeni, és a dir que la longitud d'un segment que uneix dos punts de color sobre el diagrama no és una mesura directa de la diferència de color.

Els atributs o qualitats del color calculats per cada mesura són el to, la saturació i la lluminositat. El to físicament ve definit per la o les longituds d'ona que componen la llum analitzada (la reflexió difusa, en el nostre cas), i en colorimetria es quantifica com la longitud d'ona

$$x = X/(X+Y+Z)$$
$$y = Y/(X+Y+Z)$$
$$z = 1-(x+y)$$

X,Y,Z valors triestímuls CIE.

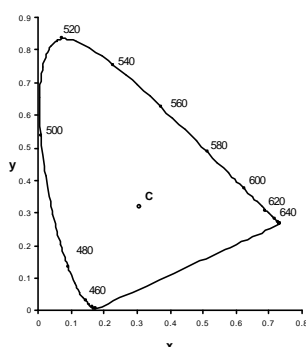


Diagrama CIE 1931.

dominant ( $\lambda_D$ ). La saturació descriu el grau de color espectral (corresponent a la  $\lambda_D$ ) respecte al blanc, relacionat amb la proximitat del punt que representa el color respecte del punt acromàtic i en colorimetria es quantifica amb la puresa d'excitació (p.e.). La lluminositat es defineix per la intensitat o número de fotons amb que es difon la llum procedent del material després de ser absorbida una part de les radiacions de l'il·luminant.

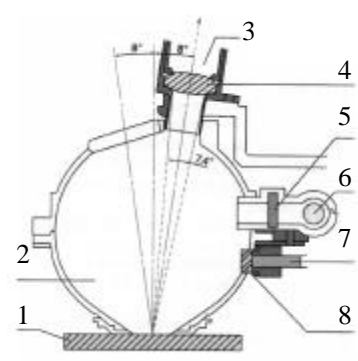
Les mesures es fan amb un espectrefotòmetre obtenint valors de la reflectància, expressada en tant per cent, a bandes espectrals repartides per tot l'espectre de visible. L'espectre obtingut correspon a l'energia radiant emesa per la mostra respecte a un patró blanc de referència.

Les mesures s'han efectuat amb un espectrefotòmetre Minolta Model CM-503i equipat amb una esfera integradora. Aquest equip permet obtenir la reflectància difusa directament de la superfície de la pintura. És un equip portàtil de dimensions reduïdes (115x257x126mm i 1.3 kg), que disposa de bateria autònoma, la qual cosa permet fer mesures en qualsevol lloc. L'àrea d'il·luminació és un cercle de 4mm de diàmetre, mentre que l'àrea de mesura té 3 mm de diàmetre. La font d'il·luminació és una làmpada d'arc de Xenó. Davant d'aquesta làmpada hi ha situat un filtre que talla l'espectre ultraviolat. La llum reflectida per la mostra es difon per l'esfera integradora, i és detectada per un sensor espectral de tipus multicanal (un canal cada 20nm). El senyal electrònic es processat i enregistrat per la seva posterior anàlisi. L'interval de mesura de longitud d'ona és de 400 a 700 nm, amb mesures de banda de 20nm. El calibrat del blanc es fa amb una placa de pols de sulfat de bari com a patró. Aquest equip presenta una reproductibilitat de les mesures amb una desviació del 0.2% i una precisió de  $\Delta E$  0.05.

A l'hora d'interpretar els resultats cal tenir present que les capes superficials d'aquestes pintures són molt heterogènies i mostren discontinuïtats, la qual cosa redueix la reflectància de la zona mesurada. Així en general s'obtenen lluminositats més baixes de les que en realitat són, per causa de la geometria irregular de la superfície.

Tal com ja s'ha esmentat, aquestes mesures de color permeten quantificar el color, ara bé, difícilment es pot fer una interpretació de les mesures en termes d'estructura química dels compostos. El fet és que la interacció de la llum amb la mostra pot comportar diferents i complexos fenòmens com són la reflexió, la refracció, l'absorció, la transmissió, les difusions Rayleigh i Mie, etc. que depenen de l'estat de la superfície, gruix de les capes, composició, dimensió, morfologia i distribució de les partícules. El que es pretén és realitzar la caracterització química de les

### Instrumental



- 1.mostra
- 2.esfera integradora
3. sensor espectral
- 4.lens convergents
5. filtre tall UV
6. font de llum (làmpada de Xe)
7. fibra òptica per il·luminació del monitor
8. difusor

Diagrama del sistema d'il·luminació (esfera integradora).  
Catàleg Minolta, 1997.

mostres extretes i després correlacionar les dades de la composició i estructura de les mostres amb les dades de color mitjançant models de color.

Així, una vegada coneguda la composició de les mostres, també s'han fet mesures de reflectància difosa de substàncies en pols de composició perfectament coneguda, utilitzades com a patrons per fer els càlculs numèrics dels models de color proposats. En aquest cas s'ha utilitzat un espectrefotòmetre de sobretaula, model Shimadzu UV-V 2101PC, en el rang 380nm-800nm, dotat d'una esfera integradora de BaSO<sub>4</sub> que ha permès fer mesures amb amplada de banda de 2nm.

## **6.2. TRACTAMENT I MANIPULACIÓ DE LES MOSTRES**

Les mostres es guarden en vials inerts i protegits de la llum i calor fins que no es procedeix al seu estudi. Certament, una dificultat important és la manipulació d'aquest tipus de mostres, de molt petites dimensions, fràgils, i de gran complexitat material i de les quals es vol obtenir una gran quantitat d'informació. Això requereix un procediment adequat per a la seva manipulació. Gairebé totes les operacions es fan sota un estereomicroscopi, amb eines adequades, com pinces, bisturís, i agulles de tungstè molt fines que es poden preparar fent reaccionar un fil de tungstè, de 0.5 mm de gruix, incandescent amb nitrit de sodi.

### **Preparació de seccions transversals**

El coneixement de la successió de capes és primordial per tenir idea de la tècnica pictòrica i per determinar possibles patologies internes. Per fer l'examen de la secció transversal és necessari fer una inclusió de la mostra en un suport, cosa que en facilita la manipulació, a més de ser una exigència per a la preparació de la mostra que requereixen les tècniques de caracterització.

### **Inclusió de les mostres en reïna**

El petit fragment de pintura s'inclou dins una reïna de polièster fluïda<sup>I</sup> (producte Fontanals composites, Ref. 9944). La reïna polimeritza sota la influència d'un catalitzador, un peròxid orgànic, i es deixa endurir 24 hores a temperatura ambient i atmosfera exempta d'humitat. Cal evitar l'excés de catalitzador, ja que una polimerització massa ràpida comportaria, en ser una reacció exotèrmica, un augment excessiu de la

---

<sup>I</sup> De fet la mostra s'inclou amb una reïna que ja ha iniciat el procés de polimerització, i així evita que penetri a l'estructura porosa.

temperatura i podria provocar l'alteració de la mostra. Pel fet de ser mostres molt poroses es produeixen bombolles d'aire que s'han de procurar eliminar; les bombolles d'aire podrien ser un destorb pels propers assaigs i una font de contaminació.

D'aquesta manera s'obté un bloc dur i transparent, el qual es va rebaixant, per desbast, fins a fer aflorar la mostra, de manera que es té una secció transversal on es pot observar l'estratigrafia de les capes de pintura. En alguns casos, segons la geometria del bloc, es talla amb una serra de disc de precisió i de baixa velocitat, per aconseguir un tall delicat i amb les mínimes deformacions mecàniques. La serra utilitzada és una Buehler Isomet i el disc de tall impregnat de diamant té un gruix de 0.15 mm. El pla de tall o de desbastat es fa perpendicular a la superfície, per bé que la irregularitat de les mostres sovint ho fa complicat. La superfície de tall obtinguda amb el disc de diamant és suficientment bona com per reduir les següents etapes de polit.

Per les tècniques que s'aplicaran de microscòpia òptica, de microscòpia electrònica de rastreig i EDS amb la finalitat de conèixer l'estratigrafia i la naturalesa química dels materials, és necessari que la superfície de la secció de la mostra sigui el més plana i llisa possible. Per això cal fer un polit de la mostra. Tant pel procés de desbastar com de polit s'utilitza una polidora que consta d'un disc giratori a una velocitat fixa (200 rpm), amb un drap de Nylon impregnat amb la substància abrasiva.

Els principals inconvenients sorgits al fer els processos de polit, de desbastat i tallat són, per una banda la possible contaminació, i per l'altra que les mostres són fràgils i presenten una gran facilitat d'esmicolament. Un procés que pot semblar senzill es veu, doncs, complicat a causa de les característiques de la mostra. Tant pel tallat, com pel desbastat i pel polit, cal utilitzar una substància que sigui abrasiva juntament amb un lubricant. La diversitat de materials que componen la mostra la fan soluble, encara que només parcialment, en un ampli ventall de lubricants. El fet de ser, a més a més, molt porosa fa que molts lubricants siguin inadequats, tant perquè poden contaminar, com per exemple un oli, com perquè poden facilitar la descomposició de la mostra, com és el cas de solvents (aigua i alcohols). Cal dir, també, que els porus i fissures poden ser punts de contaminació, no tant sols pel lubricant, sinó també per l'abrasiu i, òbviament, de la pròpia mostra i de la reïna. Una dificultat més, amb la idea d'obtenir una superfície ben plana, és la diferent duresa dels diversos materials que formen les capes.

Després de valorar els avantatges i inconvenients, i haver fet diverses proves, s'ha vist que el millor abrasiu és el diamant ja que

abrasius com l'òxid d'alumini -alúmina-, òxid de ceri o carbur de silici poden contaminar la mostra i interferir en les anàlisis posteriors. Així, per fer el tall, s'utilitza un disc de diamant i pel desbastat i el polit final, s'empra pasta de diamant com a abrasiu, que consisteix en una dispersió de partícules de diamant en un oli. Les granulometries utilitzades han estat les de 10 $\mu$ m i 1 $\mu$ m successivament. Abans d'iniciar el procés de polit s'adsorbeix part de l'oli per tal d'evitar contaminar la mostra, això requereix però utilitzar després un solvent ja que cal mantenir el drap de polir humit a fi i efecte d'evitar l'aglomeració d'abrasiu.

L'efecte del lubricant, solvent aquós o orgànic, és difícil de predir, un solvent ideal no hauria de interaccionar químicament amb cap dels materials presents. Però això és notablement difícil ja que aquestes mostres estan constituïdes de materials de naturaleses químiques molt diverses, i més si es té en compte que les mostres, úniques, estan en procés d'anàlisi i se'n desconeix la composició. Així, donada la diversitat i complexitat de materials presents a les mostres sembla el més adequat utilitzar aigua<sup>II</sup> com a lubricant, tant en el procés de tallat com en el procés de desbastat i polit. Si es treballa amb cura, pràcticament es pot evitar el procés de dissolució, i així mantenir la integritat de l'estructura de la mostra. De fet, es minimitza l'ús d'aquest i pràcticament es tracta només d'humitejar el suport de polir. Per causa de la fragilitat de les mostres sempre és recomanable treballar amb el plat giratori a baixa velocitat, i encara ho és més quan pràcticament no es lubrica, ja que convé evitar qualsevol escalfament de la mostra. Amb les mostres així polides la interferència pot ser el residu de pasta abrasiva o l'eventual part solubilitzada per la utilització d'aigua pel procés d'abrasió.

### 6.3. MICROSCÒPIA ÒPTICA

Aquest estudi permet una anàlisi morfològica i estructural de la estratigrafia de la mostra; forma i gruixos de capes, dimensions de la partícula, distribució del color, etc.

L'observació de la successió de capes pictòriques i de suport que formen la mostra s'ha fet amb microscòpia òptica, utilitzant un equip Zeiss Universal equipat amb reflector de prisma per a llum reflectida (l'efectivitat lluminosa del prisma és molt elevada respecte dels

---

<sup>II</sup> L'absència de toxicitat comparada amb molts solvents orgànics és un altre factor a tenir en compte, donat que aquests processos són lents i el temps d'exposició pot ser de moltes hores.

reflectors de mirall). El microscopi està equipat per treballar amb llum polaritzada, i permet una àmplia variació de configuracions òptiques.

Com que es tracta d'observar la seqüència de capes, normalment diferenciables pel seus colors, s'ha de fer l'observació de la reflexió difusa. S'ha assajat de fer les observacions en camp fosc (objectius de camp fosc i reflector de mirall de camp fosc), i per reflexió convencional entre polaritzadors encreuats. La imatge és pràcticament idèntica amb les dues configuracions, però el fet que l'observació entre polaritzadors encreuats permet usar un reflector de prisma, augmenta la quantitat de llum rebuda als oculars i, per tant, l'eficiència lumínica a l'hora d'obtenir fotografies.

De fet, treballant per reflexió normal amb polaritzadors encreuats, l'analitzador talla completament la component de reflexió especular sobre la superfície de la mostra, de manera que només deixa passar les ones que han canviat el seu estat de polarització. Això vol dir totes les que procedeixen de reflectància difusa. Per tant, l'observació és similar a la que es podria fer en camp fosc.

Les seccions de la mostra s'observen en aquestes condicions i es fotografien les àrees d'interès, cosa que permet fer una comparació amb l'estudi posterior que es fa al SEM.

#### **6.4. DIFRACCIÓ DE RAIGS X**

La tècnica de difracció de raigs X és utilitzada per la caracterització de substàncies cristal·lines. Clàssicament s'ha utilitzat el mètode de pols, reduint la mostra a una pols fina i homogènia, però la quantitat de mostra (de l'ordre de 0.5 mg) que es destrueix en ser reduïda a pols i la dificultat de separar les diferents capes pictòriques no en fan un mètode prou idoni.

La metodologia que es proposa es basa en la utilització de difractòmetres convencionals, però sense destrucció de mostra. El mètode emprat segueix essent el de pols, per bé que la mostra no es polvoritza, perquè es considera que ja està constituïda de mescles de compostos en pols fina i es treballa, per tant, amb la mostra tal com està, tot mantenint-ne la seva integritat, cosa que permet a més fer l'estudi de les dues cares superficials de la mostra, l'acolorida i la reversa corresponent a la capa de preparació. S'obté informació dels pigments i de la preparació, preparació que inicialment es preveu que serà igual per a totes les mostres. Els difractogrames seran complexos donat que les mostres són complexes quant a diversitat de compostos, quant a barreges d'aquests i també quant a irregularitat de granulometria.

Pel que fa a pigments orgànics en general són fines pols de baixa cristal·linitat. En general els cristalls de pigments orgànics presenten moltes imperfeccions cristal·lines, relacionat amb el gran nombre de defectes superficials del cristall. Sovint s'aproximen més a un estat amorf que a un estat cristal·lí.

Hi ha compostos que pel fet d'estar en molt baixa concentració no s'identificaran per difracció de raigs X. D'altres substàncies, que poden ésser majoritàries i que són identificables per microscòpia òptica, microscòpia electrònica i microanàlisi elemental, no s'identifiquen per difracció de raigs X ja que hi són presents, probablement, en forma d'un compost amorf. Els compostos que hi són presents en una concentració inferior al 5% de la massa total no es determinen perquè els pics es confonen amb la radiació de fons. No obstant això, no tots els compostos cristal·lins tenen la mateixa sensibilitat.

Com a una conseqüència de la desigualtat de mida de gra es podran trobar distorsions en els difractograms. Així, per exemple, quan algun dels compostos hi sigui, totalment o parcialment, amb unes dimensions de partícula relativament gran, hi ha la possibilitat d'obtenir alguns senyals més intensos del que correspondria, ocasionalment per causa d'orientacions preferents.

Considerant que el temps d'exposició depèn de la grandària i composició de la mostra, cal esperar en el nostre cas, per la petitesa de la mostra i diversitat de materials, que el temps d'exposició haurà de ser de diversos segons per cada escombrat, en el cas d'utilitzar un goniòmetre o de diverses hores si el detector és un multicanal.

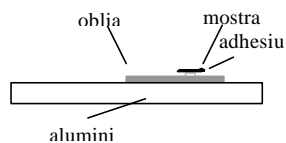
### *Instrumental*

De cara a treure resultats el més satisfactoris possibles s'ha operat amb diversos difractometres. En un estudi<sup>III</sup> anterior de mostres de pintura a l'oli del segle XVIII es van fer diversos assaigs per tal de trobar la metodologia adequada. En aquell cas es va iniciar amb un difractòmetre de pols SIEMENS, Model D-500, de raigs X d'escombratge amb detector de centelleig, monocromador secundari de grafit i tub de Cu. I després es repetiren els assaigs amb un difractòmetre INEL de raigs X de pols amb geometria DEBYE-SHERRER INEL CPS-120 (radi=25.5mm), amb detector sensible a la posició de 120° CPS120, 4096 canals de mesura, monocromador primari corbat de quars, portamostres per a mostra plana, tub de Cu, i analitzador multicanal SILENA (model VARRO interfase IEEE488). Comparativament es va observar que aquest últim instrument era més adequat per les característiques

<sup>III</sup> "Estudi dels Pigments Inorgànics en la Pintura d'Antoni Viladomat". Barcelona. UB. Nati Salvadó 1993. [Tesi de llicenciatura]



Mesures efectuades en el difractòmetre INEL CPS-120 amb geometria per reflexió amb angle d'incidència constant de  $14^\circ$ .  
 Dimensions de feix: 0.15mm.  
 Radiació Cu  $K_{\alpha 1}$  ( $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ ) a 40kV-30mA.  
 Calibració conversió canals-angle 2 $\theta$  emprant  $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{F}_{13}$  (NAC) com a patró extern i funció cúbica spline. Linearització emprant el software gufi 4.1).



d'aquestes mostres. És per això que en el present treball s'utilitza aquest equip per fer les mesures de difracció de raigs X.

Pel fet que les mostres objecte d'estudi estan constituïdes de dues cares diferenciables, es van examinar les dues cares situant la mostra plana i treballant per reflexió. Com que inicialment es desconeixia el gruix de les capes i la penetrabilitat dels raigs X no es va descartar que s'obtingués informació de capes més internes. Els motius principals per iniciar proves amb el difractòmetre d'escombratge varen ser per una banda el desavantatge de treballar amb un monocromador de quars, i no amb un de grafit, amb una conseqüent pèrdua de senyal, i d'altra banda la dificultat de col·locar correctament la mostra. En el difractòmetre INEL, la mostra es situa en un portamostres que s'ha de col·locar procurant que la mostra quedi ben vertical i paral·lela al pla de focalització, cosa que no sempre és del tot possible ja que la mostra no és perfectament plana, amb la possibilitat, per tant, de perdre senyal a angles molt baixos. La velocitat d'escombratge ha de ser baixa perquè, donada les característiques de la mostra, per obtenir un bon senyal es necessita un temps d'exposició llarg. Per tant, per tenir el mateix senyal amb un difractòmetre d'escombratge que amb un difractòmetre equipat amb un detector multicanal es necessita molt més temps d'exposició. Per aquesta raó resulta més idoni, d'entre els dos aparells, emprar el difractòmetre de raigs X INEL. Així ho van reflectir els resultats; per un mateix temps d'exposició es va obtenir una millora en el senyal, més sensibilitat.

En el present treball s'han proposat diverses millores. Per una banda s'ha dissenyat un portamostres adaptat al tipus de mostra i a l'aparell. El portamostres consta d'un suport d'alumini sobre del qual hi ha adherit un monocristall, un tros d'oblíja de silici. D'aquesta manera en el cas que a l'irradiar la mostra també s'irradiï part de l'entorn el senyal no interfereix perquè com que es tracta d'un monocristall hi ha pocs pics de difracció. La mostra es situa sobre la oblíja amb un punt d'adhesió ( $300\mu\text{m}$  de diàmetre), film adhesiu de doble cara que actua molt superficialment.

D'altra banda en el decurs d'aquest treball hi ha hagut la possibilitat de fer proves amb un altre equip, un difractòmetre PHILIPS MRD amb òptica paral·lela de baixa resolució, radiació  $K_{\alpha}$  del Cu ( $\lambda=1.5418\text{ \AA}$ ), monocromador secundari pla de grafit i potencia de treball de 40 kV-30mA. La mostra també es prepara sobre una oblíja de silici però sense el suport d'alumini. En aquest cas un sistema motoritzat facilita la col·locació de la mostra.

JCPDS Joint Committee for Powder Diffraction Standards, Swarthmore, PA. (ara International Centre for Diffraction (ICDD), Newtown Square, PA).

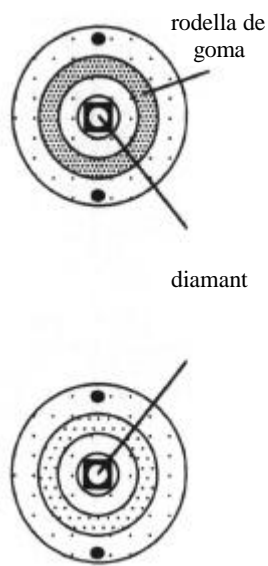
Els resultats són complicats d'interpretar, perquè els difractograms obtinguts presenten una notable oscil·lació del soroll de fons, una línia de base poc ajustada, i una relació senyal/soroll de fons baixa, cosa que en gran part ho associem a que les mostres potser són poc cristal·lines, massa petites, i tenen barreja de compostos. A més, si hi ha capes superficials (de vernís,...) pot provocar que no hi hagi una bona difracció, perquè el vernís pot absorbir part de la radiació. Les interferències vénen donades per la sobreposició de pics de difracció de diferents substàncies. La informació que s'obté de les dues cares de la mostra és diferent, cosa que fa perfectament distingible la capa de pigment de la capa de preparació. Les possibles capes intermèdies poden no donar resposta o bé anar associades a la informació d'una o altra cara de la mostra. Els compostos que continguin Fe, sobretot si són minoritaris, seran difícils d'identificar per difracció raigs X, ja que aquest element presenta alta absorció de la radiació  $\text{CuK}\alpha$  que és la utilitzada per l'instrument.

### 6.5. ESPECTROSCÒPIA D'INFRAROIG

La espectroscòpia FTIR esdevé una eina bàsica per a l'anàlisi de materials pictòrics<sup>2</sup>. L'espectroscòpia d'infraroig permet caracteritzar molts compostos inorgànics, d'origen mineral o sintètics, carbonats, sulfats, argiles, etc. i substàncies orgàniques com vernissos, aglutinants, etc. Per alguns tipus de compostos orgànics presents a les mostres la tècnica d'infraroig FTIR, en base a la determinació de grups funcionals, dona una informació bàsica inicial. Per obtenir informació més específica es pot recórrer a tècniques de separació cromatogràfiques. Sovint també es poden determinar per infraroig canvis en la composició degut a l'envelliment natural o accelerat (en estudis de simulació). Hi ha diversos mètodes d'anàlisi utilitzant l'infraroig i per cada cas caldrà escollir el millor. D'una manera teòrica s'estableix que un material dona un espectre d'infraroig característic relacionat amb la seva composició química. A la pràctica l'espectre obtingut pot presentar modificacions, desplaçaments de la posició de les bandes, variacions d'intensitats relatives i eixamplament de la banda, que depenen de l'estat físic i composició de la mostra, de la preparació i del mètode d'anàlisi escollit.

### Instrumental

Les condicions d'adquisició han estat, en general:  
 resolució  $4\text{cm}^{-1}$   
 número de scans: 125.



Croquis de la cel·la de diamant (Spectra Tech) utilitzada. Consisteix en dues superfícies de diamant cada una situada en el centre del suport. Els dos suports s'ajusten perfectament l'un sobre de l'altre amb una rodella de goma que actua d'amortidor. Entre les dues superfícies es dispersa la mostra. Una de les superfícies de diamant és més petita que l'altra per evitar problemes d'alineament.

L'equip utilitzat ha estat un espectrofotòmetre d'Infraroig amb transformada de Fourier BOMEM MB-120 acoblat a un microscopi Spectra-Tech 'IR-Plan Advanced Analytical Microscope'. Disposa de compartiment de purga amb  $\text{N}_2$  (el microscopi no està purgat), detector: DTGS, interval de treball de  $4000-400\text{ cm}^{-1}$ , condensador de feix: X<sup>4</sup>. Detector del microscopi: MCT<sup>IV</sup>, interval de treball  $4000-700\text{ cm}^{-1}$ , objectiu de 15X Cassegrain<sup>V</sup> 0.58 N.A. 160/0, oculars de 10X.

L'espectrofotometria d'Infraroig amb Transformada de Fourier ofereix bona resolució espectral, alta sensibilitat, alta relació senyal/soroll, velocitat i alt rendiment energètic. Una limitació de la tècnica està relacionada amb l'interval de detecció segons el detector. L'interval espectral de mesura de l'espectrofotòmetre amb un detector DGT correspon a la regió de l'infraroig mig<sup>VI</sup> de  $4000-400\text{ cm}^{-1}$ . Existeixen diferents accessoris, de manera que cal escollir el més adequat en funció de les característiques i dimensions de les mostres. La utilització d'un condensador de feix i una cel·la de diamant com a portamostres permet treballar amb molt poca mostra<sup>3,4</sup>.

La microespectroscòpia d'infraroig FTIR resulta especialment important per aquest tipus de mostra, reduint la quantitat de mostra d'anàlisi; a més requereix poca preparació i la mostra és recuperable<sup>5,6</sup>. La microespectroscòpia d'infraroig consisteix en un microscopi òptic acoblat al espectrofotòmetre d'infraroig FTIR. El camí de la llum visible és coaxial amb el camí del feix IR. El microscopi òptic permet visualitzar i seleccionar l'àrea que es vol analitzar, i posteriorment es procedeix a analitzar. Aquest sistema permet la possibilitat de treballar per reflexió o per transmissió. Els espectres de transmissió són en general més fàcils d'interpretar que els obtinguts per reflexió que solen ser més complicats a causa de contribucions de reflexió especular i difuses relacionades amb la dimensió de partícula. Es pot concloure que és una bona eina treballant per transmissió, ja que permet focalitzar, amb la microscòpia òptica, àrees de molt petites dimensions i seguidament analitzar-les. Aquesta tècnica es presenta complementària a la cel·la de diamant, amb la limitació que el detector(MCT) del que es pot disposar arriba a només a  $700\text{cm}^{-1}$ .

<sup>IV</sup> MCT (detector de mercuri-cadmi-teluri, molt sensible) refrigerat amb  $\text{N}_2$ , adequat per baixos nivells d'energia.

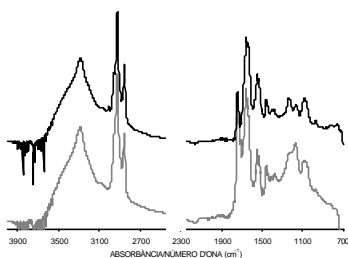
<sup>V</sup> A causa que no es poden utilitzar lents de vidre, que no són transparents a l'infraroig mig s'utilitzen objectius i condensadors Cassegrain. Els canvis de direcció del feix IR a través del microscopi es fan amb miralls reflectors.

<sup>VI</sup> Espectres obtinguts de  $450-100\text{cm}^{-1}$  poden ser d'especial interès per pigments òxids i sulfurs entre altres, però per aquest interval no es pot disposar de microscopi acoblat. L'equip de què es disposa per aquest interval no té condensador de feix, la qual cosa implica la utilització d'una quantitat de mostra que descarta la possibilitat d'assajar amb mostres de pintura. No obstant això, és una tècnica de caracterització que pot ser molt útil quan es fan assaigs de simulació per a la interpretació de fenòmens i processos que es produeixen en un determinat procés d'alteració(exemple d'aplicació: determinació del mecanisme d'alteració de CdS groc a CuS negre en una pintura de Joan Miró sobre un suport de coure. Estudi pendent de publicació)

### Heterogeneïtat de compostos

El fet de disposar només de micromostres, fa necessari un estudi minuciós de la mostra per tal de diferenciar les substàncies. Com que l'espectre d'infraroig és característic d'un compost, habitualment els espectres d'infraroig de compostos desconeguts es comparen amb espectres de referència<sup>7,8,9,10</sup>. Així la identificació de pigments i aglutinants es fa per referència a bases de dades d'espectres, és a dir assignació de bandes d'absorció per comparació. La identificació es fa tant per la presència com per absència de bandes d'absorció característiques. És especialment important disposar de bases de dades pròpies; amb materials coneguts, amb sistemes semblants i condicions de treball conegudes.

La interpretació de l'espectre és complicada, ja que les mostres contenen components inorgànics i orgànics. El pigment pot estar-hi en menor proporció que els altres compostos, les bandes de l'espectre poden ser, per tant, difícils de distingir per interferència de bandes dels compostos majoritaris. Com que l'espectre IR és una propietat additiva, l'espectre resultant serà la suma de les absorcions de tots els components. La combinació de diferents pigments podrà encobrir absorcions o dificultar assignacions, uns grups funcionals poden tapar-ne d'altres. Cal tenir en compte que alguns grups funcionals presenten poca sensibilitat. En aquest aspecte és molt interessant fer una comparació minuciosa d'espectres entre les pròpies mostres, i entre capes cromàtiques de colors diferents d'una mateixa mostra.



Rovell d'ou sense envellir (en negre) / envellit sota il·luminació UV (en gris). Microespectroscòpia FTIR, resolució  $4\text{cm}^{-1}$ , 125 scans.

En particular cal destacar que els compostos orgànics complicaran especialment la interpretació dels espectres. Els productes naturals sovint són mescles i a les mostres els trobem com a materials envellits. Generalment els productes emprats són ou, cola animal, olis assecants, llet o caseïna, resines, o possibles combinacions d'aquests. Així no serà només la dificultat a causa de la mescla de compostos, és a dir, a la possible superposició de bandes, sinó també a causa de l'envelliment natural i de degradacions o canvis químics d'aquests compostos orgànics que hauran modificat per tant la seva empremta.

D'altra banda la naturalesa del pigment provoca diferències importants, tant en la cinètica de les reaccions com en els productes d'autooxidació dels medis aglutinants. Així, per exemple, generalment els canvis químics associats a l'envelliment natural o per acceleració tèrmica de l'oli assecant seran diferents segons el pigment inorgànic present<sup>11</sup>. Encara es pot complicar més quan s'hagin produït alteracions

dels materials a causa de l'entorn, condicions ambientals, contaminacions, etc.

Tot això fa que en alguns casos només es podran fer assignacions de les bandes més destacables i no sempre serà suficient per reconèixer el compost. Materials en què la composició sigui substancialment diferent, l'espectre pot ésser similar, i es diferenciaran tant sols per trets espectrals menors (petites diferències en posicions de les bandes, etc.). És per això que cal obtenir espectres amb suficient resolució i bastant precisos per permetre una assignació correcta.

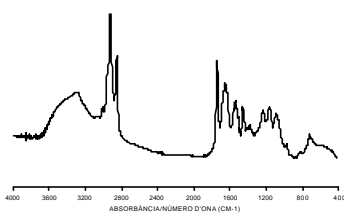
### Cel·la de diamant

El fet de disposar de condensador de feix permet focalitzar la radiació en un petit diàmetre i amb això la possibilitat d'utilitzar portamostres de petit diàmetre.

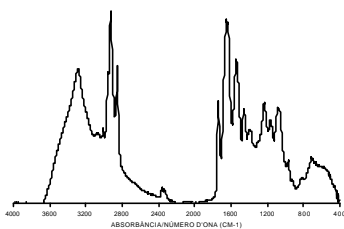
Una cel·la de diamant consisteix en dues superfícies de diamant cada una situada en el centre d'un suport. Els dos suports s'ajusten perfectament l'un sobre l'altre amb una rodella de goma que actua d'amortidor. Entre les dues superfícies de diamant es situa la mostra. Una de les superfícies de diamant és més petita que l'altra per evitar problemes d'alineament.

El muntatge i preparació de la mostra consisteix en seleccionar i separar una capa sota l'òptica d'un estereomicroscopi, un petit fragment es deposita sobre una de les finestres de la cel·la de diamant, s'ajunten els dos suports i s'acoblen a un instrument el qual permet aplicar una pressió mitjançant un sistema d'enroscat manual. Amb l'ajut d'una lupa binocular es pot seguir el procés de repartiment o distribució de la mostra entre les superfícies. La pressió aplicada ha de ser la mínima possible. S'obté d'aquesta manera la mostra en 1mm de diàmetre i gruix de pocs  $\mu\text{m}$ . El desavantatge de la cel·la de diamant és que absorbeix entre  $2650\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$  (absorció forta) i entre  $3500\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$  (intensitat mitja). De tota manera pel tractament d'espectres FTIR es pot resoldre fent un espectre de referència de la cel·la de diamant i fent-ne una substracció del de mostreig. Els baixos nivells de radiació transmesa en una cel·la de diamant comportarien una baixa relació senyal/soroll de manera que generalment s'opta per fer les mesures amb una sola finestra de la cel·la; és a dir, amb la superfície de diamant en la qual hi ha la mostra distribuïda.

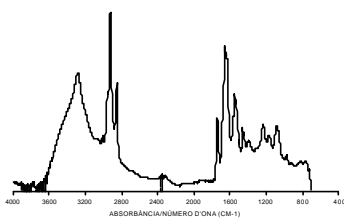
Cal esmentar que sovint apareixen problemes d'opacitat i de duresa relativa entre les substàncies d'una mateixa mostra. Utilitzant una cel·la de diamant, la tècnica condiona a escollir la quantitat correcta de mostra i que aquesta quedi distribuïda homogèniament a la superfície de



a) pastilla de KBr.



b) cel·la de diamant



c) microspectroscòpia FTIR.

Espectres FTIR de rovell d'ou (amb un any d'envelliment) obtinguts amb diferents accessoris i diferent preparació de la mostra. S'observen variacions significatives en les relacions d'intensitats de les bandes.

diamant per tal d'aconseguir un espectre de qualitat. Sovint és difícil estendre una capa fina de la mostra de pintura a la superfície de diamant. Si la preparació de la mostra és massa gruixuda s'obtenen bandes d'absorció total o pèrdua d'energia a baixos números d'ona, llavors cal dispersar millor i aconseguir menor gruix. Si en estendre la mostra ens queda un gruix desigual a l'espectre quedarà reflectit amb una línia de base corbada o bé inclinada.

Un pigment finament dividit en general provoca una bona opacitat degut a la dispersió de la llum però també fa difícil l'examen per espectroscòpia IR de transmissió, ja que la radiació infraroja també és dispersada, es desvia del camí òptic cap al detector, resultant en una pèrdua d'energia i un eixamplament de les bandes d'absorció. Aquest és un inconvenient dels mètodes espectroscòpics IR aplicats a l'estudi de pintures, perquè estan limitats a mostres de sòlids de dimensions de partícula superiors o bé pròximes a les longituds d'ona de treball (2.5µm-25µm).

### **Microespectroscòpia infraroig**

La importància del microscopi acoblat al FTIR és minimitzar la quantitat de mostra necessària per a l'anàlisi i facilitar la focalització de l'àrea de mostreig,  $\leq 100\mu\text{m}$ . El fet de poder disposar d'observacions d'homogeneïtat o heterogeneïtat de compostos representa una ajuda per la interpretació de l'espectre resultant.

D'entrada el microscopi permet operar tant per transmissió com per reflexió, a la pràctica i sobretot per les característiques de les nostres mostres es proposa fer l'anàlisi per transmissió. Els mètodes per transmissió presenten major sensibilitat que els de reflexió.

Els espectres obtinguts per reflexió es compliquen a causa de les contribucions de reflexió especular i difuses. L'espectre de reflectància d'un compost tindrà absorcions màximes a longituds d'ona semblants a l'espectre de transmissió mentre que les intensitats de reflectància poden ser diferents. Depenent de la naturalesa de la mostra, la reflectància variarà en relació amb la component especular i la component difusa, i aquest fet afectarà a la intensitat relativa d'absorció.

Quan es fa incidir la radiació IR a la superfície de la mostra, de la mateixa manera que quan es fa incidir llum visible, poden ocórrer diversos processos. L'energia que sigui reflectida tindrà dues components, reflectància especular i reflectància difusa.

Les superfícies de les mostres de pintura són poc homogènies i rugoses de manera que es produeix molta dispersió de la llum i com a

resultat s'obtenen espectres de reflectància poc clars i per tant de nul·la interpretació.

Una altra possibilitat seria estudiar les seccions polides de les mostres; analitzar capa per capa. Ara bé, les capes són capes multicomponents i heterogènies i els espectres que s'obtenen són de gran complexitat ja que la reflexió és funció de l'estat superficial, del coeficient d'absorció dels materials i de l'índex de refracció.

La reflectància difusa provoca intensificació de bandes dèbils i desplaçaments de banda. En aquest cas és convenient aplicar una correcció Kubelka Munk per tal d'obtenir un espectre com el d'absorció.

Els espectres de reflectància que s'obtenen mostren, a més a més, típiques característiques de mescles de reflexió a causa de la mescla de substàncies, com ara són pics negatius i pics derivats. Els pics negatius s'obtenen quan es tenen dues capes amb forta absorció i es sobreposen i apareixen pics negatius localitzats en els pics intensos de la capa superior. Els pics derivats són causats per diferències en els índex de refracció de les capes que causen la dispersió de la llum; la forma de derivació d'aquests pics és deguda a complicacions en el càlcul de l'espectre causat pels diferents índex de refracció (la intensitat de reflexió a una freqüència depèn de l'índex de refracció a cada freqüència), una modificació del software permet solventar (convertir amb un aparent espectre d'absorció) aquestes interferències utilitzant la transformació de Kramers-Kronig. Ara bé, en realitat els espectres de reflectància, fins i tot després d'aplicar correccions matemàtiques, s'obtenen diferents que els d'absorció.

A la pràctica hi ha accessoris de reflexió per espectrofotometria IR que mesuren específicament la reflexió especular o la difusa. Però per la naturalesa de les nostres mostres no són prou adequats.

A tot això cal afegir que els espectres de reflectància de referència són poc comuns, bàsicament perquè ells solament es poden comparar amb espectres de sistemes semblants.

Hi ha referències bibliogràfiques que proposen fer talls amb microtom de les seccions incloses amb reïna. La nostra experiència, realitzada amb mostres de referència, ens indica que les mostres són massa fràgils i poc cohesionades i fàcilment s'esmicolen. De manera que aquesta pràctica comporta una pèrdua de mostra, encara que només sigui parcial, i per tant, no es justifica aquest tipus de preparació respecte el risc massa elevat de perdre mostra. És més aconsellable fer altres tipus de preparacions.

L'opció és la utilització d'una cel·la de diamant amb el microscopi de transmissió per FTIR, es col·loca només una finestra de la

cel·la, la que hi ha la mostra distribuïda, sobre la platina del microscopi. Els espectres s'obtenen d'una porció de la mostra de pintura, en aquest cas s'obtenen espectres de qualitat. És una tècnica senzilla i ràpida que permet treballar amb quantitats inferiors a 5µg i la mostra requereix relativament poca preparació, la dificultat és la selecció de la mostra, en aquest cas contaminacions microscòpiques poden constituir fraccions significatives del material donant una caracterització que no és pròpia d'aquest fragment de pintura. Es requereix, per tant, una gran atenció per assegurar que la mostra sigui representativa de tot l'objecte i no d'un microentorn aïllat.

El sistema permet la possibilitat de maniobrar l'obertura de focalització de la mostra ajustant un diafragma; però disminuint l'obertura es talla el feix i per tant arriba menys energia al detector i s'obté una relació senyal/soroll més baixa. A més a més, en general una reducció de l'obertura dóna més problemes de difracció a causa de les vores del diafragma. Per eliminar efectes de difracció cal fer l'adquisició amb una mateixa grandària d'obertura. En el mateix sentit, és important que tota l'àrea focalitzada estigui ocupada per la mostra, en cas contrari les vores poden donar fenòmens de difracció. Si la mostra ocupa tota l'àrea, és més gran de 100µm, llavors els fenòmens de difracció són negligibles. La difracció no limita la detecció, però afecta a la qualitat de l'espectre. De manera que es proposa fer les mesures amb la màxima obertura, 100µm.

El gruix de la mostra per transmissió és funció de l'absortivitat dels compostos (s'estima d'entre 1-20µm). Operant amb el microscopi, els efectes ambientals, com són el vapor d'aigua i el diòxid de carboni, que són els que alteren la qualitat de l'espectre, seran difícilment eliminats. S'hauran d'adquirir espectres de blancs de referència molt sovint, problema que fóra pràcticament resolt tancant el portamostres a fi efecte de purgar tot el microscopi. La manca d'un instrumental adequat no ens permet fer-ho. L'eliminació del diòxid de carboni i el vapor d'aigua de l'òptica de mostreig maximitzaria la sensibilitat. A les regions on hi ha bandes d'absorció causades pel vapor d'aigua, l'energia per fer la mesura de la mostra és menor, resulta una relació senyal/soroll més baixa i menys sensible que si es purga el vapor d'aigua del microscopi. L'absorció del diòxid de carboni serà particularment molesta quan la mostra absorbeixi a zones properes a 2400cm<sup>-1</sup> i les bandes d'absorció de l'aigua, destorbaran sobretot en els intervals 1750-1700 cm<sup>-1</sup> (C=O per olis, reïnes i ceres), i 1700-1500 cm<sup>-1</sup> (NHC=O ou, coles, caseïna). Fer que aquesta contribució de l'aigua i del diòxid de carboni sigui la



mínima, també condiona el període de mesura total, suma de períodes de temps de *scans*. D'altra banda és sabut que fent múltiples *scans* s'augmenta la relació senyal/soroll, relació que expressa la qualitat de l'espectre.

## 6.6. MICROSCÒPIA ELECTRÒNICA DE RASTREIG

La microscòpia electrònica de rastreig amb un detector d'energies dispersades, SEM-EDS<sup>VII</sup> acoblat<sup>12</sup>, és una tècnica que permet l'examen de la microestructura superficial i l'anàlisi elemental de les mostres de pintura<sup>13</sup>. Permet obtenir imatges, en blanc i negre, amb una major resolució, de l'ordre de pocs nm, a més augments, des de 10X fins a 300000X, i amb una major profunditat de camp que la microscòpia òptica. A pocs augments s'observa l'estructura general de la mostra, i a molts augments s'observen detalls com fractures, morfologia, dimensió de partícules, etc.

### *Instrumental*

L'equip utilitzat ha estat un microscopi electrònic de rastreig JEOL, model JSM-840, que disposa d'una platina motoritzada eucèntrica, de detector d'electrons secundaris i retrodispersats, i d'un sistema de microanàlisi Link AN 10000EDS. Puntualment s'ha utilitzat un microscopi electrònic de rastreig Hitachi, model S-2300, amb platina supereucèntrica i detector de secundaris i de retrodispersats (Robinson).

És especialment interessant disposar d'imatges obtingudes en "fractures fresques" i d'imatges obtingudes en la secció polida. La informació que s'obté és complementària. No obstant això, no sempre, a causa de la quantitat de mostra de què es disposa, serà possible preparar mostres de les dues maneres. En el primer cas, el fragment de mostra <500µm de diàmetre es munta directament sobre un adhesiu conductor. En el segon cas, les seccions de fragments >300µm inclosos en una reïna, preparats segons la metodologia explicada anteriorment, es munten sobre un suport (*stub*) d'alumini.

Amb el microscopi electrònic de rastreig s'obté una imatge de la mostra per rastreig d'un feix d'electrons sobre aquesta superfície amb l'ajut d'un detector dels electrons emesos.

En bombardejar les mostres de pintura amb electrons es poden produir càrregues locals a la superfície a causa de la manca d'evacuació dels electrons primaris, la qual cosa pot produir una desviació del feix respecte el punt focalitzat. Així, per l'observació en el SEM és

---

<sup>VII</sup> SEM scanning electron microscopy, EDS, energy-dispersive spectrometer.

necessari que la superfície sigui conductora per millorar l'emissió d'electrons, i evitar que la superfície es carregui i doni una imatge distorsionada i de poca qualitat.

El recobriment amb una capa conductora es pot fer amb or, carboni, etc. En el nostre cas es recomana fer-ho amb C atès que per l'anàlisi de raigs X no interfereix, perquè no dona línies espectrals a les energies que detecta l'equip utilitzat de SEM-EDS. Així, la secció o petit fragment de mostra es recobreix, utilitzant tècniques de vaporització, amb una fina capa de carboni grafit (30-40 nm de gruix). Aquest recobriment és, però, un inconvenient per anàlisis posteriors amb altres tècniques. Una possibilitat és repolir la mostra en el cas de seccions transversals.

Electrons secundaris: informació de la topografia de la mostra.

La imatge reconstruïda punt per punt dels electrons secundaris es formada per electrons que són emesos des de la mostra seguint una col·lisió inelàstica del feix d'electrons (per conveni s'estableix que són els electrons emesos amb una energia cinètica inferior a 50 eV), i dona una informació topogràfica, que és una informació molt superficial, atès que només es detecten els electrons secundaris generats a pocs nanòmetres de profunditat. En l'equip JEOL-840, la resolució de les imatges en electrons secundaris és de 4nm a una distància de treball de 8 mm i de 10 nm a una distància de treball de 39 mm utilitzant un filament de tungstè com a emissor d'electrons i 35 kV de voltatge d'acceleració. La profunditat de camp augmenta amb distàncies de treball més grans, ja que es redueix l'angle de convergència del feix (apertura numèrica del sistema).

Electrons retrodispersats: contrast químic o composicional (en funció del nombre atòmic de l'element).

La imatge obtinguda dels electrons retrodispersats, electrons que són reflectits des de la superfície de la mostra, dona un contrast segons el nombre atòmic (contrast Z) de la mostra. Així, a la imatge de composició les zones amb una major concentració d'elements pesats apareix més blanca, mentre que les que tenen major concentració d'elements lleugers són més fosques. Per aquestes imatges la resolució és de 10 nm.

Per altra banda, el sistema de microanàlisi elemental EDS permet conèixer la composició elemental, elements majoritaris i minoritaris, de l'àrea que s'observa. El bombardeig d'electrons excita els raigs X de la mostra que són característics de la seva composició elemental. Cada element químic, al ser irradiat amb suficient energia, emet famílies de línies de raigs X (K,L,M...) característiques. El mètode de detecció EDS en selecciona l'energia dels raigs X emesos pels elements, amb un detector semiconductor de Si-Li. Aquest sistema presenta una sensibilitat decreixent a mesura que decreix el nombre atòmic de l'element analitzat i amb límit de detecció pels elements lleugers, de nombre atòmic <11.

Condicions experimentals utilitzades per SEM-EDS:

Emissor d'electrons: Filament de tungstè.

Voltatge d'acceleració: 10-25kV.

Corrent de sonda: 1nA-1.5nA.

Distància de treball: 32-39 mm.

Angle d'incidència: 0° (quan la mostra està polida).

Pressió (buit) :  $10^{-6}$  torr .

Temps de comptatge: 100 segons.

Interval d'energia espectral: 20eV per canal.

Interval espectral: 0.7-20keV.

En l'espectre de raigs X s'observen totes les línies per les quals s'excedeix l'energia d'excitació crítica. El SEM-EDS és poc sensible als elements traça, i la resolució d'energia és de l'ordre de 150 eV.

Com que les mostres sovint contenen elements d'elevat nombre atòmic (Pb, Hg, Au etc) és adequat treballar amb un voltatge d'acceleració de 25kV. Val a dir que no interessa excedir-se d'aquest voltatge. Tot i que es necessita un cert sobrevoltatge, cal procurar, també, minimitzar l'absorció d'electrons a la mostra, absorció que augmenta amb l'energia del feix. En augmentar l'energia del feix hi ha més profunditat de penetració i per això augmenta l'absorció. En aquestes condicions de 25kV disminuïm el corrent de sonda a 1nA, per tal que no hi hagi molta absorció. D'altra banda, el fet de treballar amb un voltatge d'acceleració elevat, provoca un alt soroll de fons (fons a totes les energies generat per la deceleració dels electrons del feix al creuar-se amb zones properes al nucli de l'àtom); aquesta resposta es sobreposa amb les emissions característiques de manera que representa una limitació a la concentració detectable d'un element.

Segons l'angle d'incidència del feix d'electrons sobre la mostra es té una imatge que sembla en relleu. En el cas, en què les mostres estan polides, es treballa amb un angle d'incidència de zero graus. Cal dir que el nombre de comptatges està relacionat amb aquest angle d'incidència. El temps d'adquisició de l'espectre ha estat de 100 segons, tret d'algun cas particular en què s'ha augmentat, perquè hi ha la presència d'elements en baixa concentració.

Quan interacciona el feix d'electrons estacionat sobre un punt, algunes mostres presenten descomposició tèrmica, però només és una alteració puntual a la zona focalitzada.

Les mostres estudiades són, en general, molt heterogènies quan a composició química, de manera que es troben interferències d'elements en la microanàlisi de raigs X. També cal tenir present els pics de sumació generats per la contribució de dues excitacions alhora, i els pics d'escapament generats a causa de la resposta del detector; com que el detector és de Si, apareix a una energia de 1.740 keV (Si  $K\alpha$ ) per sobre del pic de l'element determinat. El fet que hi ha una correlació directe entre el nombre de contes en un pic i el tant per cent en pes de cada element a la mostra, permet tenir una idea dels elements majoritaris, minoritaris i traces. Quan un element minoritari és interferit per una línia raigs X d'un element majoritari és impossible detectar la presència del minoritari. Amb l'ajut de patrons i un software adequat es pot obtenir una anàlisi semiquantitativa; no obstant això, per les característiques de les nostres mostres de heterogeneïtat material i irregularitat de l'estat de

la superfície, no s'obtenen, en general, bons resultats. Un factor que cal tenir present és l'efecte de matriu a causa d'elements pesats. Aquests elements augmenten el soroll de fons; per exemple, el Pb (en les mostres que hem estudiat sovint hi ha la presència de carbonat de plom/carbonat bàsic de plom barrejat amb altres pigments).

Per tal de sistematitzar el procés es segueix un procediment comú d'estudi per a totes les seccions de les mostres: inicialment es fa una observació general per tota la mostra, tant amb electrons secundaris com amb retrodispersats. Es restringeix el camp visual a diferents zones de la mostra i s'examinen partícules individuals. Es fa una comparació entre les imatges obtingudes anteriorment per microscòpia òptica i les imatges obtingudes per microscòpia electrònica. Fer aquesta comparació ens permet obtenir l'àrea, que comprèn tota l'estratigrafia, més representativa de tota la mostra. La imatge en electrons secundaris delimita els diferents estrats, ja que la diferència en la granulometria, és a dir, les formes, dimensions i la distribució de les partícules fa que siguin diferenciables. La imatge de composició formada amb els electrons retrodispersats dóna una idea de la distribució dels diferents compostos a la secció transversal, en funció del nombre atòmic dels elements que constitueixen aquests compostos.

S'obté un perfil d'espectres per a tota l'estratigrafia amb la intenció de conèixer la concentració en què es troben uns elements químics respecte als altres. Una vegada realitzat aquest darrer pas en què se sol diferenciar la composició elemental de la preparació respecte de les capes cromàtiques, el que cal és individualitzar partícules per tal de conèixer a més de la seva morfologia la seva composició elemental. Cal tenir present que el pigment pròpiament de la capa cromàtica pot estar-hi en molt baixa concentració i especialment quan es tracta d'una mescla. Per això té interès fer un examen de partícules individuals. D'altra banda, partícules d'impureses associades a determinats materials pictòrics poden, en alguns casos, ajudar a discernir-ne l'origen.

---

### **Bibliografia**

<sup>1</sup> WYSZECKI, G.; STILES, W.S. *Color Science, Concepts and Methods, Quantitative Data and Formulae*, John Wiley&Sons, Inc. 1982.

<sup>2</sup> DERRICK, M.R.; STULIK, D.; LANDRY, J.M. *Infrared Spectroscopy in Conservation Science*, The Getty Conservation Institute, 199.

- <sup>3</sup> McCawley, J.C. "Diamond cell infrared spectroscopy in the analysis of paints and pigments". A: ICOM Committee for Conservation, 4th Triennial Meeting, Venice, 75, 1975.
- <sup>4</sup> Laver, M. E.; Williams, R.S. "The use of a Diamond cell Microsample Device for Infrared Spectrophotometric Analyses of Art and Archaeological Materials". *Journal of the International Institute for Conservation- Canadian Group (IIC-CCG)*, 3, N2, 1978.
- <sup>5</sup> Baker, M. [ et al. ] "FTIR microspectrometry: a powerful conservation analysis tool". *Sixteenth annual meeting, New Orleans, Louisiana, 1988*. The American Institute for Conservation of Historic and Artistic Works. Washington, 1988.
- <sup>6</sup> Baker, M. [ et al. ] "Non-destructive and micro-sample FTIR microspectrometric analysis of organic materials in art objects". *2nd International conference on non-destructive, microanalytical methods and environment evaluations for study and conservation of works of art*, Perugia, 1988.
- <sup>7</sup> Nyquist, R.A.; Kagel, R.O. *Infrared Spectra of Inorganic Compounds*. Academic Press, Nova York, Londres, 1971.
- <sup>8</sup> Farmer, V.C. *The infrared Spectra of Minerals*, Londres: Mineralogical Society, 1974.
- <sup>9</sup> Lin-Vien, D. [ et al. ] *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*, Academic Press, Inc., 1991.
- <sup>10</sup> Jones, G.C.; Jackson, B. *Infrared transmission spectra of carbonate minerals*, Chapman & Hall, 1993.
- <sup>11</sup> Rasti, F.; Scott, G. The effects of some common pigments on the photo-oxidation of linseed oil-based paint media, *Studies in Conservation*, 25, 1980
- <sup>12</sup> Goldstein, J.I. [ et al. ] *Scanning Electron Microscopy and x-ray Microanalysis*, Ed. Plenum Press, New York, Londres, 1984.
- <sup>13</sup> Martin, E.; Duval, A. R. "Les deux variétés de jaune de plomb et d'étain: étude chronologique", *Studies in Conservation*, 35, 1990.

# 7

## RESULTATS EXPERIMENTALS

En aquest capítol es presenten els resultats experimentals a manera de fitxa individual per cada mostra i agrupades per retaules:

- retaule del Conestable (44 mostres)
- retaule de Sant Abdó i sant Senén (21 mostres)
- retaule de Sant Bernadí i l'àngel custodi (11 mostres)
- retalet de la Mare de Déu i sants (8 mostres)
- retaule de l'Epifania (3 mostres)

Per tal d'exposar el mostreig realitzat, inicialment s'indica el nombre i relació de mostres extretes del retaule, els punts d'extracció s'han senyalitzat en imatges de cada taula del retaule.



La fitxa conté informació de referència, punt d'extracció i imatges de la mostra obtingudes amb un estereomicroscopi a pocs augments. També es sol presentar espectres de reflectància difusa per tal de donar idea del color superficial mostrejat, de tota manera no sempre coincideix amb el punt de mostreig, sovint es dóna de punts propers. Això té diferents causes: la impossibilitat de fer mesures en zones properes a motlures o a la fusteria (muntants), en zones que hi ha hagut despreniment de policromia, etc.

Seguit a aquesta informació es presenten alguns dels resultats experimentals, de microscòpia òptica, de microscòpia electrònica de rastreig, de l'anàlisi elemental d'energies dispersades de raigs X (EDS), d'espectroscòpia d'infraroig FTIR i difracció de raigs X. Quan l'estratigrafia consta de més d'una capa cromàtica s'ha fet un esquema gràfic. Òbviament no es presenten totes *les mesures* obtingudes, sinó que pretén ser un resum explicatiu i d'ajut per a la interpretació dels resultats exposats en una taula i complementats amb les observacions. Quan s'ha considerat necessari s'han fet explicacions més exhaustives, bé sigui per les característiques de la mostra o bé per la rellevància dels resultats.

capes	gruix	color	composició elemental	fases inorgàniques

fases aglutinant	
------------------	--

El fet de presentar les dades individualment per mostres pretén diferents objectius, per una banda mantenir el caràcter individual, únic i peculiar de cada mostra i d'altra banda facilitar la comparació tant amb altres mostres del retaule com d'altres retaules.

## 7.1. MOSTREIG DEL RETAULE DEL CONESTABLE

Nombre de mostres: 44

Relació de mostres:

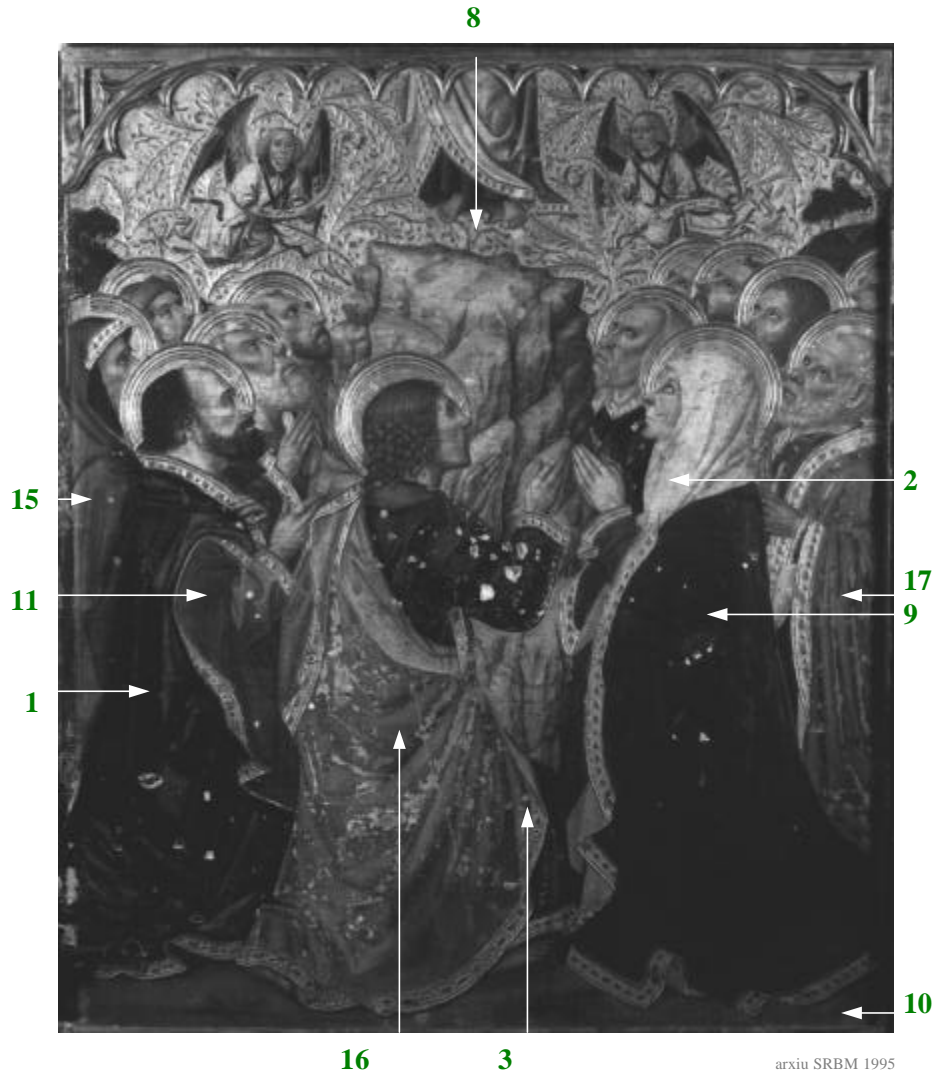
**Taula de l'Ascensió**

presa de mostra 1996

- 1: H1 verd
- 2: H2 blanc
- 3: H3 vermell

presa de mostra 1997

- 8: H8 daurat
- 9: H9 blau fosc
- 10: H10 marró
- 11: H11 blau clar
- 15: H15 lila
- 16: H16 carmí/rosa
- 17: H17 vermell carmí



**Taula de la Dormició de la Verge**

presa de mostra 1996

4: H4 verd

5: H5 groc

6: H6 vermell carmí

7: H7 blanc

presa de mostra 1997

12: H12 verd-marronós

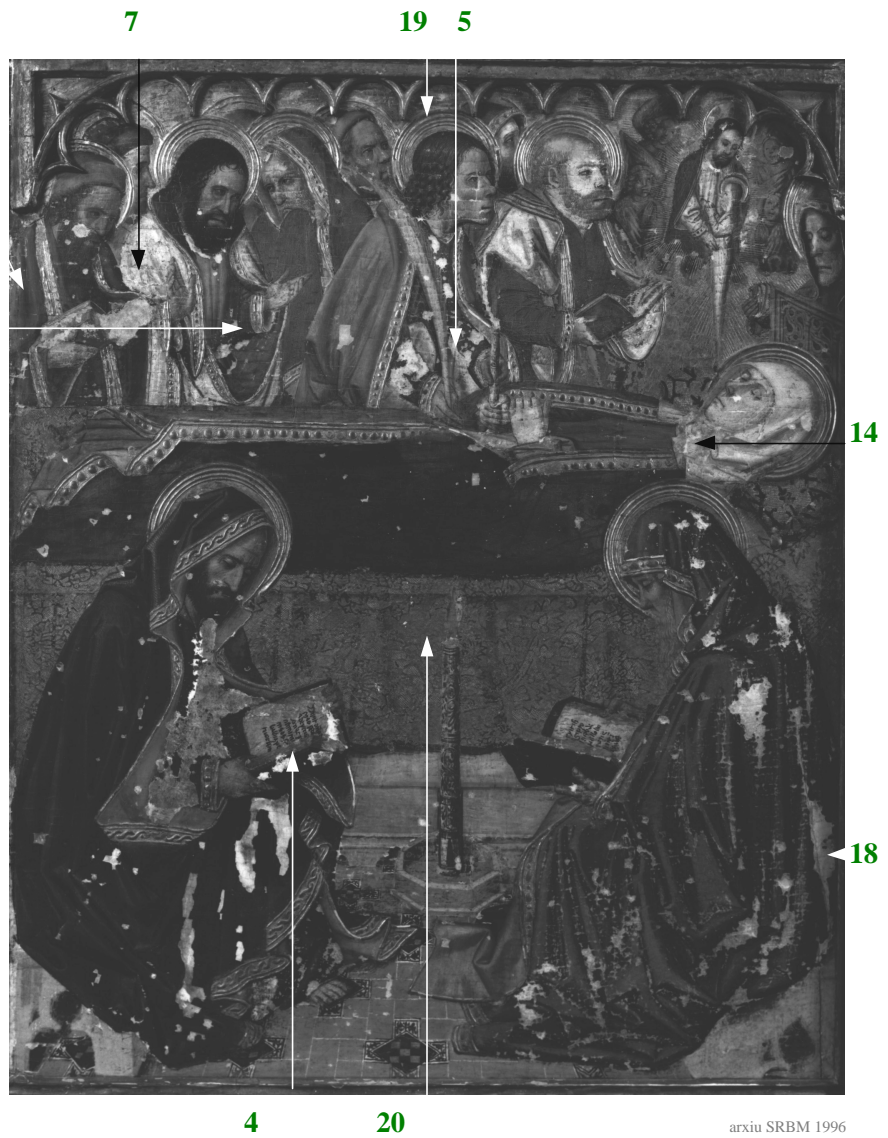
13: H13 negre *extreta de la zona que queda coberta per la fusta (motllura de junta)*

14: H14 blanc

18: H18 preparació blanca (*massilla d'estucat*)

19: H19 daurat

20: H20 daurat *retoc*

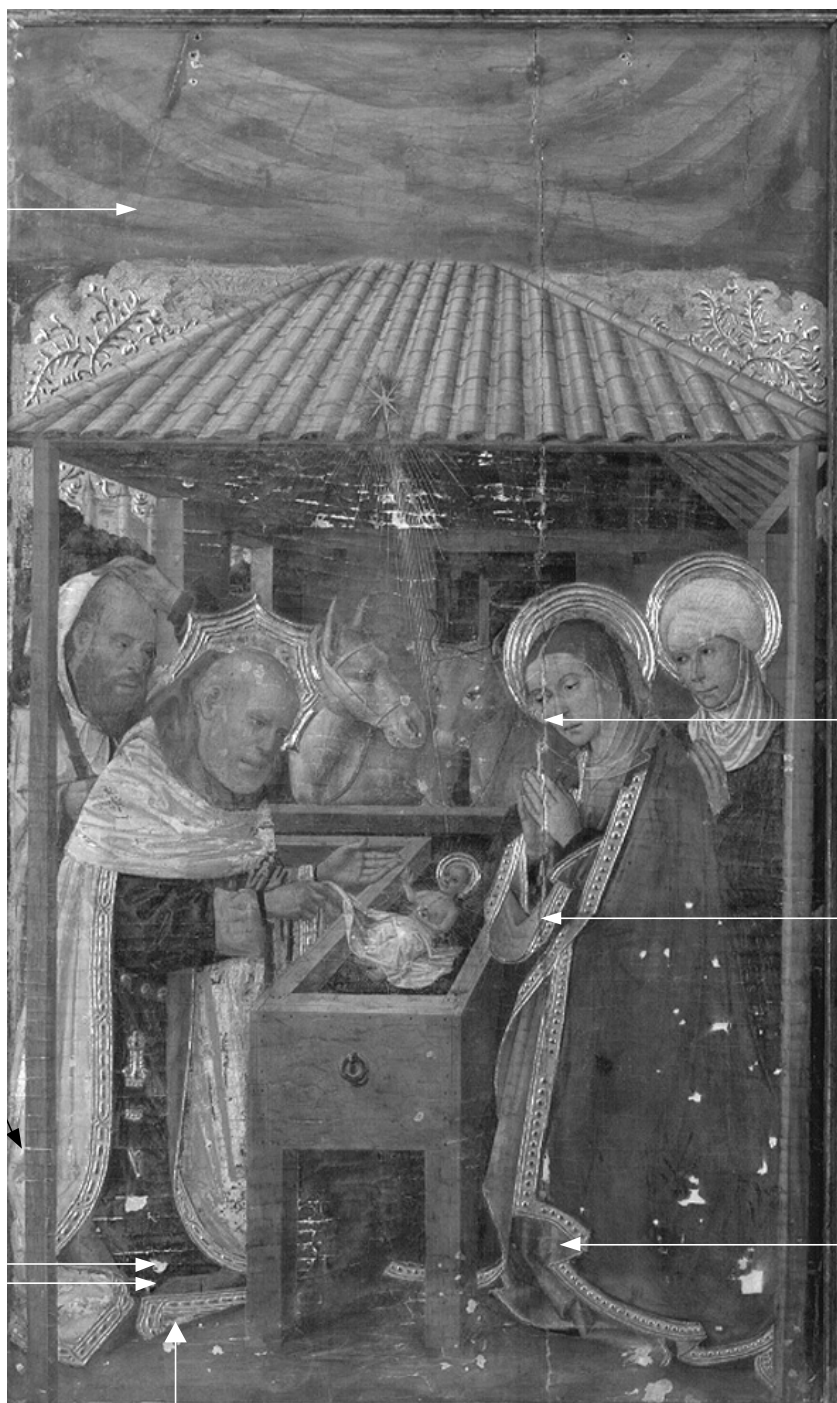


arxiu SRBM 1996  
en procés de restauració



**Taula de la Nativitat**

- presa de mostra 1997  
 21: H21 or i bol (mostra solta)  
 22: H22 verd negre  
 23: H23 verd (preparació)  
 24: H24 verd/marró  
 25: H25 massilla d'estucat  
 26: H26 verd  
 27: H27 verd/marró  
 28: H28 carmí rosat  
 29: H29 carmí  
 30: H30 rosa clar i blanc  
 31: H31 groc (extreta d'una  
 esletxa) *retoc*  
 32: H32 vermell fosc (sota les  
 motlures d'ornamentació)  
 33: H33 porpra



28,29

 arxiu SRBM 1995  
 en procés de restauració

### Taula de l'Epifania

presa de mostra 2000

34: H34 verd

35: H35 groc

36: H36 blau

37: H37 verd

38: H38 blau *extreta d'una  
llacuna*

39: H39 verd

40: H40 daurat

41/42: H41/H42 blau

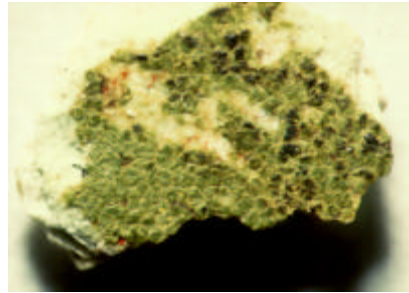
43: H43 carnació clar

44: H44 carnació - vermell fosc



arxiu SRBM 1991

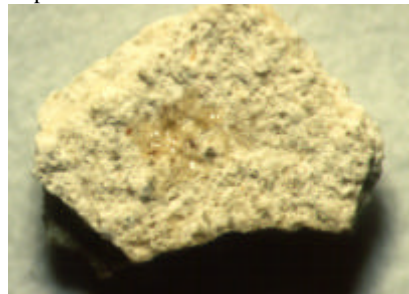
**MOSTRA H1**



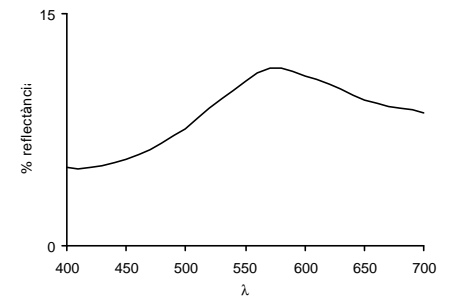
Superfície.






Detall superfície.

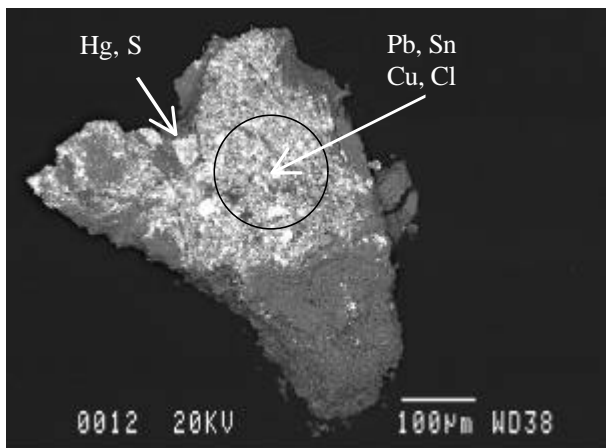


Revers.

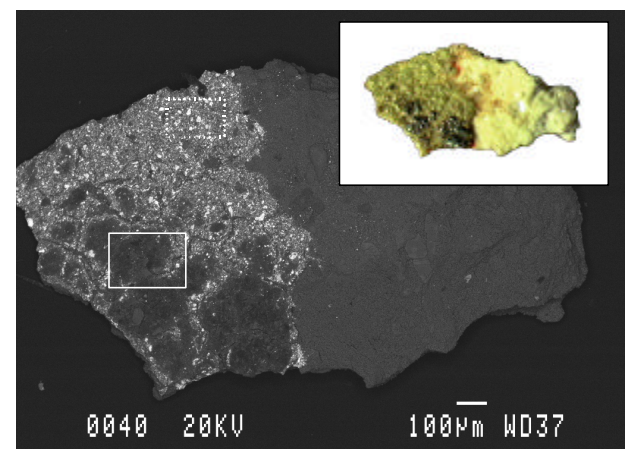
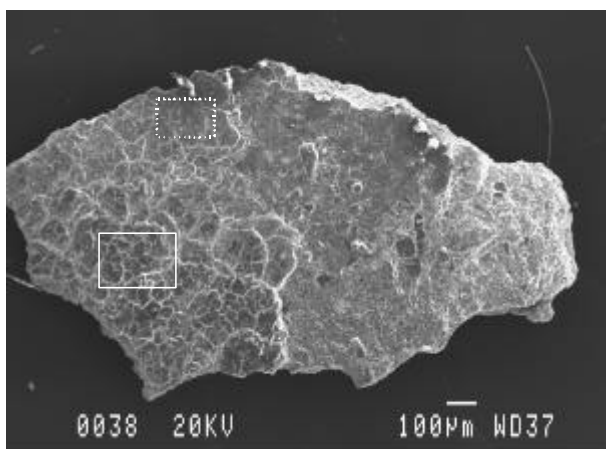


negre capa 1        
 verd capa 2        
 blanc capa 3        
 preparació capa 4

**microscòpia electrònica de rastreig**



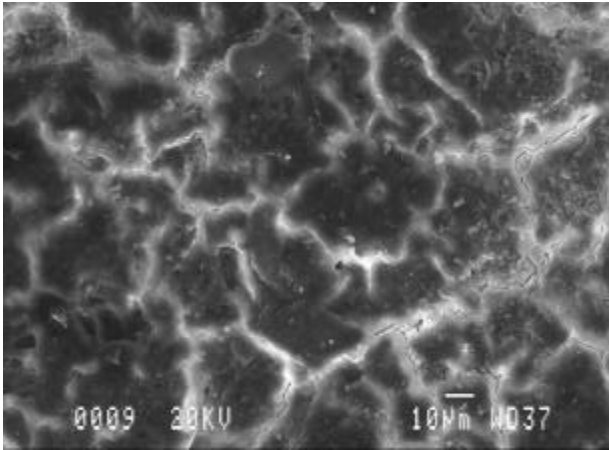
Imatge d'electrons retrodispersats. A la capa superficial es determinen partícules amb una composició Pb i Sn associat al pigment groc i Cu, Cl associat al pigment verd. A la capa de preparació es determina Ca i S. Puntualment i localitzat a sota la capa cromàtica verda s'hi ha determinat Hg, S associat a cinabri.



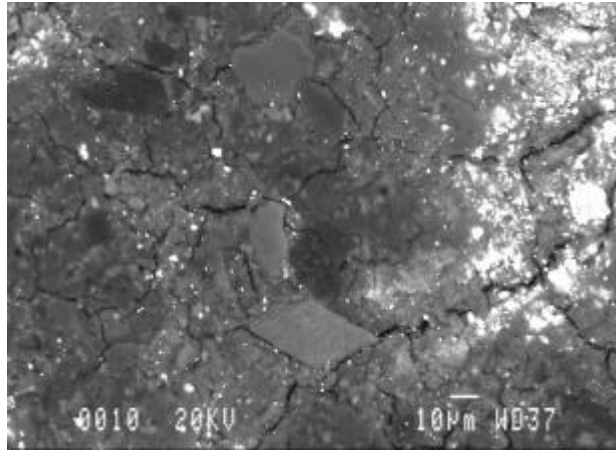
a) Imatge d'electrons secundaris. Les àrees que corresponen en microscopia òptica fosques o negres es determina una relació important de K.

b) Imatge d'electrons retrodispersats.

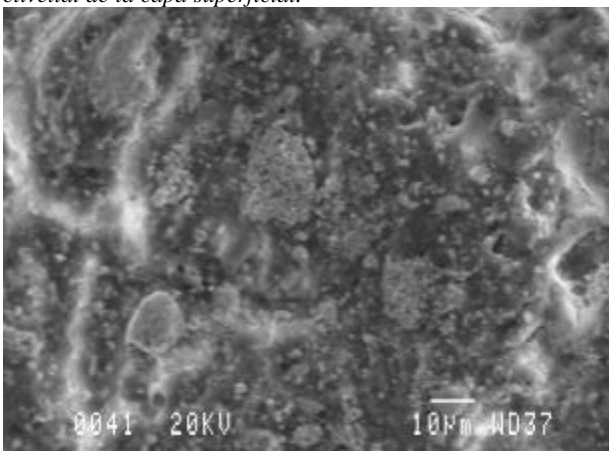
## 7. Resultats experimentals



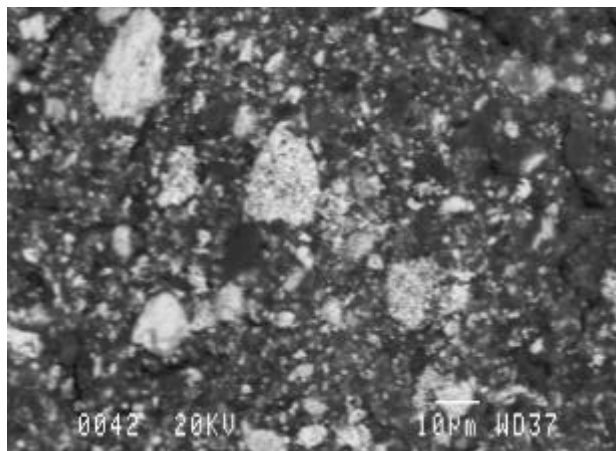
a) Imatge d'electrons secundaris. *Detall de la imatge anterior, correspon a una àrea fosca o negra (veladura) amb composició Ca, S i K, P, Cl. S'observa el clivellat de la capa superficial.*



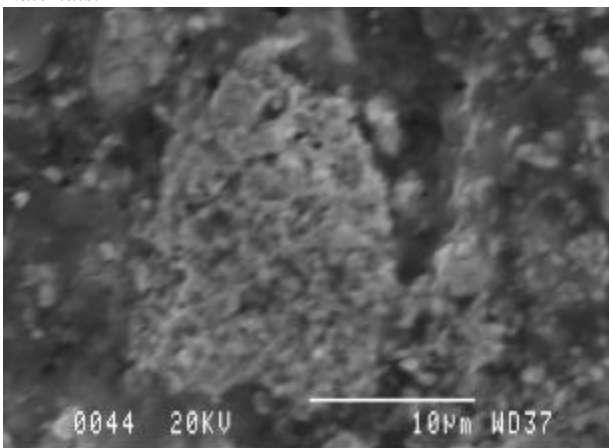
b) Imatge d'electrons retrodispersats.



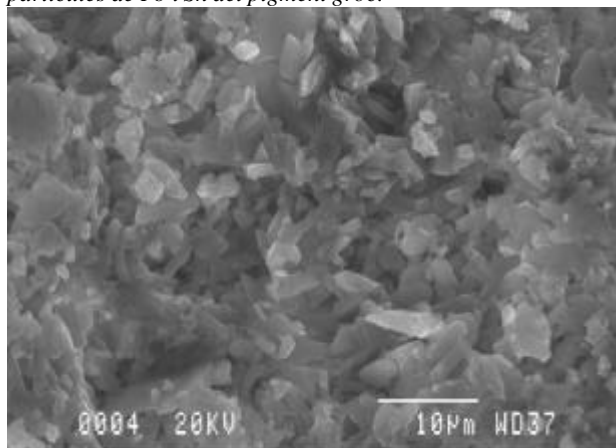
a) Imatge d'electrons secundaris. *Detall de la imatge de la pàgina anterior. En microscòpia òptica: correspon a la zona d'un verd més net. Correspon a una capa heterogènia quan a materials.*



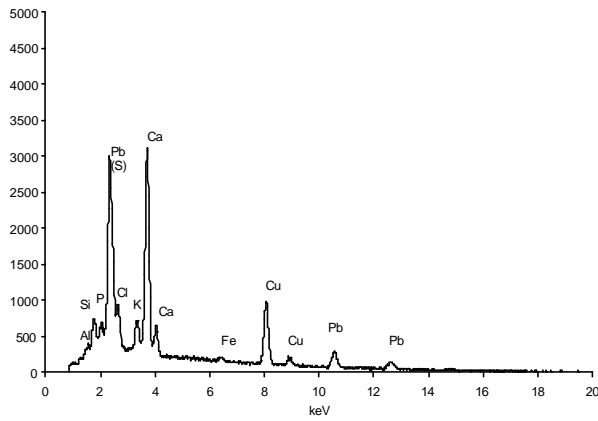
b) Imatge d'electrons retrodispersats. *Es determina una composició elemental Pb, Sn, Cu i Cl (P). Les partícules d'uns 10 µm de dimensió corresponen a agregats de partícules de Pb i Sn del pigment groc.*



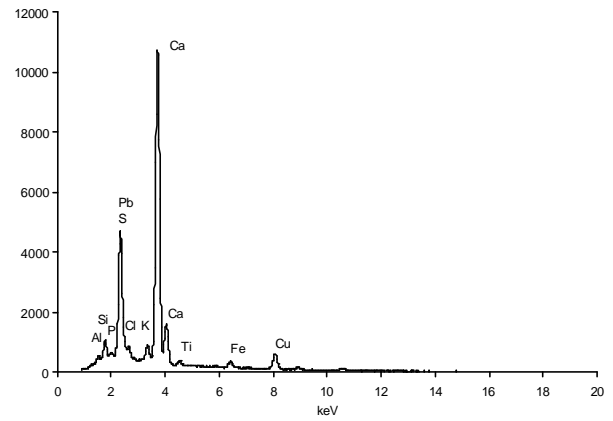
Imatge d'electrons secundaris. *Detall d'una partícula de pigment groc de composició  $2PbO \cdot SnO_2$ .*



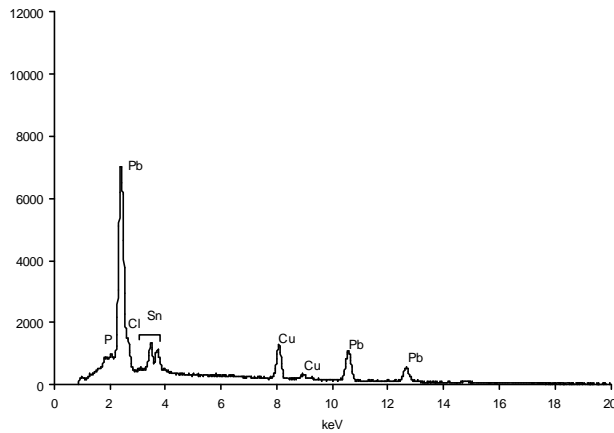
Imatge d'electrons secundaris. *Àrea de la capa de preparació de composició  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  guix.*



Espectre EDS d'una àrea negra, 2000X 25kV 1nA. La relació de P es manté en la mateixa proporció que a l'àrea verda per la qual cosa no s'associa al pigment negre.

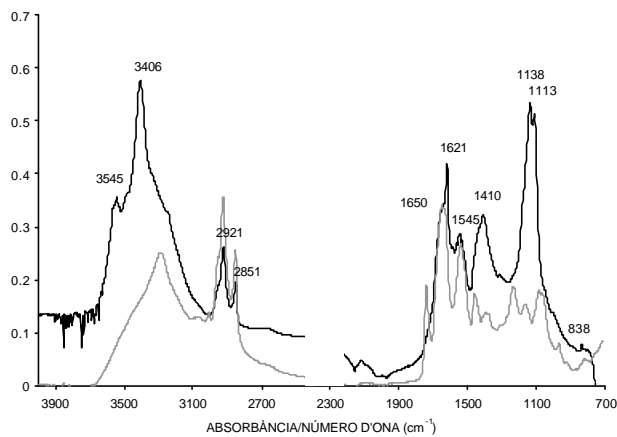


Espectre EDS d'una àrea 35000X 25kV 1nA a la vora d'un punt negre.

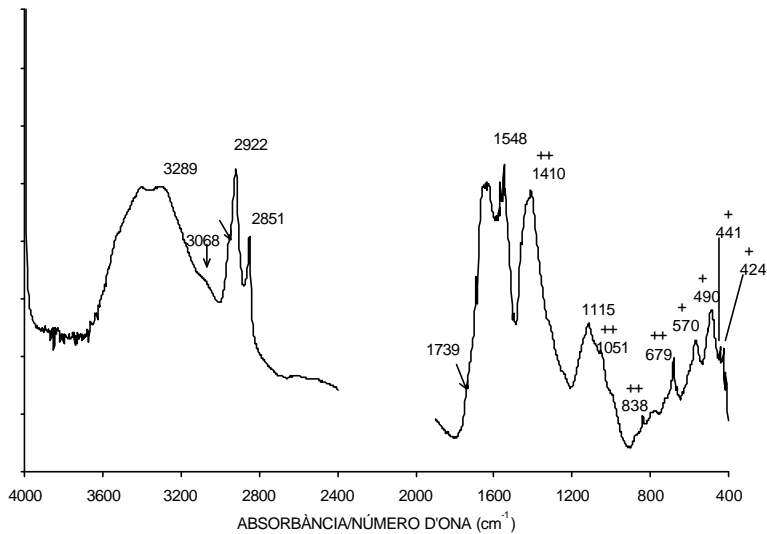


Espectre EDS d'una àrea 35000X 25kV 1nA de color verd. Barreja de pigments, verd Pb i Sn, verd Cu i Cl, blanc Pb i també s'hi caracteritza P associat a l'aglutinant.

## FTIR



Espectre IR (microespectroscòpia FTIR, 125 scans, resolució 4  $\text{cm}^{-1}$ ). Capa de color verd superficial. Es determina guix, carbonat de plom i aglutinant proteic associat a rovell d'ou. En gris rovell d'ou amb dos anys d'envelliment.



Espectre FTIR (cel·la de diamant, condensador de feix X<sup>4</sup>, 125 scans, resolució 4cm<sup>-1</sup>).  
Espectre de la capa cromàtica de color verd, capa 2. Indicat amb un asterisc 2PbO·SnO<sub>2</sub>, amb dos asteriscs el blanc de plom. Les bandes a 3289, 3080, (2954), 2922, 2851, (1740), ~1650, 1548 cm<sup>-1</sup> es relacionen amb el medi aglutinant associat a rovell d'ou.

capes	gruix	color	composició elemental	fases inorgàniques associades
capa 0	<1µm		Ca, S	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O oxalat de calci
capa1	<i>n.d.</i>	negre	Ca, S, K (P, Cl)	C
capa2	<i>n.d.</i>	verd	Pb, Sn Cu (Cl) Pb (P, K, Cl)	2PbO·SnO <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> Cl(OH) <sub>3</sub> PbCO <sub>3</sub> /2PbCO <sub>3</sub> ·Pb(OH) <sub>2</sub>
capa3	<i>n.d.</i>	blanc	Pb	PbCO <sub>3</sub> /2PbCO <sub>3</sub> ·Pb(OH) <sub>2</sub>
capa 4 preparació		blanc	Ca, S	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O

fases	pigment negre: C amorf pigment verd: Cu(Cl) fases Cu <sub>2</sub> Cl(OH) <sub>3</sub> i altres fases no determinades pigment groc: 2PbO·SnO <sub>2</sub> pigment blanc: PbCO <sub>3</sub> /2PbCO <sub>3</sub> ·Pb(OH) <sub>2</sub> cerussita /hidrocerussita substrat de preparació: CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> Oguix
aglutinant	capes cromàtiques: proteic (rovell d'ou o ou) substrat de preparació: proteic (cola animal)

### observacions:

Fragment verd amb una veladura o pinzellada superficial negra extret de la representació de la vestimenta d'un apòstol de la taula de *l'Ascensió de Jesús*. L'aplicació del negre superficial correspon al traç de les ombres del teixit verd.

A la superfície, per sobre de les capes cromàtiques, es troben algunes partícules disperses i soltes de Ca, S associat a guix, i de Ca associat a oxalat de calci.

A les àrees cromàtiques negres de la capa 1 s'identifica Ca, S, K i en menys proporció P i Cl. La relació de Ca i S és variable, hi ha punts on pràcticament només apareix Ca, mentre en altres punts s'han determinat partícules de Ca i S amb una relació associable a guix. El K que es determina a les àrees

---

negres es relaciona amb el pigment negre i, si bé amb les tècniques utilitzades no s'ha determinat la composició, tot apunta a negre de carbó d'origen vegetal ( el K es sobreposa amb les línies de l'estany i per tant fa més difícil determinar la seva relació no obstant i això s'han determinat partícules o àrees en què no hi ha presència de pigment groc i ha permès determinar d'una manera clara el K).

La capa 2 el color verd és una mescla heterogènia, pigment verd de Cu (Cl), pigment groc de plom i estany (tipus I)  $2\text{PbO}\cdot\text{SnO}_2$  i blanc de plom.

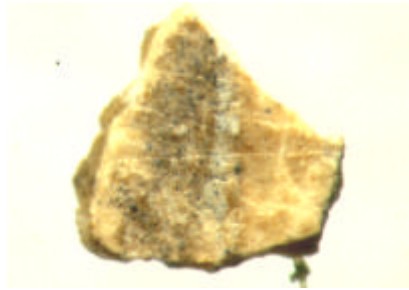
Els petits percentatges de P, Cl i K (Ca) de la capa 1 i 2 s'associen al medi aglutinant. Les bandes d'infraroig determinades a 3289, 3080,(2955), 2922, 2851, 1739 i  $\sim 1548\text{ cm}^{-1}$  indiquen la presència simultània de lípids i components proteics en el medi aglutinant. La presència de lípids i proteïnes apunta que pot tractar-se de rovell d'ou (o d'ou) hipòtesi que es veu reforçada per la determinació de P.

El fet que entre la capa de preparació i les capes cromàtiques verdes es trobin restes de pigment vermell HgS suggereix que el pintor va fer un canvi de color i originàriament hauria proposat el color vermell o carmí (reservat ara al personatge de la dreta).

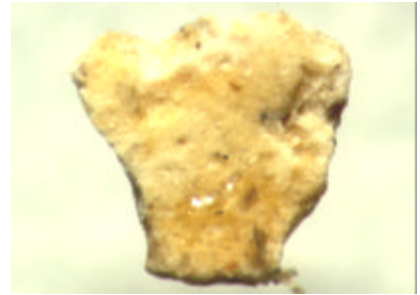
La capa de preparació correspon a guix aglutinat amb un petit percentatge de medi proteic associat a cola animal<sup>I</sup>.

---

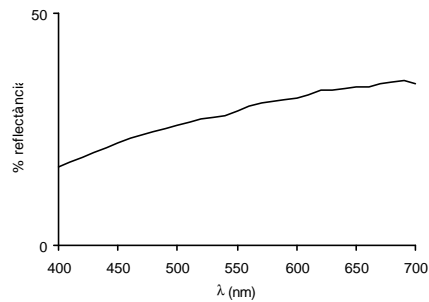
<sup>I</sup> Confirmat per cromatografia líquida d'alta resolució HPLC. Mostra de aprox. 0.0025 g.

**MOSTRA H2**

Superfície.

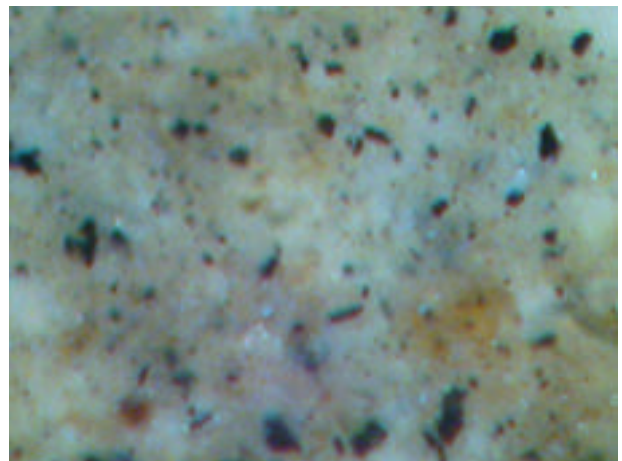
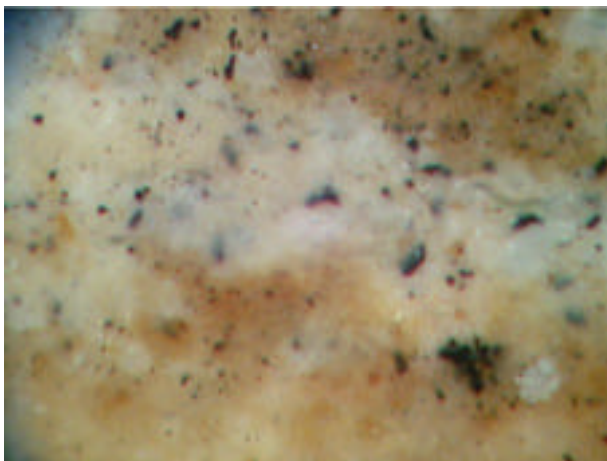


Revers.



..... capa 0  
 \_\_\_\_\_ capa 1 gris  
 \_\_\_\_\_ capa 2 blanc  
 \_\_\_\_\_ capa 3  
 preparació

Descripció de l'estructura de capes.

**microscòpia òptica**

*Cara superficial on s'observa una dispersió de partícules negres i una patina marronosa.*

capes	gruix	color	composició elemental	fases inorgàniques associades
capa0	<1µm		Ca, S	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O oxalat de calci
capa1	~15µm	gris	Pb (K) (K, P)	PbCO <sub>3</sub> /2PbCO <sub>3</sub> ·Pb(OH) <sub>2</sub> C amorf
capa2	~100µm	blanc	Pb (P)	PbCO <sub>3</sub> /2PbCO <sub>3</sub> ·Pb(OH) <sub>2</sub>
capa3 preparació		blanc		CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O

fases	pigment blanc PbCO <sub>3</sub> /2PbCO <sub>3</sub> ·Pb(OH) <sub>2</sub> cerussita/hidrocerussita pigment negre: C amorf, negre de carbó (elements associats K)
aglutinant	aglutinant capes cromàtiques: proteic (rovell d'ou o ou) aglutinant capa de preparació: proteic

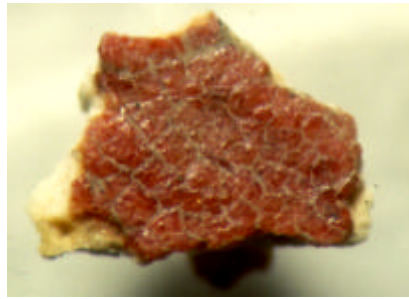
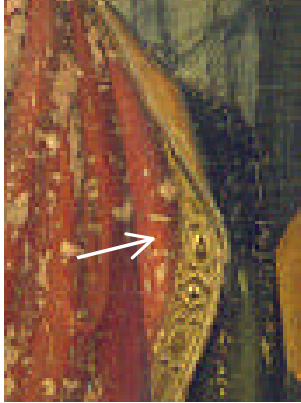


**observacions:**

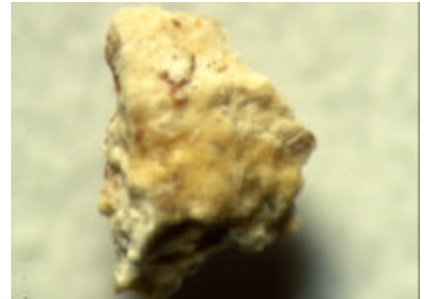
La mostra està extreta del vel blanc de Maria de la taula de *l'Ascensió de Jesús*.

S'observa brutícia superficial, deposicions, i una pàtina marronosa (vernís o aglutinant envellit?) on es determina bàsicament guix i oxalat de calci. Hi ha una capa superficial (capa 1) de pigment blanc de plom amb una dispersió de partícules negres, de poc gruix. A les partícules de color negre s'hi determina un major percentatge de K cosa que suggereix un origen vegetal pel negre de carbó. La mescla de pigment blanc i negre ha estat utilitzada per les ombres que es dibuixen al vel. Hi ha una segona capa de blanc de plom d'unes 100 µm.

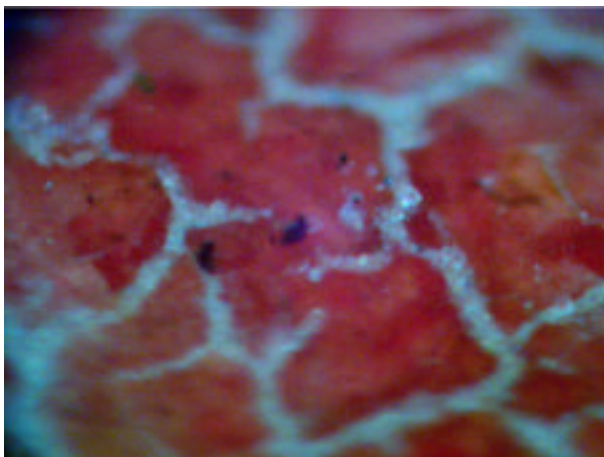
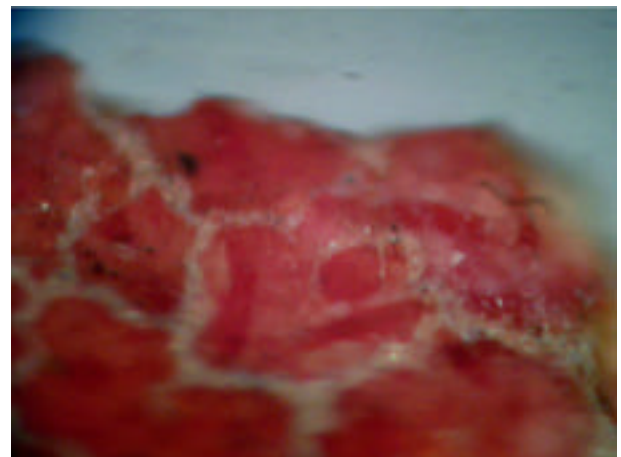
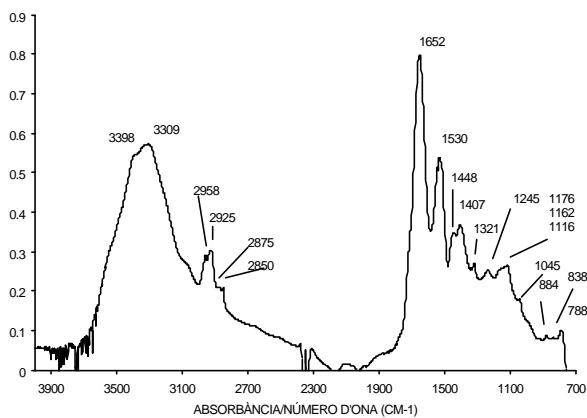
La preparació és de guix i un petit percentatge d'aglutinant proteic.

**MOSTRA H3**

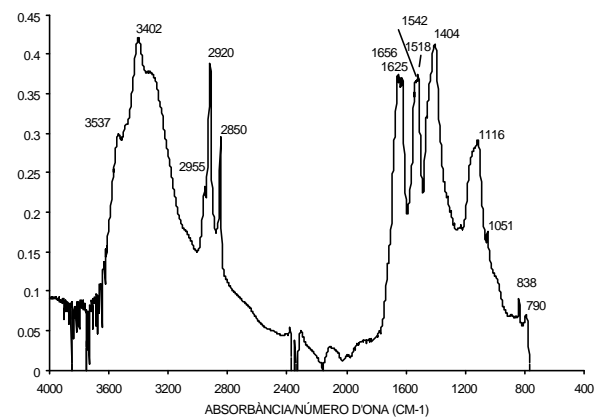
Superfície.



Revers.

**microscòpia òptica***Cara superficial. S'observa el clivellat.***FTIR**

Espectre FTIR (microespectroscòpia FTIR, 125 scans, resolució 8 cm<sup>-1</sup>). *Espectre del pigment laca, partícula carmí. Es determina un compost proteic.*



Espectre FTIR (microespectroscòpia FTIR, 125 scans, resolució 8 cm<sup>-1</sup>). *Espectre de la capa de pigment laca, es determina un aglutinant proteic associat a rovell d'ou.*

7. Resultats experimentals

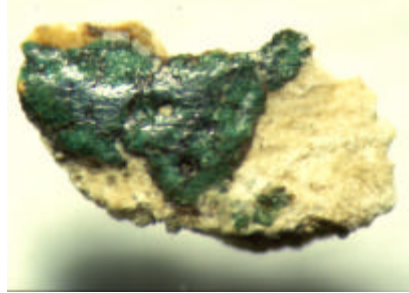
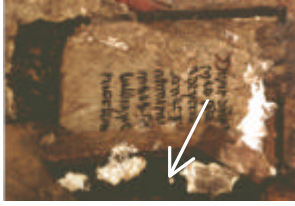
capes	gruix	color	composició elemental	fases inorgàniques associades
capa0	< 1µm		Ca Ca, S	CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O (CaCO <sub>3</sub> )
capa1	<i>n.d.</i>	vermell carmí	partícules (Ca, S, Cl, K, Al) (Pb) (P, Cl, K, Ca)	pigment laca PbCO <sub>3</sub> /2PbCO <sub>3</sub> ·Pb(OH) <sub>2</sub> --- oxalat de calci
capa2	<i>n.d.</i>	rosat clar	Pb (Hg, S)	PbCO <sub>3</sub> /2PbCO <sub>3</sub> ·Pb(OH) <sub>2</sub> HgS cinabri
capa3 preparació		blanca	Ca, S	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O

fases	pigment carmí: pigment laca (elements relacionats Al, Ca) pigment blanc: PbCO <sub>3</sub> /2PbCO <sub>3</sub> ·Pb(OH) <sub>2</sub> cerussita/hidrocerussita pigment vermell: HgS cinabri substrat de preparació: CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O guix
aglutinant	capa cromàtica carmí: proteic (rovell d'ou o ou) capa de preparació cromàtica rosada: no determinat substrat de preparació: proteic

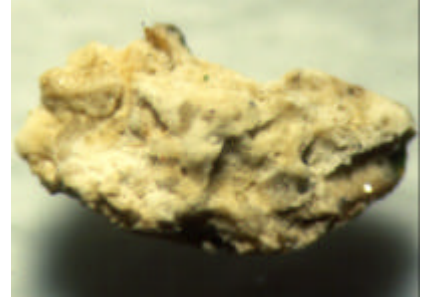
**observacions:**

Fragment vermell extret de la representació de la vestimenta d'un apòstol de la taula de *l'Ascensió de Jesús*.

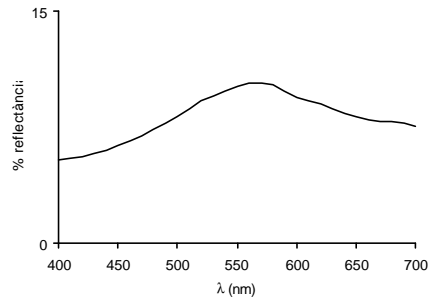
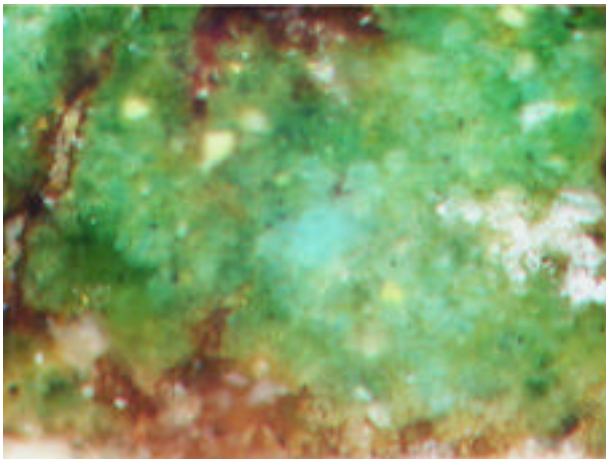
Vermell carmí clivellat. Aquesta mostra s'ha estudiat paral·lelament amb la mostra H16 de iguals característiques (vegeu fitxa mostra H16). A la capa més superficial, capa 0, apareix Ca i S associat a guix, oxalat de calci (weddelita) i una baixa proporció de calcita, determinat tant per difracció de raigs X com per FTIR.

**MOSTRA H4**

Superfície.



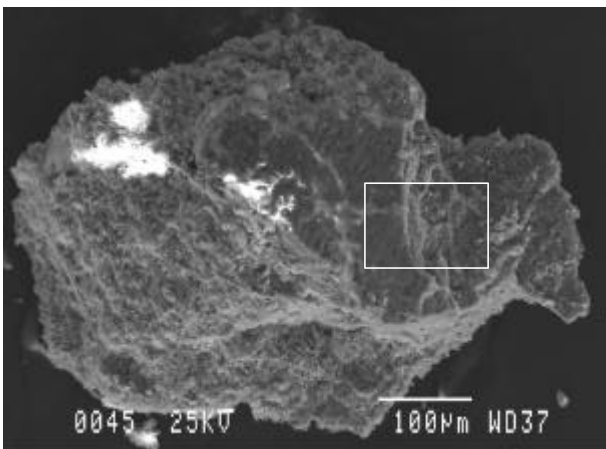
Revers.

**microscòpia òptica**

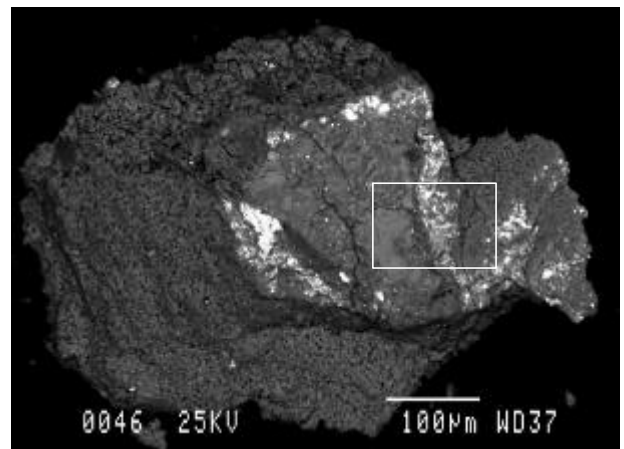
verd capa 1 \_\_\_\_\_  
 verd clar capa 2 \_\_\_\_\_  
 preparació capa 3 \_\_\_\_\_

Descripció de l'estructura de capes.

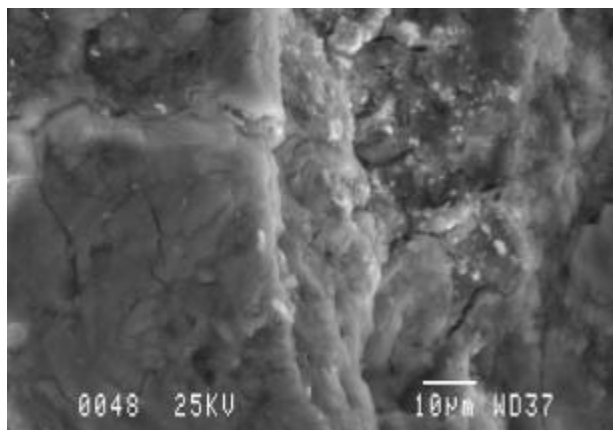
*La imatge de l'esquerra correspon a la cara superficial. S'observa el pigment verd i les àrees de color terrós medi orgànic envellit.*

**microscòpia electrònica de rastreig**

a) Imatge d'electrons secundaris. Fragment on s'observa l'estratigrafia, a un primer pla tenim la capa més superficial.

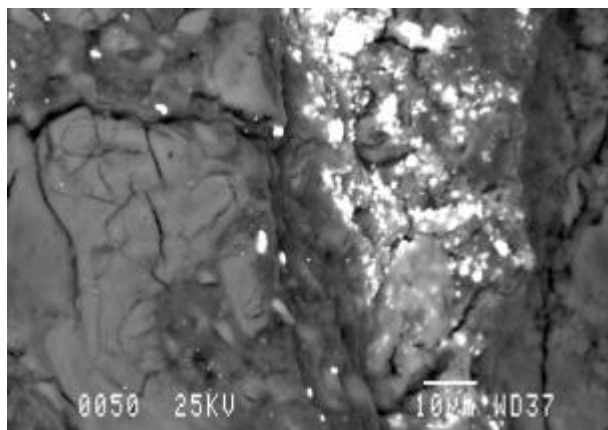


b) Imatge d'electrons retrodispersats. La capa més superficial presenta una composició Cu (Cl), (Pb), mentre que la segona capa cromàtica, més contrastada a la imatge, correspon a una barreja de pigment verd Cu (Cl) i groc Pb, Sn. La preparació s'ha determinat Ca i S.



Detall de la imatge anterior, s'observa l'estructura de capes cromàtiques.

a) Imatge d'electrons secundaris.



b) Imatge d'electrons retrodispersats. La capa més superficial molt homogènia presenta una composició Cu (Cl), (Pb), mentre que la segona capa cromàtica heterogènia, més contrastada a la imatge, correspon a una barreja de pigment verd Cu (Cl) i groc Pb, Sn.

capes	guix	color	composició elemental	fases inorgàniques associades
capa1	<i>n.d.</i>	verd	Cu, Cl  (P, K, Ca)	$\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ i altres fases no determinades
capa2	<i>n.d.</i>	verd clar	Pb, Sn Pb Cu, Cl  (P, K, Ca)	$2\text{PbO}\cdot\text{SnO}_2(?)$ $\text{PbCO}_3/2\text{PbCO}_3\cdot\text{Pb}(\text{OH})_2$ $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ i altres fases no determinades
capa3 preparació		blanc	Ca, S	$\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

fases	pigment verd: $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ i altres fases no determinades pigment groc: $2\text{PbO}\cdot\text{SnO}_2$ groc de plom i estany (?) pigment blanc: $\text{PbCO}_3/2\text{PbCO}_3\cdot\text{Pb}(\text{OH})_2$ cerussita /hidrocerussita substrat de preparació: $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ guix
aglutinant	aglutinant capes cromàtiques: proteic (rovell d'ou o ou) aglutinant substrat de preparació: proteic

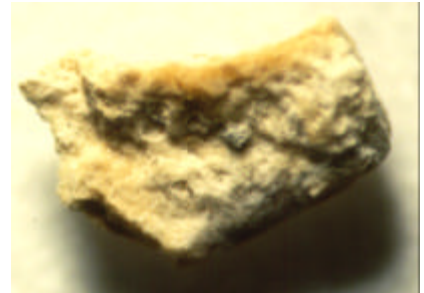
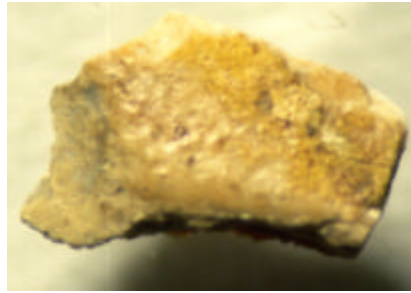
### observacions:

La mostra està extreta de la taula de la *Dormició de la Verge*, en concret d'una àrea de color verd del llibre que sosté un dels apòstols assegut i representat en primer pla. La mostra està extreta d'una àrea en què s'havien iniciat proves de neteja per part dels restauradors.

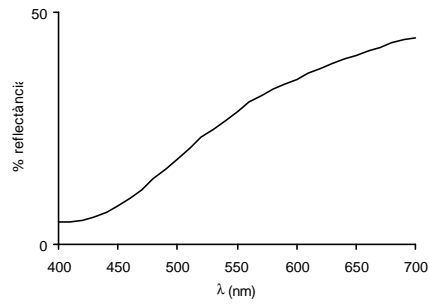
Així en aquests cas s'observa un verd net, a diferència de les altres mostres estudiades de color verd, no s'ha determinat la capa superficial de guix, oxalat de calci i Al, Si, Fe,... que apareix enfosquida. S'observa un clivellat amb fractures profundes fins a la capa de preparació, semblant a les altres mostres de color verd.

La primera capa cromàtica està constituïda d'un pigment Cu, Cl associat a  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$  i altres fases no identificades, mentre que la segona apareix el mateix pigment verd, però amb una gran proporció de pigment groc de Pb i Sn. En aquesta mostra no s'ha determinat l'estructura del pigment groc per difracció de raig X pel fet de trobar-se en una capa massa interna. No obstant això, la relació Sn/Pb és semblant a la relació que correspon al groc de plom i estany de tipus I ben caracteritzat en altres mostres del mateix retaule. A totes les capes cromàtiques s'ha determinat oxalat de calci (banda IR intensa a  $1320\text{-}1318\text{ cm}^{-1}$ ), amb una proporció important a les zones de tons terrosos (clivelles). Les bandes IR a  $2954, 2924, 2851, \sim 1540\text{ cm}^{-1}$  i la determinació de P es poden relacionar, molt probablement a rovell d'ou (o ou). La capa de preparació és de guix aglutinat amb poc medi orgànic proteic.

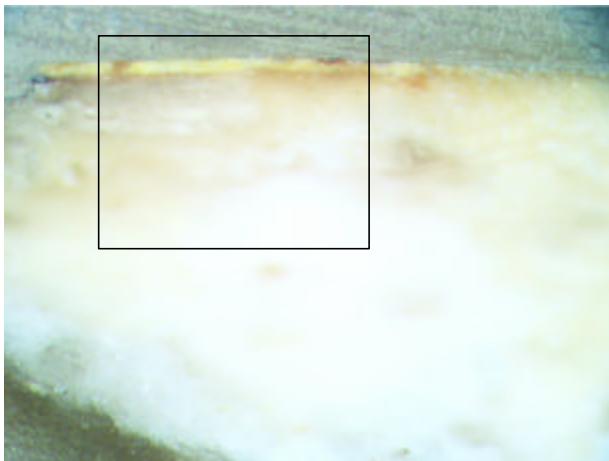
**MOSTRA H5**



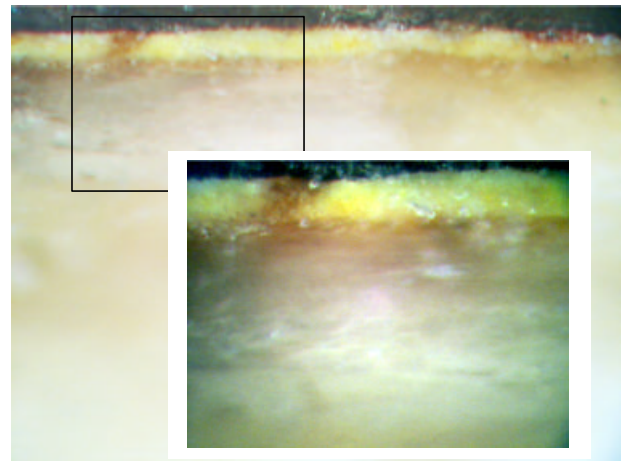
Superfície. Només queden restes de pigment de la capa cromàtica. Revers



**microscòpia òptica**

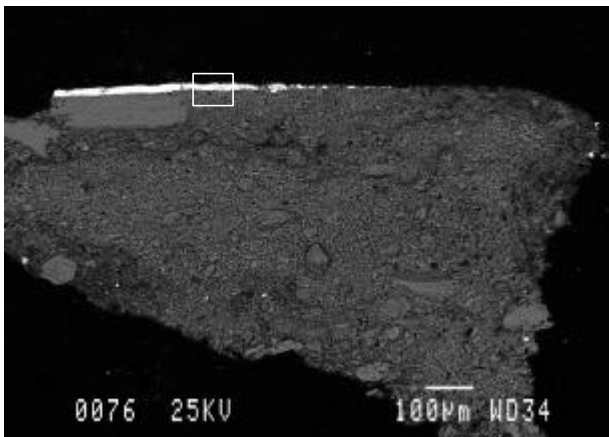


Secció transversal.

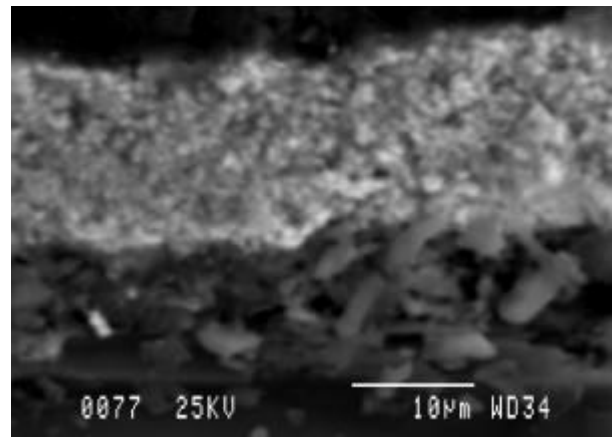


Secció transversal. S'observa una fina capa superficial de color vermellós en aquesta imatge

**microscòpia electrònica de rastreig**

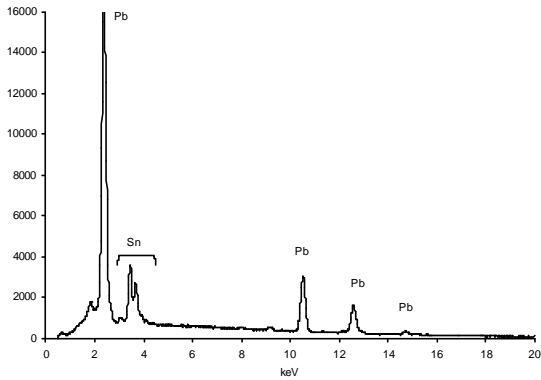


Imatge d'electrons retrodispersats. Secció transversal.



Imatge d'electrons secundaris. Detall de la secció, es diferencia la capa cromàtica de la preparació. La capa cromàtica presenta una composició de Pb i Sn.

## 7. Resultats experimentals



Espectre EDS de la capa cromàtica. Condicions d'adquisició 25 kV i 1nA. Es determina Pb i Sn.

capes	guix	color	composició elemental	fases inorgàniques associades
capa0	<1µm		Ca, S Ca	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O oxalat de calci
capa1	15 µm	groc	Pb, Sn	2PbO·SnO <sub>2</sub>
capa2 preparació	> 1mm	blanc	Ca, S	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O

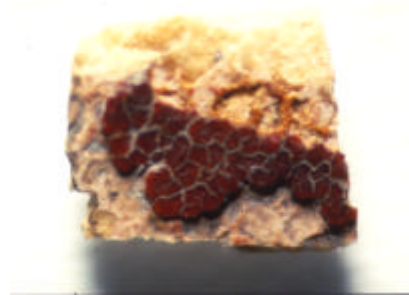
fases	pigment groc: 2PbO·SnO <sub>2</sub> substrat de preparació: CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O guix
aglutinant	aglutinant de la capa cromàtica: no determinat aglutinant del substrat de preparació: proteic

### observacions:

La mostra està extreta de la taula de la *Dormició de la Verge*, en concret d'una àrea de color groc del vestit d'un dels apòstols representat.

Observant la mostra en superfície es determinen els elements Ca i S associats a guix i a oxalat de calci, la secció transversal permet determinar Pb i Sn associat a un únic pigment groc de plom i estany 2PbO·SnO<sub>2</sub> (tipus I), ben determinat per difracció de raigs X tot i ser-hi en petita proporció. Per aquesta mostra no s'ha realitzat l'anàlisi FTIR de la capa cromàtica, donada la poca superfície i el poc guix que resta de capa cromàtica. La capa de preparació és constituïda de guix.

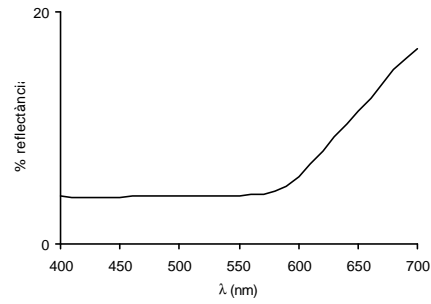
**MOSTRA H6**



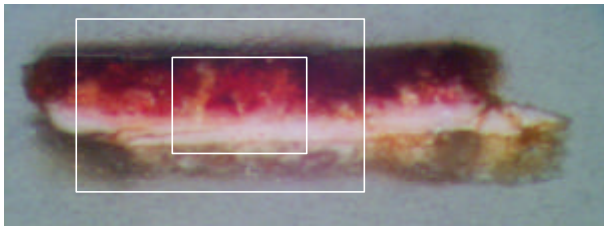
Superfície.



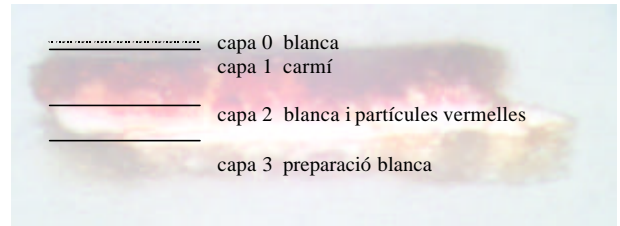
Revers.



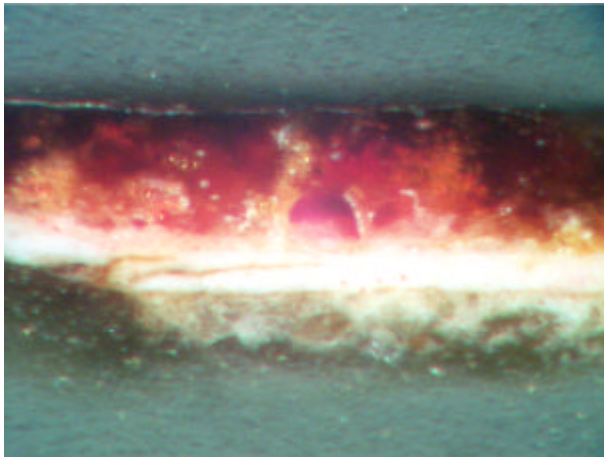
**microscòpia òptica**



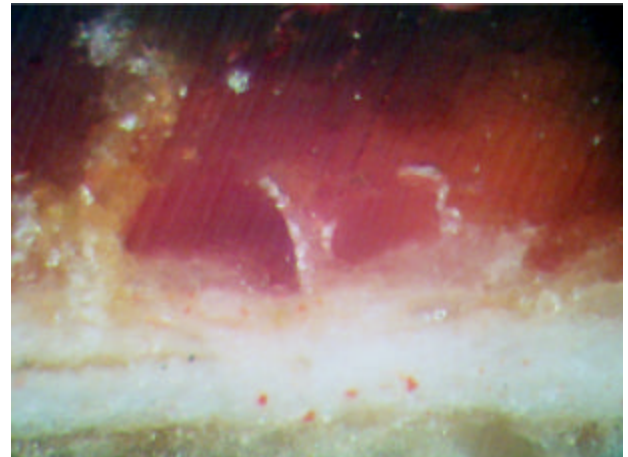
*Secció transversal.*



Descripció de l'estratigrafia.



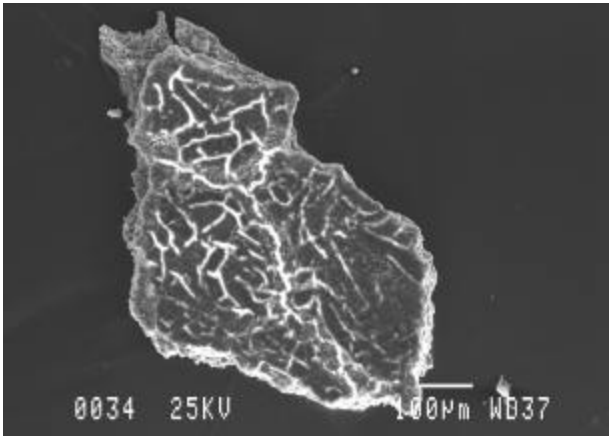
*Detall de la secció transversal.*



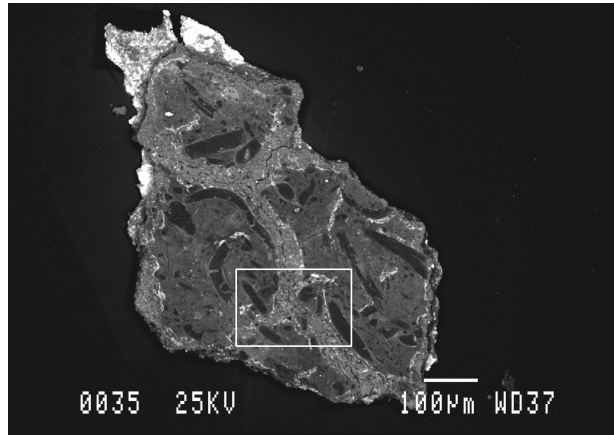
*Detall de la secció transversal. S'observa la difusió de la capa 2 cap a la capa 1 i a la capa 2, de color blanc, s'hi veuen partícules vermelles puntuals.*



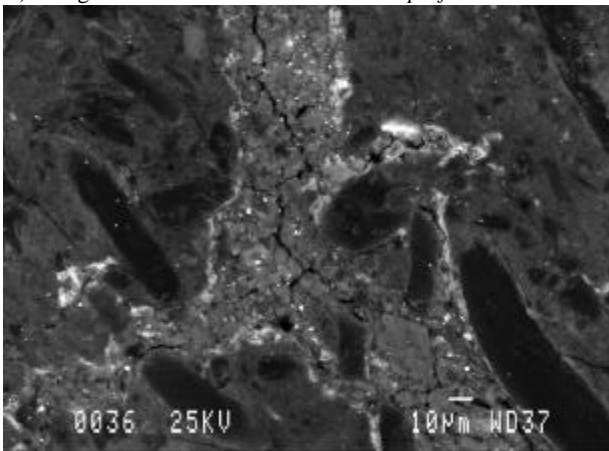
microscòpia electrònica de rastreig



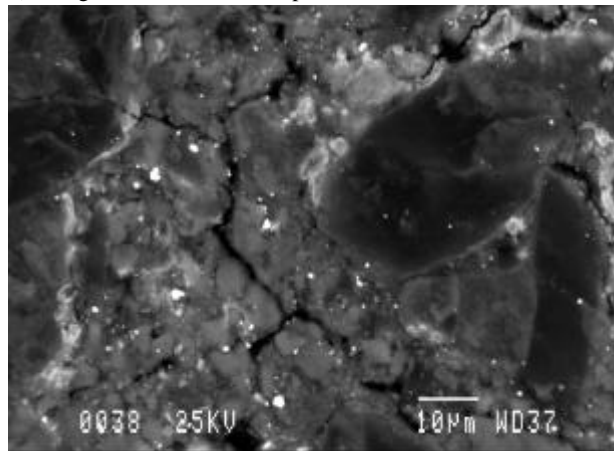
a) Imatge d'electrons secundaris. *Cara superficial.*



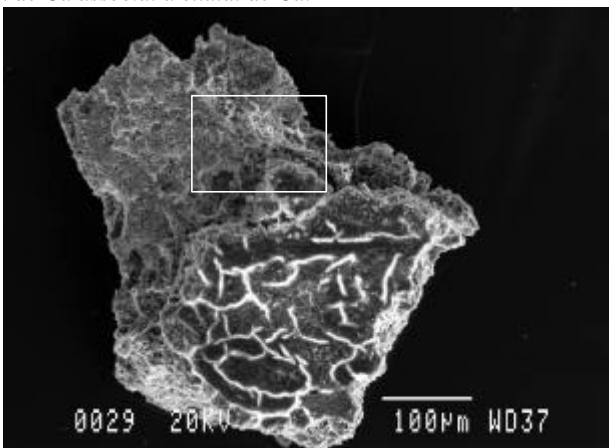
b) Imatge d'electrons retrodispersats.



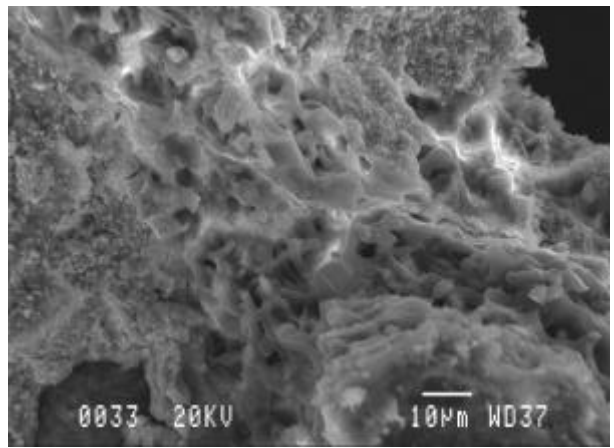
Imatge d'electrons retrodispersats. *Detall d'una clivella.* Les partícules més fosques corresponen a les partícules de color carmí (donen poca resposta a l'anàlisi, amb una composició Ca (P, Cl, K) i Pb (S?)). D'altra banda, a la capa més superficial es determinen partícules de Ca i S associat a sulfat i de Ca associat a oxalat de Ca.



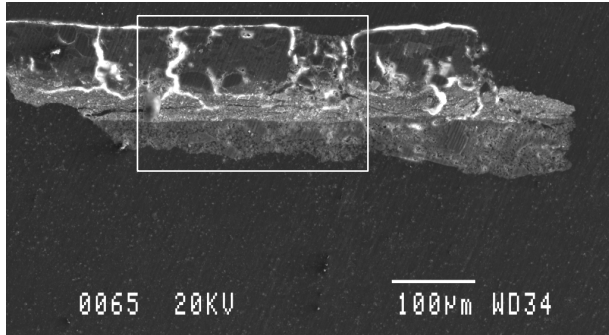
Imatge d'electrons retrodispersats. *Detall de la clivella de la imatge anterior.* A la zona interior es determina una composició Ca, S, Pb (P, Cl i K).



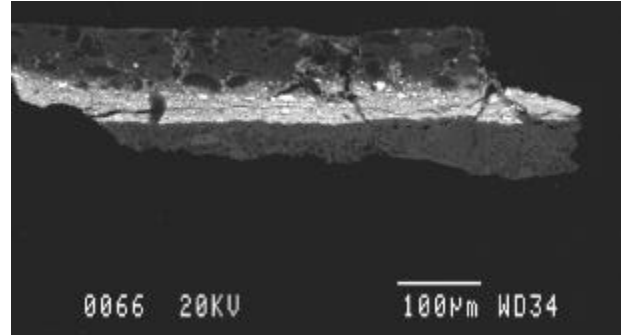
Imatge d'electrons secundaris. *Petit fragment que permet observar des de la cara més superficial fins a la preparació.*



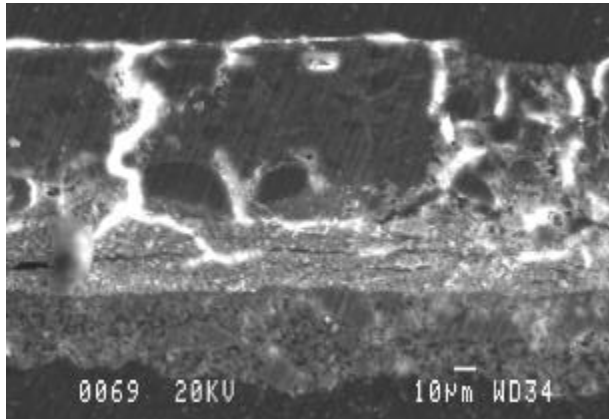
Imatge d'electrons secundaris. *Detall de la imatge anterior que permet observar la difusió del compost de plom. L'aspecte és molt porós i esponjat.*



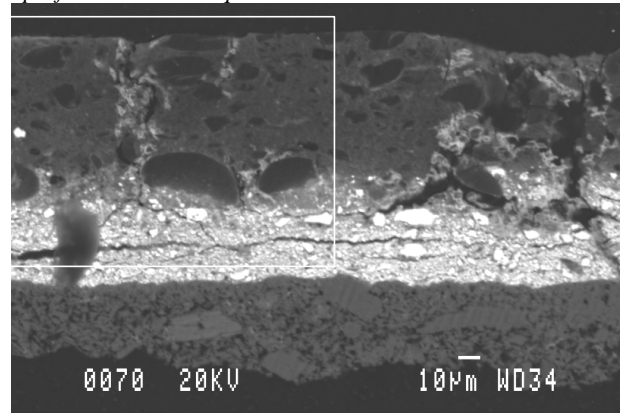
a) Imatge d'electrons secundaris. Secció transversal.



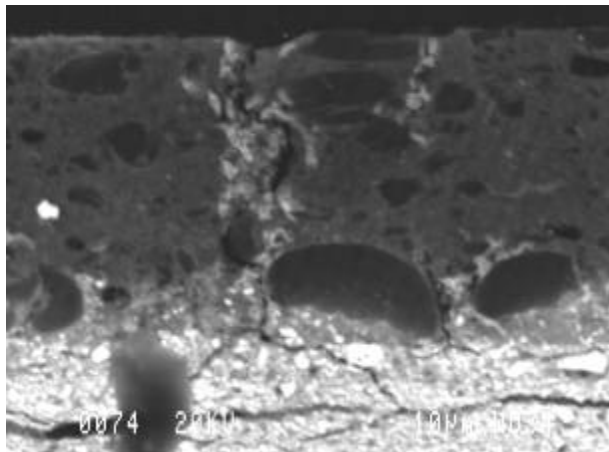
b) Imatge d'electrons retrodispersats. S'observa la distribució i profunditat de les esquerdes.



a) Imatge d'electrons secundaris. Les zones més brillants corresponen a fissures.

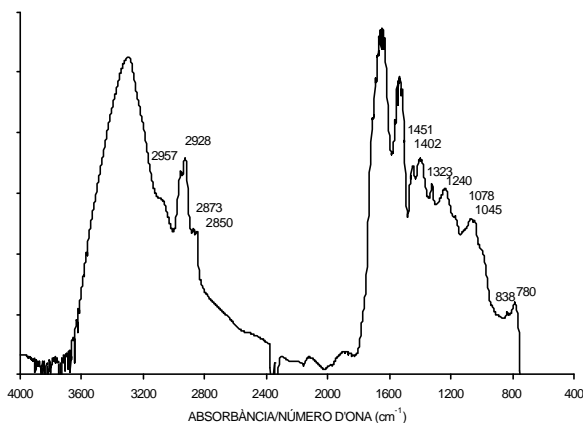


b) Imatge d'electrons retrodispersats. Les partícules de la primera capa (més fosques) donen poca resposta a l'anàlisi EDS, s'identifica Pb (S), Ca, P, K., Cl. A les fissures s'observa la difusió de cristalls de composició elemental Pb. A la segona capa s'identifica Pb i partícules puntuals de Hg i S.



Imatge d'electrons retrodispersats  
Difusió de cristalls de composició elemental Pb, també s'observa el clivellat de la capa inferior.

## FTIR



Espectre FTIR (microespectroscòpia FTIR, 125 scans, resolució  $4\text{ cm}^{-1}$ ). Espectre d'una partícula de color carmí. Es determina un compost proteic (clara d'ou?) associat al pigment laca i una petita proporció de cerussita/hidrocerussita. Les bandes a  $1323$  i  $780\text{ cm}^{-1}$  ( $\sim 1650\text{ cm}^{-1}$ ) s'associen a oxalat de calci.

capes	gruix	color	composició elemental	fases inorgàniques associades
capa0	<1µm	blanca	Ca, S	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O oxalat de calci
capa1	~80µm	carbí	Al(↓) (Pb (S), Ca, P, Cl, K)	---- CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O oxalat de calci PbCO <sub>3</sub> /2PbCO <sub>3</sub> ·Pb(OH) <sub>2</sub>
capa2	~30µm	rosat	Pb (Hg, S) (P)	PbCO <sub>3</sub> /2PbCO <sub>3</sub> ·Pb(OH) <sub>2</sub> HgS cinabri
capa3		blanca	Ca, S	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O

fases	pigment carmí: pigment laca (elements associats Al(↓); compostos associats CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O guix) pigment blanc: PbCO <sub>3</sub> /2PbCO <sub>3</sub> ·Pb(OH) <sub>2</sub> cerussita /hidrocerussita pigment vermell: HgS cinabri substrat de preparació: CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O guix
aglutinant	aglutinant de la capa cromàtiques: clara d'ou (?) associat al pigment laca i rovell d'ou (o ou) associat al pigment blanc de plom aglutinant del substrat de preparació: proteic

### Observacions:

La mostra està extreta de la taula de la *Dormició de la Verge*, en concret d'una àrea de color carmí del vestit d'un dels apòstols representat. En aquesta àrea hi ha moltes llacunes de la capa cromàtica de color carmí.

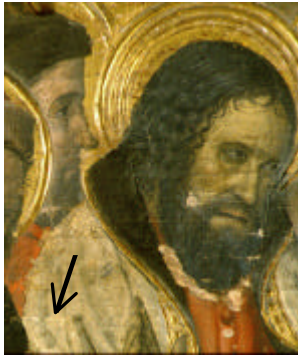
La capa 0 és una fina pel·lícula de partícules soltes de guix i oxalat de calci que per causa del seu poc gruix en superfície ofereix molta transparència. També s'ha determinat oxalat de calci (bandes IR a 1322,782 cm<sup>-1</sup>) a la capa cromàtica de color carmí (capa 1). Per difracció de raigs X s'ha caracteritzat la fase CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O weddelita.

El Ca i/o Ca i S de la capa 1 s'associa, en part, a la composició de la laca (vegeu laques carmí), relacionat amb el procés de producció de la laca. L'element Al, tot i que es determina en molt baixa proporció, es relaciona directament amb la composició del pigment laca. A les partícules carmí es caracteritza una substància proteica que presenta un espectre IR amb un perfil comparable a la clara d'ou. En el conjunt de la capa es determina Pb associat a blanc de plom i per infraroig un medi orgànic, amb la funció d'aglutinant, associat a ou o rovell d'ou, cosa que ho corrobora la determinació de P.

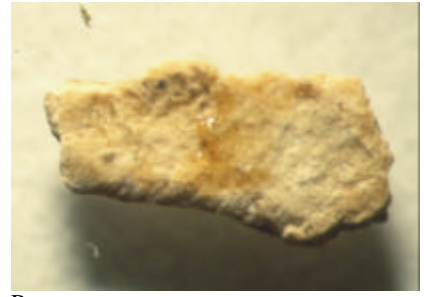
La capa 2, que actua de preparació cromàtica, té una composició de carbonat de plom i conté una petita distribució de partícules de cinabri HgS.

La capa 3 correspon a la capa de preparació de guix amb un petit percentatge d'aglutinant proteic.

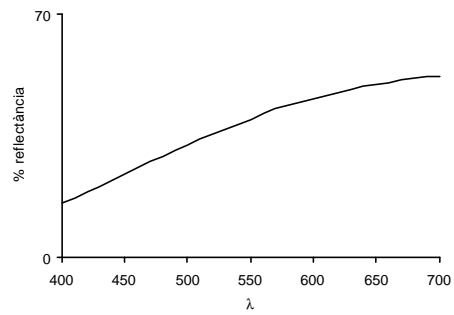
**MOSTRA H7**



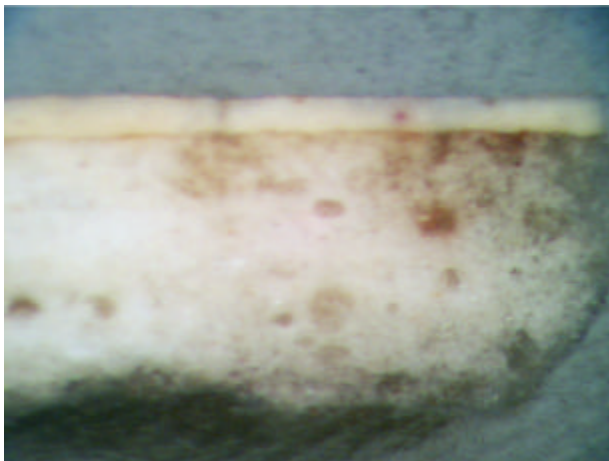
Superfície.



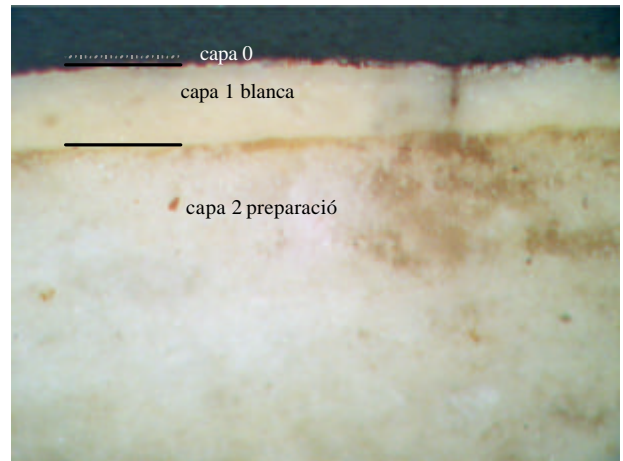
Revers.



**microscòpia òptica**

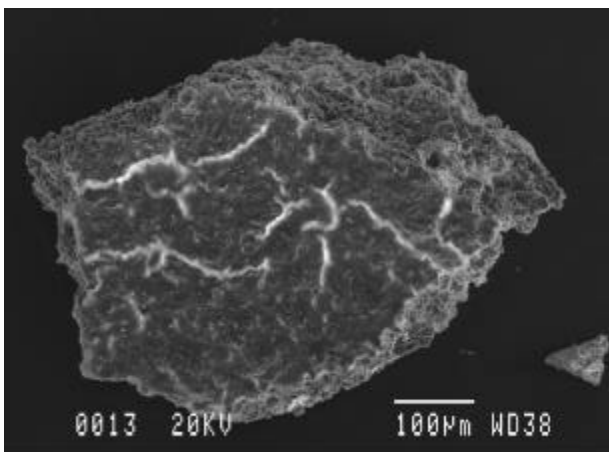


Secció transversal. Capa cromàtica de gruix molt regular.

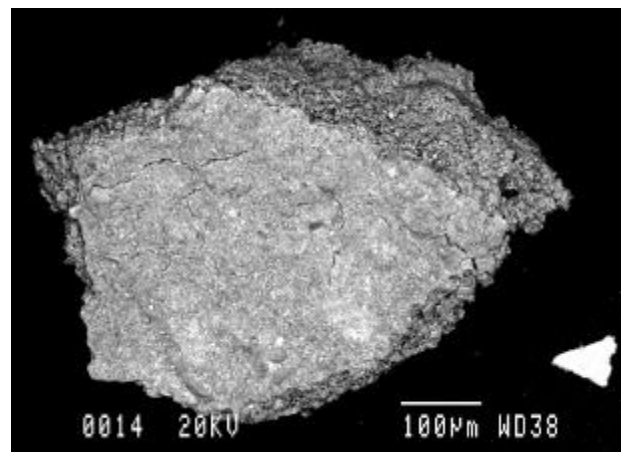


Descripció de l'estratigrafia.

**microscòpia electrònica de rastreig**

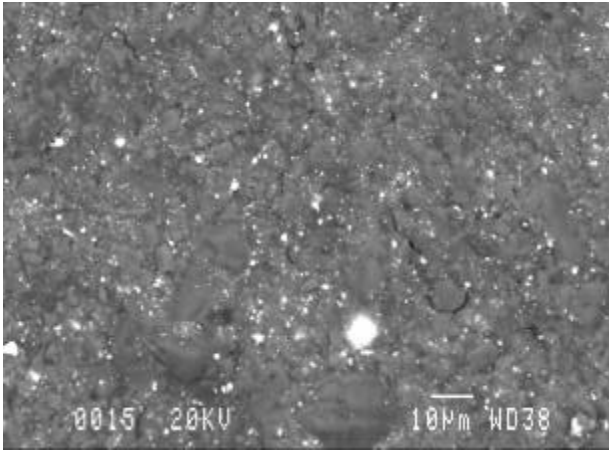


a) Imatge d'electrons secundaris. Cara superficial

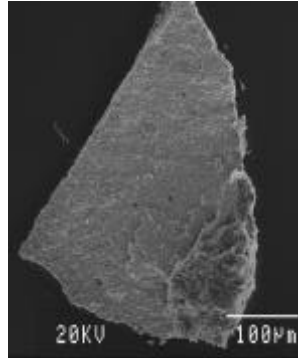


b) Imatge d'electrons retrodispersats.

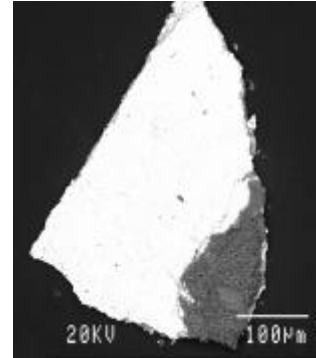
## 7. Resultats experimentals



Imatge d'electrons retrodispersats. A la superfície es determina Ca i S, associat a guix i oxalat de calci segons els espectres FTIR i difracció de raigs X.

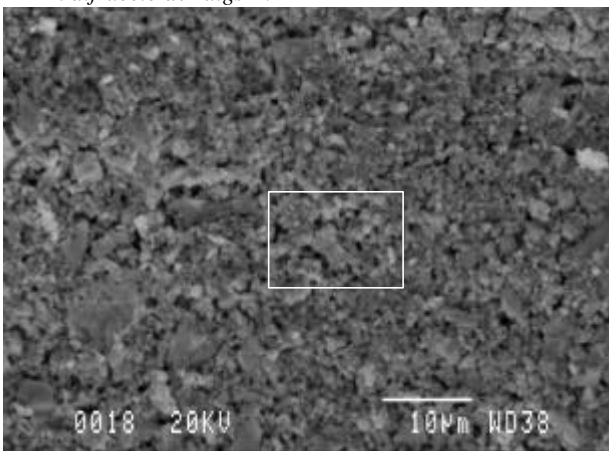


Imatge d'electrons secundaris.

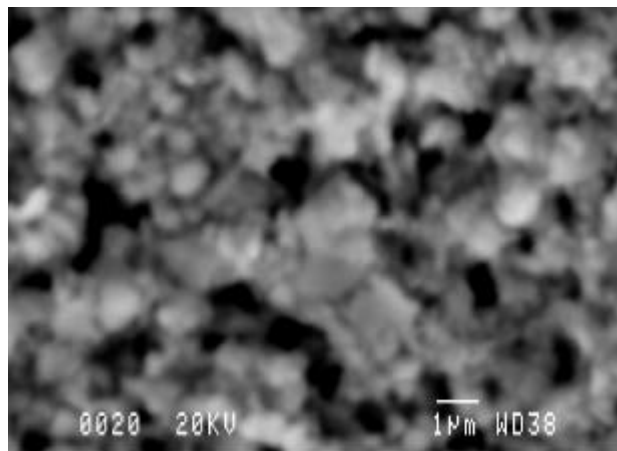


Imatge d'electrons retrodispersats.

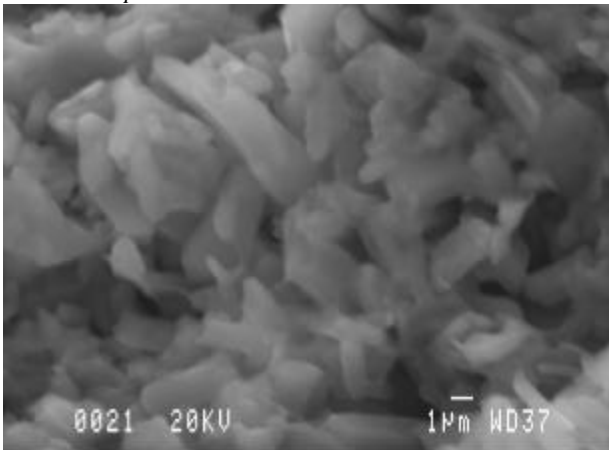
Fragment que s'ha separat de la capa de preparació i s'ha preparat del revers. A la part dreta queden restes de la capa de preparació de composició Ca i S. Capa cromàtica Pb.



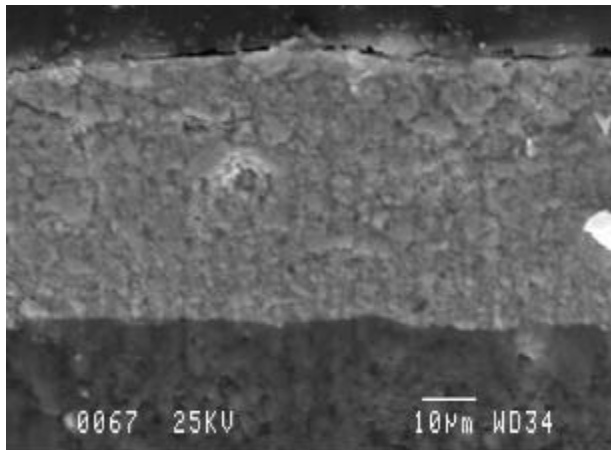
Imatge d'electrons secundaris. Revers on s'observa un detall de la capa de pigment. La imatge permet determinar la dimensió de partícula  $< 1\mu\text{m}$ .



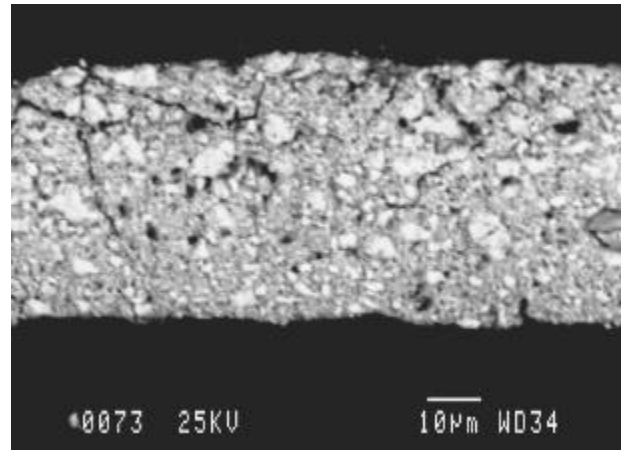
Imatge d'electrons secundaris. Detall de la imatge anterior.



Imatge d'electrons secundaris. Detall capa de preparació, partícules de  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  guix.

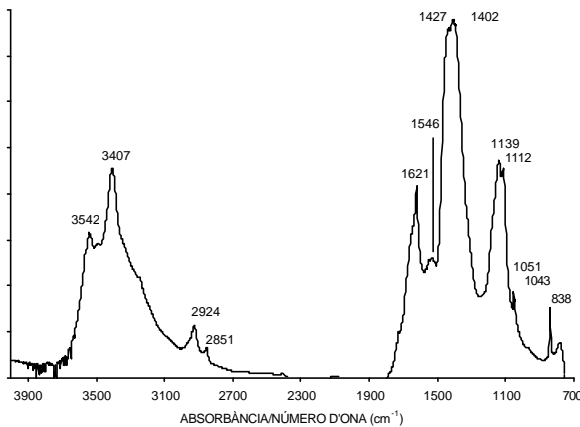


Imatge d'electrons secundaris. Secció transversal. La capa cromàtica es presenta molt homogènia i amb poques fisures.



Imatge d'electrons retrodispersats. Secció transversal. Composició de la capa cromàtica Pb, associat a carbonat de plom (cerussita i hidrocerussita).

### FTIR



Espectre FTIR (microespectroscòpia FTIR, 125 scans, resolució  $4 \text{ cm}^{-1}$ ). Espectre de la capa cromàtica (també capa superficial), es determina guix, cerussita i hidrocerussita, i una substància proteica (associat a rovell d'ou o ou).

capes	gruix	color	composició elemental	fases inorgàniques associades
capa0	<1μm		Ca Ca, S	oxalat de calci $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
capa1	~60μm	blanc	Pb (P)	$\text{PbCO}_3 / 2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$
capa2 preparació	>540μm	blanc	Ca, S	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

fases	pigment blanc: $\text{PbCO}_3 / 2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ cerussita i hidrocerussita substrat de preparació $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ guix
aglutinant	aglutinant de la capa cromàtica: proteic (rovell d'ou o ou) aglutinant del substrat de preparació: proteic

### observacions:

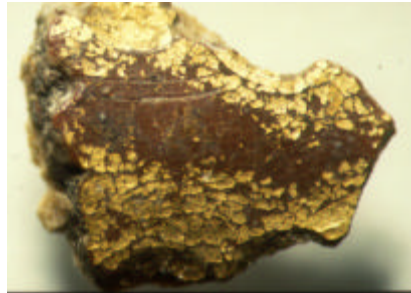
La mostra està extreta de la taula de la *Dormició de la Verge*, en concret d'una àrea de color blanc de la capa d'un dels apòstols representat.

En superfície es determina oxalat de calci i sulfat de calci, és una capa de molt poc gruix però contínua, de tal manera que cobreix totalment la capa 1 tal i com s'observa a les imatges de microscòpia electrònica.

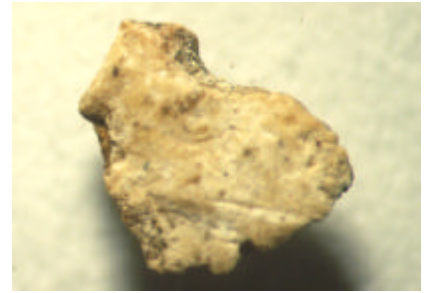
El carbonat de plom determinat presenta una dimensió de partícula  $<1\mu\text{m}$  la qual cosa suggereix que es tracta del compost sintètic.

La capa 2 correspon a la capa de preparació de guix amb un petit percentatge d'aglutinant proteic.

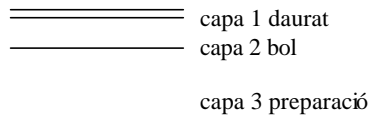
**MOSTRA H8**



Superfície.

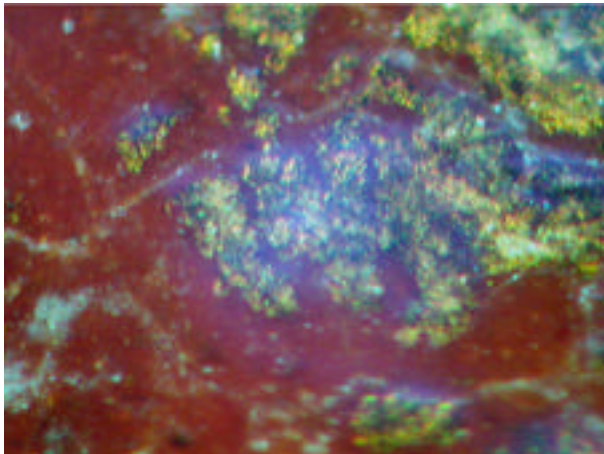


Revers.

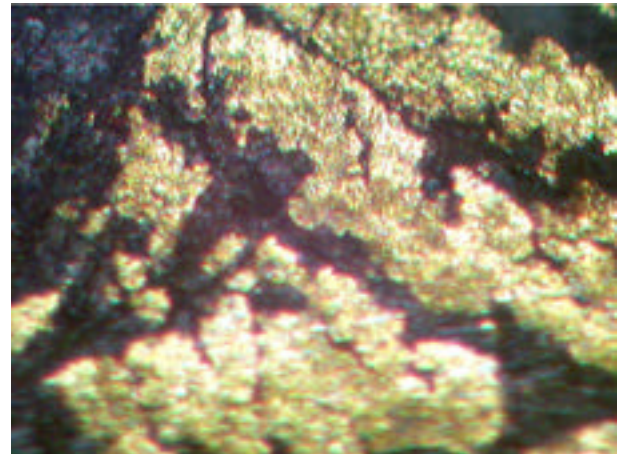


Descripció de l'estratigrafia

**microscòpia òptica**

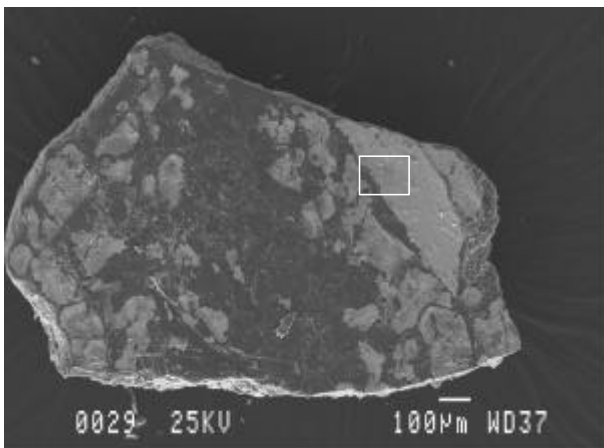


*Detall de la cara superficial.*

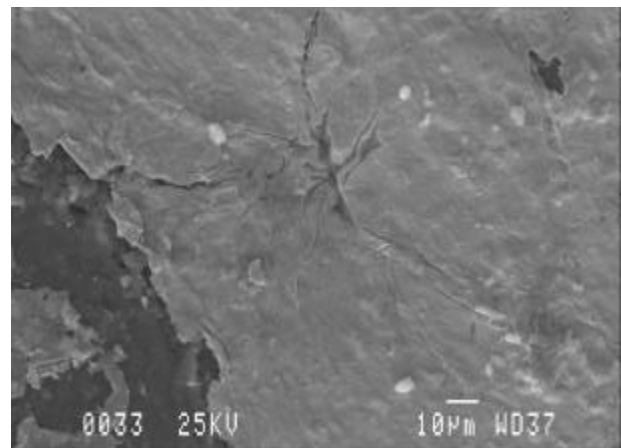


*Detall amb il·luminació camp clar.*

**microscòpia electrònica de rastreig**

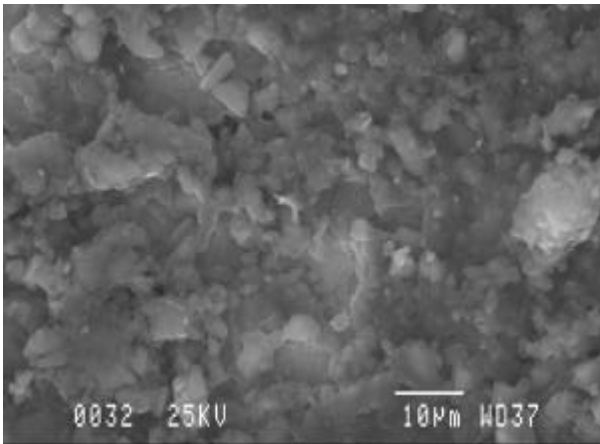


Imatge d'electrons secundaris.



Imatge d'electrons retrodispersats. S'observa les irregularitats de la làmina d'or i partícules deposades a la superfície de Ca i de Ca,S.





Imatge d'electrons secundaris. Preparació cromàtica, bol, amb composició Al, Si, Cl, K, Ti, Fe i Ca, S,

capes	guix	color	composició elemental	fases inorgàniques associades
capa0	<1μm		Ca, S Ca	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O oxalat de calci
capa1	<i>n.d.</i>	daurat	Au (Cu↓↓)	Aliatge Au/Cu
capa2	<i>n.d.</i>	vermell	Al, Si, K, Ti, Fe	argiles, feldspats i òxids de ferro
capa3		blanc	Ca, S	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O

fases	daurat: Au (Cu↓↓), aliatge Au/Cu bol: Al, Si, K, Ti, Fe argiles, feldspats i òxids de ferro substrat de preparació: CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O guix
aglutinant	de la preparació cromàtica: proteic del substrat de preparació: proteic

#### observacions:

La mostra està extreta de la taula de l'*Ascensió de Jesús*, en concret d'una àrea daurada en relleu.

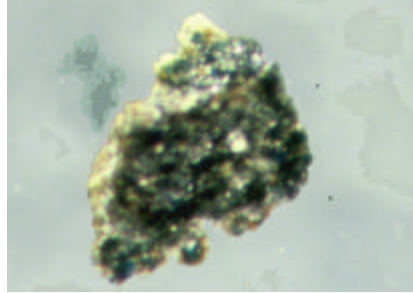
Es determinen dipòsits superficials de guix i d'oxalat de calci tant sobre la làmina d'or com sobre la preparació cromàtica.

S'ha determinat or fi, Au amb molt baixa proporció de Cu. Per difracció de raigs X s'ha obtingut un difractograma per l'or que presenta una intensitat dels pics invertida respecte el patró de difracció.

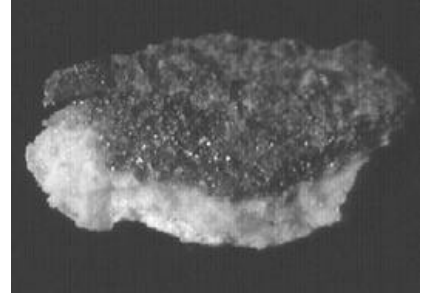
La capa de preparació cromàtica és de color vermell-terros (bol) amb la composició característica dels pigments terra emprats per aquesta funció, on s'ha determinat argila, feldspats i òxids de ferro. En aquesta capa s'hi determina una baixa proporció d'aglutinant proteic.

A la capa de preparació s'ha determinat guix i un aglutinant de naturalesa proteica.

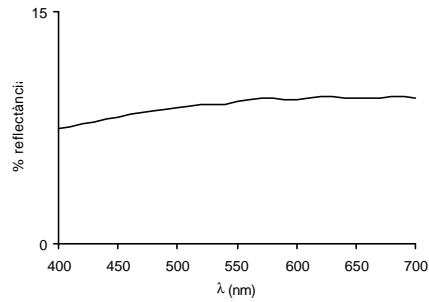
**MOSTRA H9**



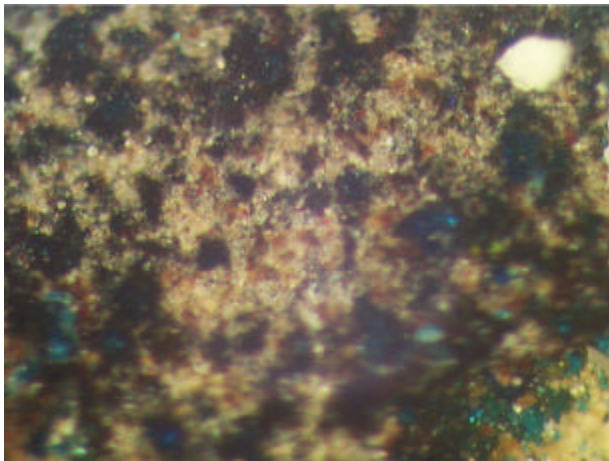
Superfície. S'observa de color negre (blau fosc).



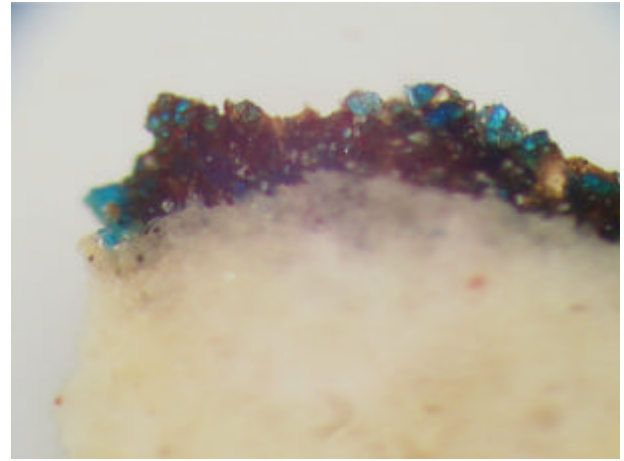
Imatge en B/N s'observa l'estructura de capes.



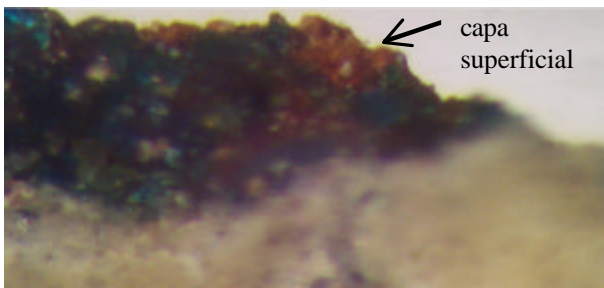
**microscòpia òptica**



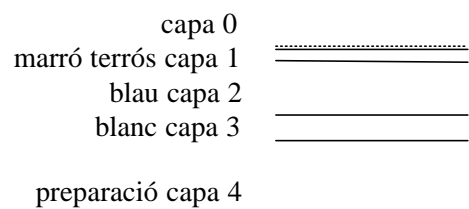
*Cara superficial. S'observen deposicions.*



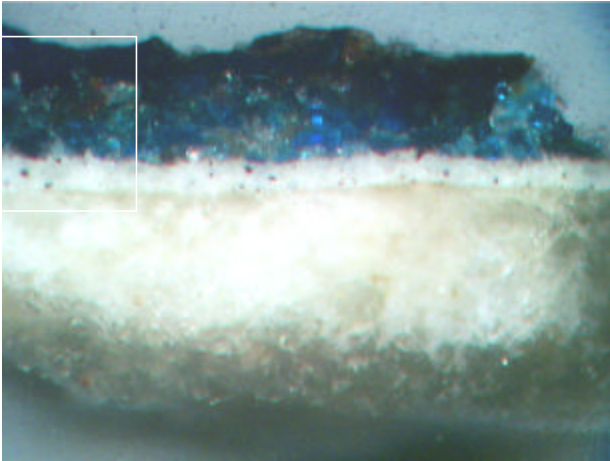
*Revers. S'observa la preparació, la capa de pigment (es distingeixen partícules blaves) i la capa superficial d'un to terrós.*



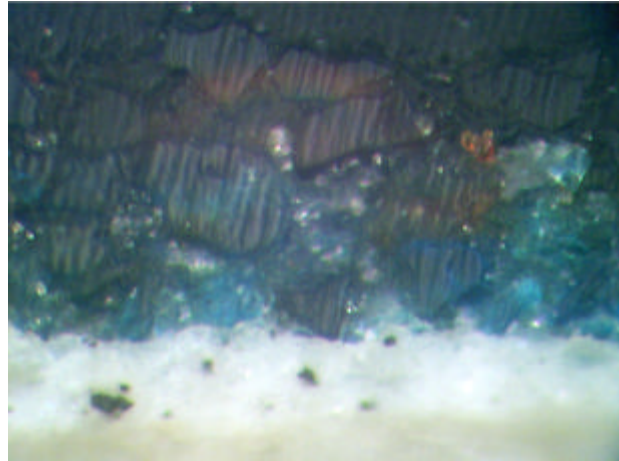
*Revers. S'observa a primer pla la preparació, seguit de la capa de pigment (es distingeixen partícules blaves) i en darrer pla la capa superficial d'un to terrós.*



Descripció de l'estructura de capes.

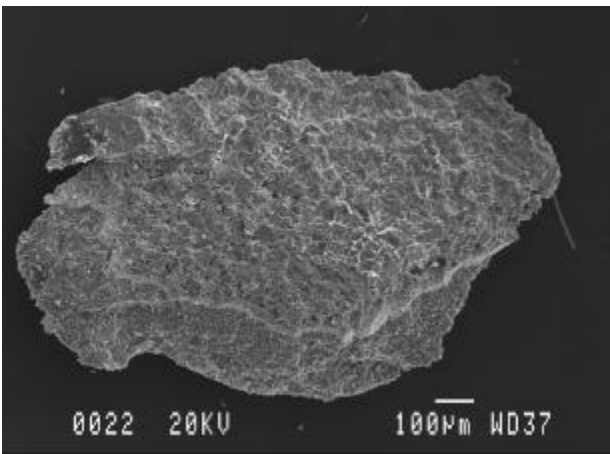


Secció transversal.

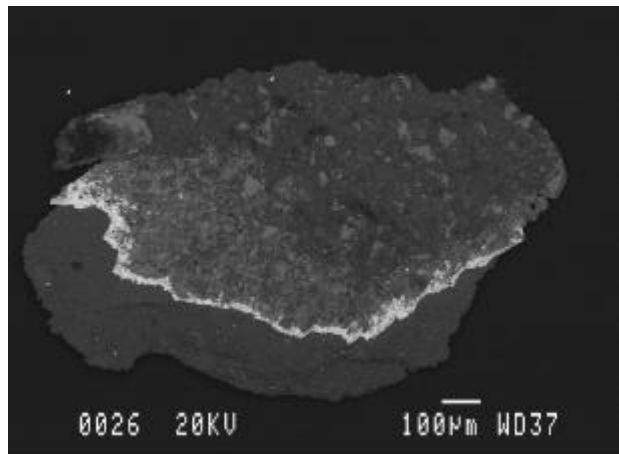


Detall de la secció transversal. S'observen les capes cromàtiques blava i blanca (amb partícules negres)

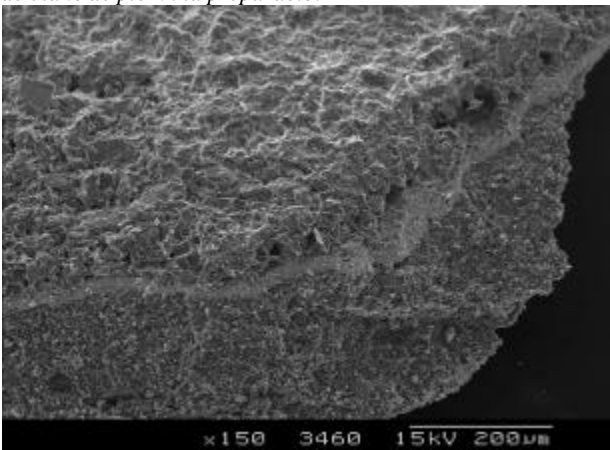
**microscòpia electrònica de rastreig**



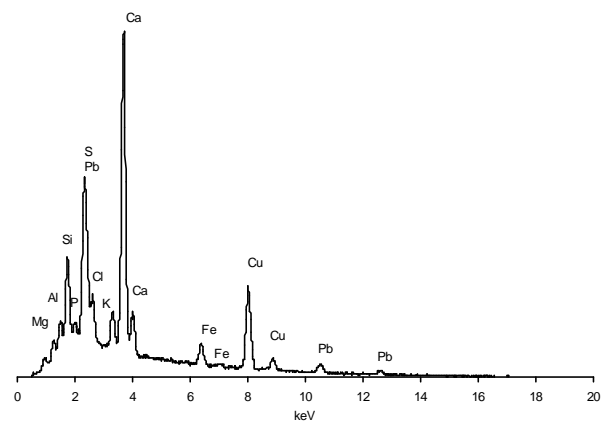
a) Imatge d'electrons secundaris. S'observa tota l'estratigrafia. La pel·lícula superficial, la capa d'atzurita, la de blanc de plom i la preparació.



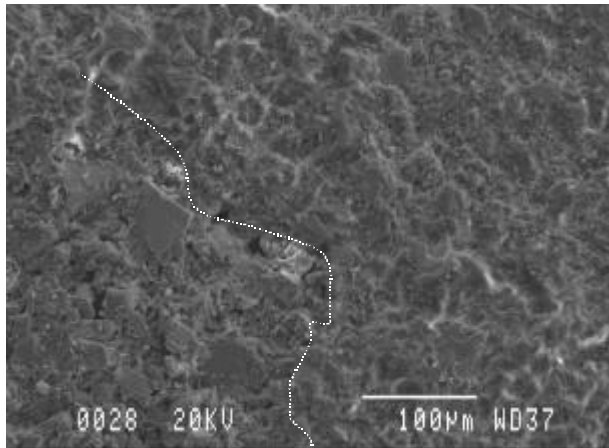
b) Imatge d'electrons retrodispersats. S'observa diferències de composició en els diferents estrats.



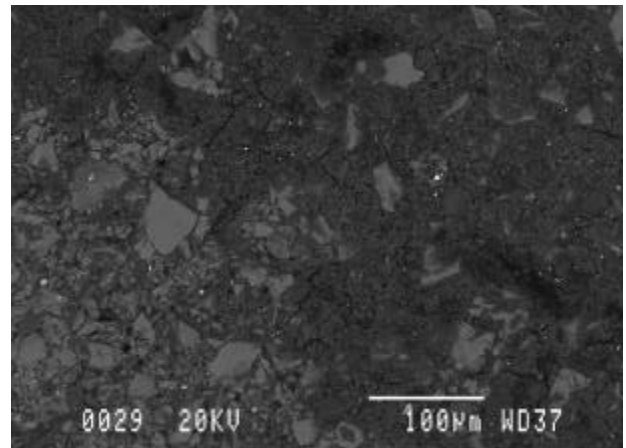
Imatge d'electrons secundaris. Detall on s'observa tota l'estratigrafia. La pel·lícula superficial, la capa d'atzurita, la de blanc de plom i la preparació.



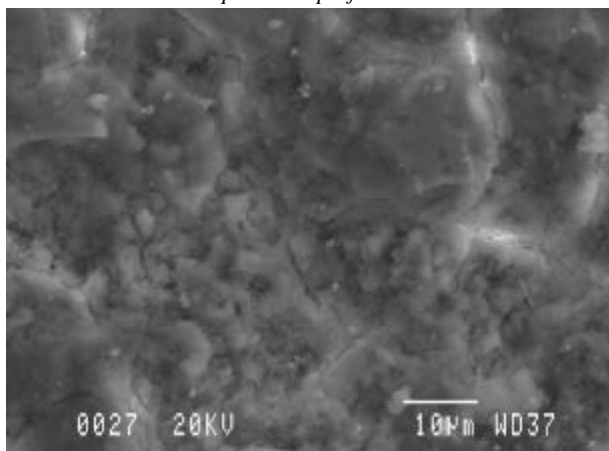
Espectre EDS (20kV, 1nA). Capa més superficial.



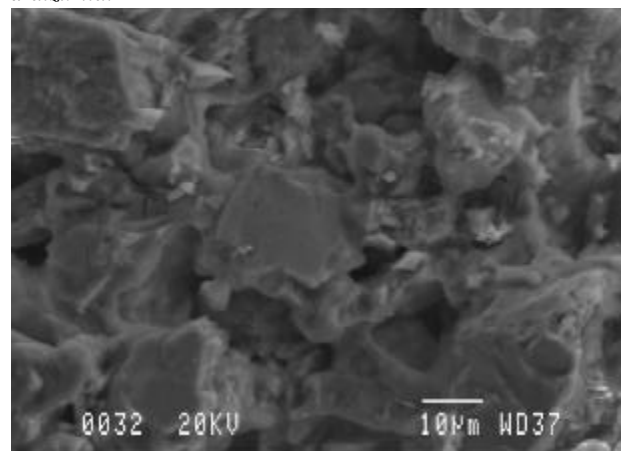
a) Imatge d'electrons secundaris. S'observa la pel·lícula superficial i la capa cromàtica d'atzurita. La línia discontinua indica el límit de la capa més superficial.



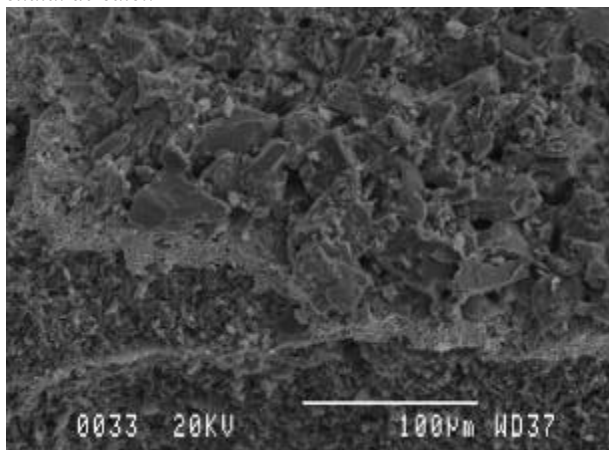
b) Imatge d'electrons retrodispersats. S'observa el canvi de composició de la pel·lícula superficial i la capa cromàtica d'atzurita.



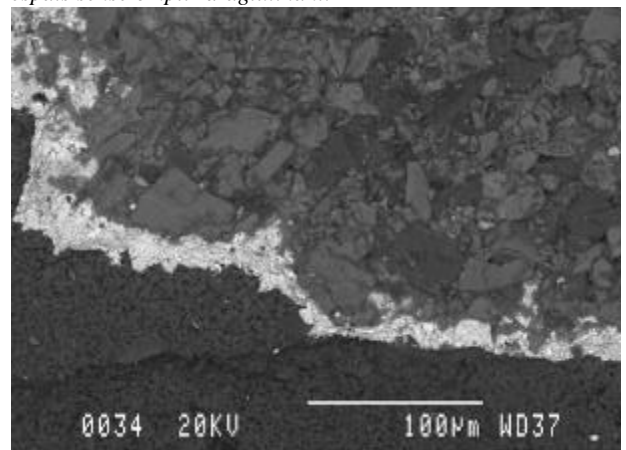
Imatge d'electrons secundaris. Detall de la pel·lícula superficial, s'observen deposicions de partícules de guix i oxalat de calci.



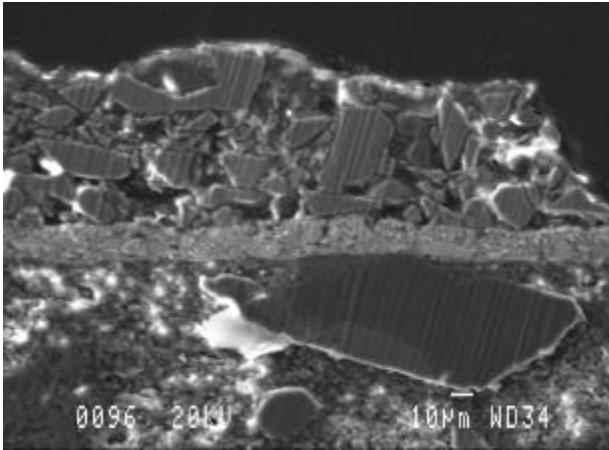
Imatge d'electrons secundaris. Detall de la capa cromàtica, atzurita envoltada d'aglutinant. S'observa que queden molts espais sense omplir d'aglutinant.



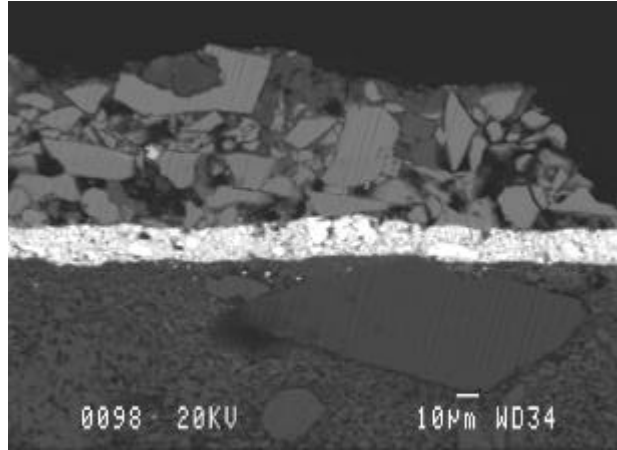
a) Imatge d'electrons secundaris.



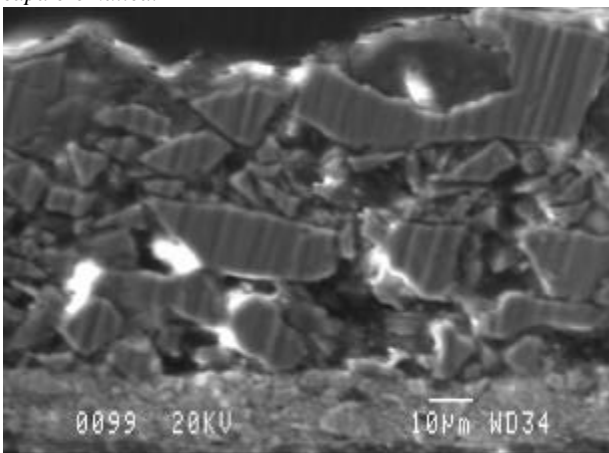
b) Imatge d'electrons retrodispersats. Detall de l'estratigrafia; capa superior d'atzurita, capa blanca de cerussita/hidrocerussita, capa de preparació de guix.



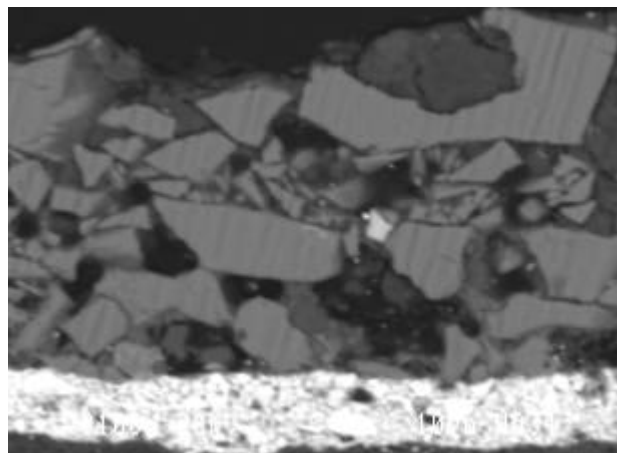
a) Imatge d'electrons secundaris. Secció transversal polida. S'observa com la pel·lícula superficial està integrada a la capa cromàtica.



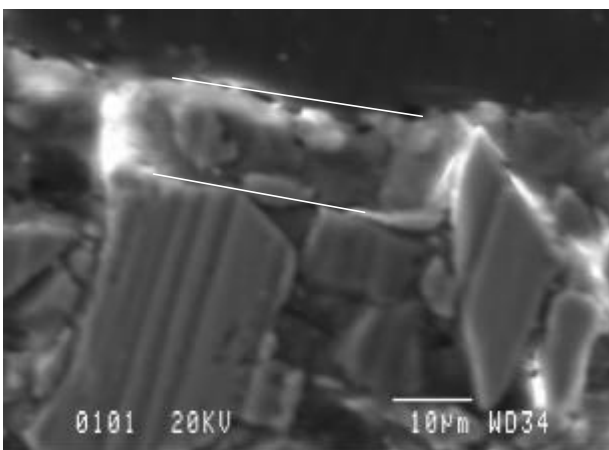
b) Imatge d'electrons retrodispersats.



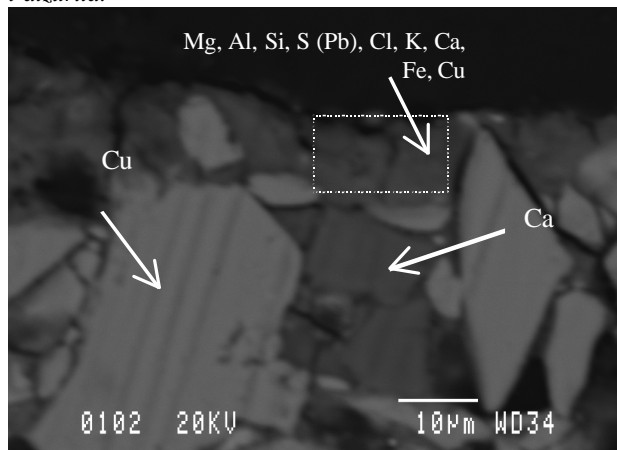
a) Imatge d'electrons secundaris. Detall de les capes cromàtiques.



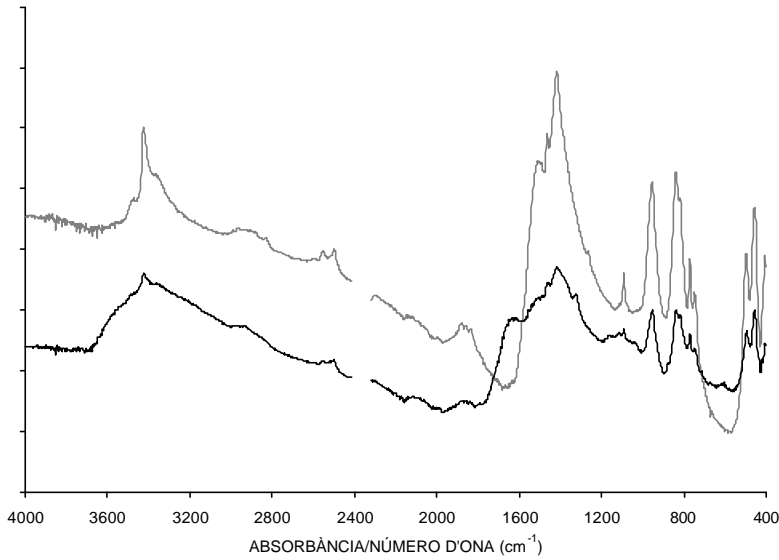
b) Imatge d'electrons retrodispersats. A la capa més contrastada es determina una composició de Pb, carbonat de plom, per sobre una capa d'atzurita amb una granulometria de fins a 30µm o més. Es determina alguna partícula de Ca (calcita) i puntualment (partícula molt clara a la imatge) de Ba i S, sulfat de bari associat a una impuresa natural de l'atzurita.



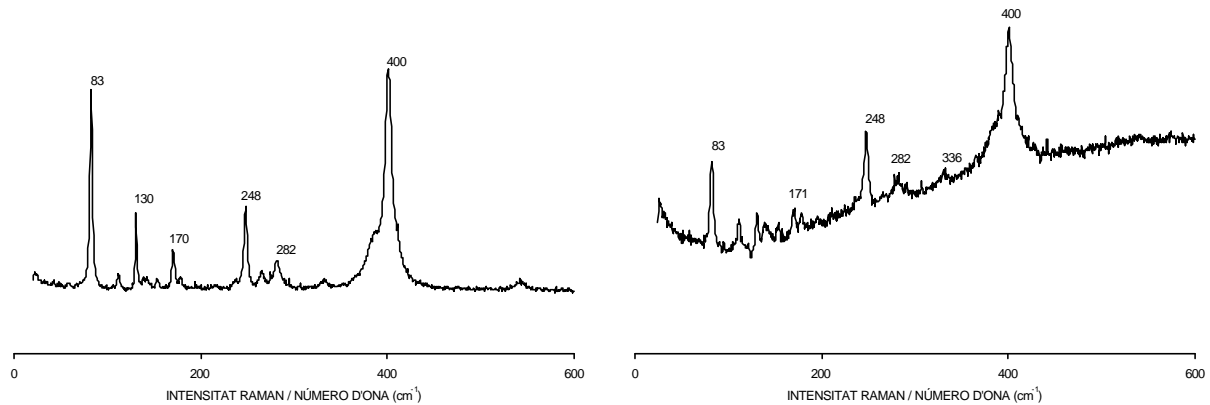
a) Imatge d'electrons secundaris. A la imatge s'ha assenyalat la capa més superficial.



b) Imatge d'electrons retrodispersats. La capa més superficial presenta una composició Ca, S (Pb), Cu, Si, Fe, Mg, Al, Si, P, Cl. Amb l'espectroscòpia Raman s'hi ha determinat C amorf.

**FTIR**

Espectre FTIR (FTIR utilitzant cel·la de diamant i condensador de feix  $X^4$ , 125 scans, resolució  $4\text{ cm}^{-1}$ ). En gris espectre de referència d'atzurita mineral, en negre espectre de partícules blaves de la capa cromàtica de la mostra H9.

**RAMAN**

Espectre Raman ( $\lambda = 514.5\text{ nm}$ ,  $P = 2.6\text{ mW}$ ,  $\times 50$ , 60s, 4 scans).

a) Espectre de referència d'atzurita mineral (col·lecció del departament de Cristal·lografia, Mineralogia i Dipòsits minerals UB).

b) Espectre d'una partícula blava de la capa 2 de la mostra H9.

capes	gruix	color	composició elemental	fases inorgàniques associades
capa0	< $1\ \mu\text{m}$		Ca, S	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ oxalat de calci
capa1	< $15\ \mu\text{m}$	terrós negre	Ca, S (Pb), Cu, Si, Fe, Mg, Al, Si, P, Cl	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , oxalat de calci, argiles (pols atmosfèrica) C amorf
capa2	< $60\ \mu\text{m}$	blau	Cu Ca Ba, S	$2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ $\text{CaCO}_3$ $\text{BaSO}_4$
capa3	$\sim 15\ \mu\text{m}$	blanc	Pb	$\text{PbCO}_3 / 2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$
capa 4 preparació		blanc	Ca, S	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

fases	pigment blau: $2\text{Cu}(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ atzurita (impureses associades $\text{CaCO}_3$ calcita, $\text{BaSO}_4$ barita) pigment blanc: $\text{PbCO}_3/2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ cerussita i hidrocerussita substrat de preparació: $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ guix
aglutinant	de les capes cromàtiques: proteic (cola animal?) del substrat de preparació: proteic

**observacions:**

Fragment blau (s'observa negre) extret de la representació del mantell de la Verge de la taula de *l'Ascensió de Jesús*. En superfície es veu una capa gris-negre de textura rugosa, per sota de la qual hi ha una capa de partícules de color blau intens, d'altres molt fosques. Quan la mostra es situa del revers permet veure una capa (la que vèiem gris-negre) d'un color terrós per transparència. Aquesta capa 0 consta de les deposicions superficials bàsicament de guix i oxalat de calci. La capa 1 presenta una gran diversitat d'elements amb relacions variables (Ca, S (Pb), Cu, Si, Fe, Mg, Al, Si, P, Cl), es determina alguna partícula puntual només de Fe. Aquesta capa és semblant a la que s'ha determinat en altres mostres de color blau fosc i les mostres de color verd.

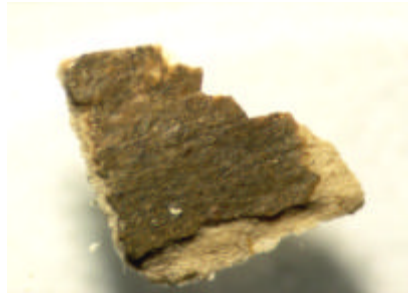
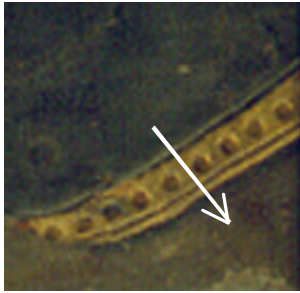
En secció es determina que aquesta capa superficial (vernís, aglutinant alterat?) està perfectament "adaptada", reomple les cavitats i relleu superficial de la capa d'atzurita. En la mateixa capa d'atzurita s'observa un to més blau, com més proper a la capa blanca i més fosc cap a la superfície. Amb la microespectroscòpia Raman s'hi ha determinat C amorf (vegeu alteracions dels blaus). Així la superfície es veu negra per la capa de color terrós superficial més o menys transparent i una capa de carbó amorf que recobreix les partícules de color blau. El fet d'observar-la més o menys grisa és a causa de les partícules de pols, guix i oxalat de calci dipositades superficialment. Val a dir que la capa cromàtica blava també es presenta molt fosca per causa de l'envelliment de l'aglutinant.

La capa cromàtica blava està formada per atzurita com a compost majoritari, amb una petita proporció de calcita (la calcita es pot considerar una impuresa natural de l'atzurita) i impureses puntuals de sulfat de bari, barita. Les partícules d'atzurita es veuen envoltades per una pel·lícula d'aglutinant, però queden molts espais buits. Pel que fa al medi aglutinant s'ha determinat de naturalesa proteica amb un espectre IR molt semblant als espectres de cola animal envellida durant 2 anys.

La capa de color blanc, bàsicament de blanc de plom, conté partícules negres dispersades de les quals s'ha determinat la composició de carbó amorf mitjançant l'espectroscòpia Raman (les anàlisis que hem realitzat d'anàlisi elemental EDS, difracció de raigs X i d'infraroig no donen resposta a aquest compost).

A la capa de preparació s'ha determinat guix i un aglutinant de naturalesa proteica.

**MOSTRA H10**

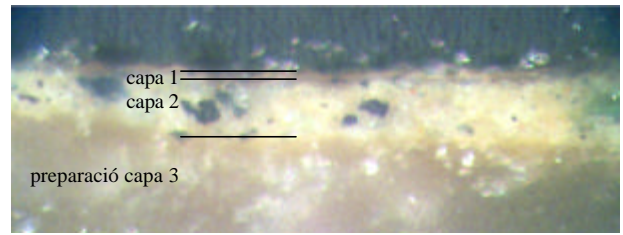
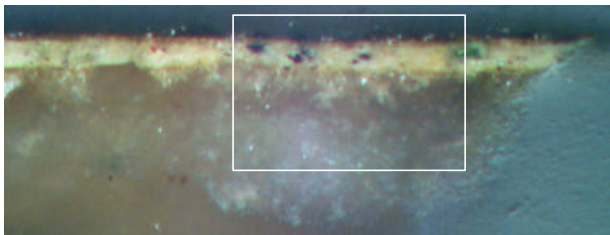


Superfície.

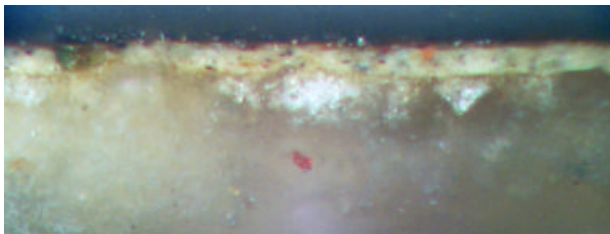


Revers.

**microscòpia òptica**

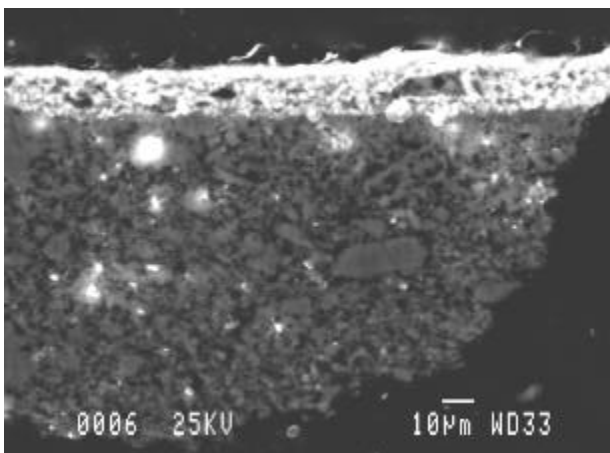


Descripció de l'estratigrafia.

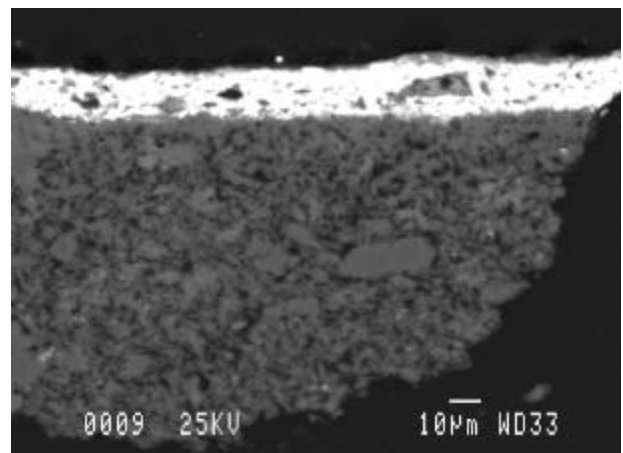


*Secció transversal, s'observa una barreja de materials dins una matriu blanca (partícules verdes, vermelles, grogues, negres) i en superfície una capa fosca.*

**microscòpia electrònica de rastreig**



a) Imatge d'electrons secundaris. *Secció transversal.*



b) Imatge d'electrons retrodispersats. *Es diferencia una capa més superficial, més fosca, i de gruix irregular.*



capes	gruix	color	composició elemental	fases inorgàniques associades
capa0			Ca, S	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O oxalat de calci
capa1	<1µm	marró terrós	(Pb) (Al, Si, K, Ca, Fe)	oxalat de calci CaCO <sub>3</sub> argiles (pols atmosfèrica)
capa2	15 µm		Pb partícules puntuals de: Cu, Cl Fe Pb, Sn	PbCO <sub>3</sub> /2PbCO <sub>3</sub> ·Pb(OH) <sub>2</sub>  Cu <sub>2</sub> Cl(OH) <sub>3</sub> (?) òxid de ferro (?) 2PbO· SnO <sub>2</sub> (?)
capa3 preparació		blanc	Ca, S	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O

fases	pigment blanc: PbCO <sub>3</sub> /2PbCO <sub>3</sub> ·Pb(OH) <sub>2</sub> cerussita/hidrocerussita pigment verd: Cu (Cl) associat a Cu <sub>2</sub> Cl(OH) <sub>3</sub> pigment groc: 2PbO· SnO <sub>2</sub> groc de plom i estany (tipus I) pigment vermell: Fe associat a òxid de ferro pigment negre: C amorf, negre de carbó (?) substrat de preparació: CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O guix
aglutinant	capa cromàtica: proteic (rovell d'ou o ou) substrat de preparació: proteic

**observacions:**

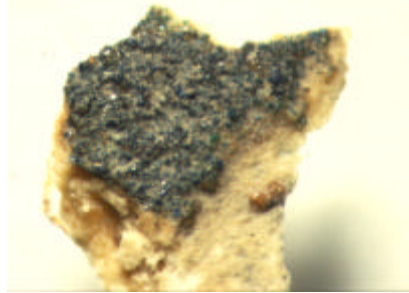
Mostra extreta de la taula de *l'Ascensió de Jesús*, marró.

La primera capa té un to marró terrós, s'hi ha determinat oxalat de calci, guix i en menor proporció calcita. En aquesta capa apareixen bandes de poca intensitat a 2924, ~2850 cm<sup>-1</sup> (en part es sobreposen amb les bandes 2931, 2872 cm<sup>-1</sup> de la calcita) i a ~1540 cm<sup>-1</sup> que probablement es poden relacionar amb algun compost orgànic no determinat.

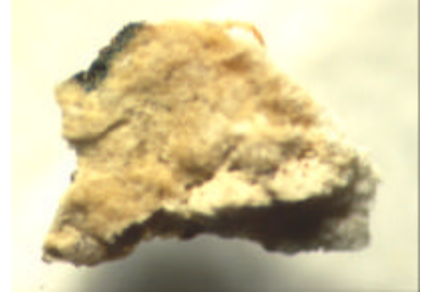
La segona capa cromàtica és una matriu de carbonat de plom amb una dispersió irregular de partícules verdes Cu<sub>2</sub>Cl(OH)<sub>3</sub>, vermelles òxids de ferro, grogues 2PbO· SnO<sub>2</sub>, i negres (probablement negre carbó - no es té cap resposta en l'anàlisi EDS-).

La preparació és de guix amb una petita proporció d'aglutinant proteic.

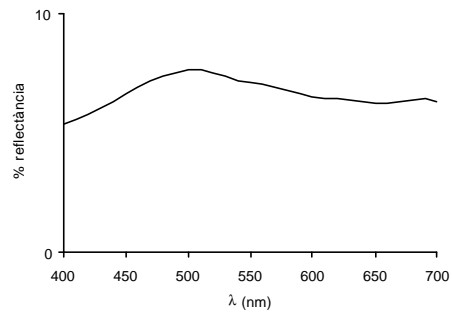
**MOSTRA H11**



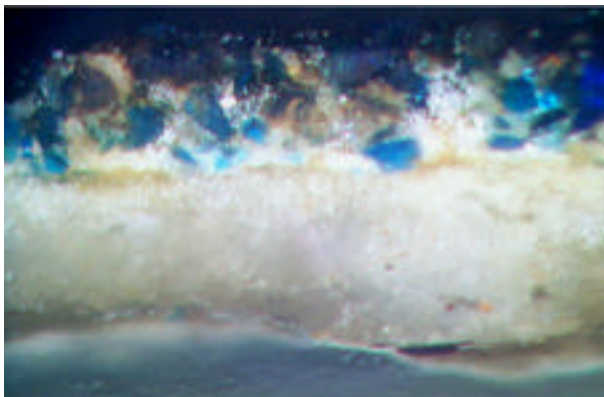
Superfície.



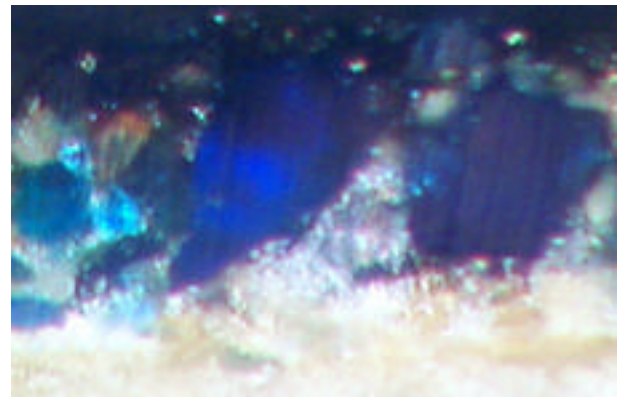
Revers.



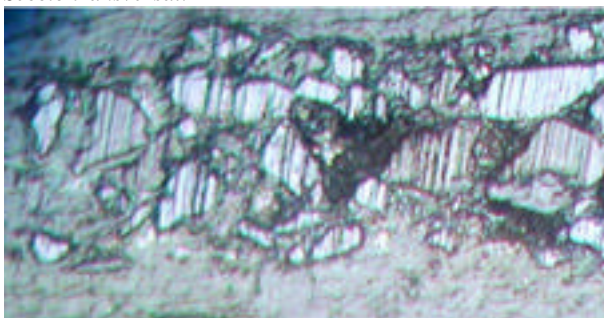
**microscòpia òptica**



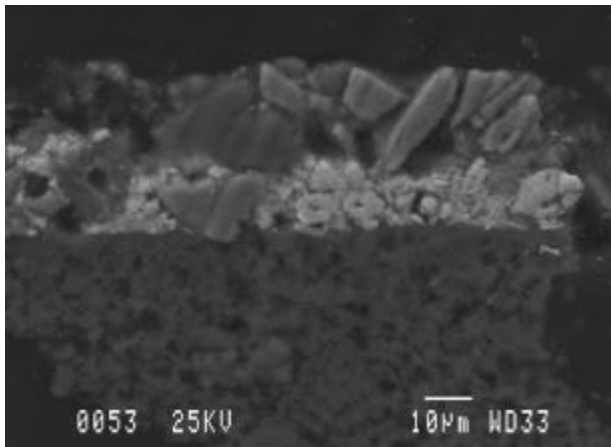
*Secció transversal.*



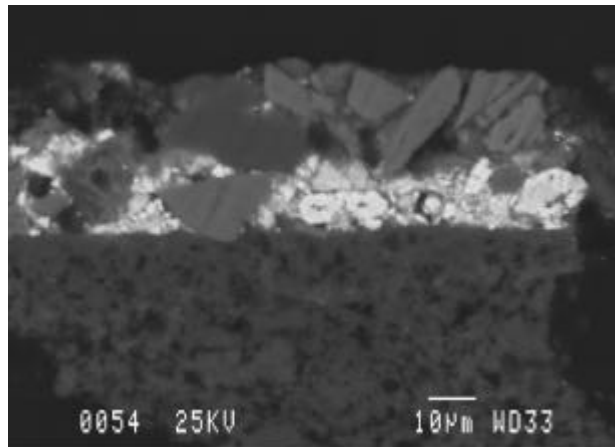
*Detall de la capa cromàtica.*



*Detall en camp clar.*

**microscòpia electrònica de rastreig**

Imatge d'electrons secundaris.  
Secció transversal



Imatge d'electrons retrodispersats.  
Secció transversal

capes	gruix	color	composició elemental	fases inorgàniques associades
capa0	<1μm		Ca Ca, S (Si, K, Fe)	oxalat de calci CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O
capa1		blau	Cu Ca (Ba)	2CuCO <sub>3</sub> ·Cu(OH) <sub>2</sub> CaCO <sub>3</sub> BaSO <sub>4</sub>
capa2		blanc+ blau	Pb Cu	PbCO <sub>3</sub> /2PbCO <sub>3</sub> ·Pb(OH) <sub>2</sub> 2CuCO <sub>3</sub> ·Cu(OH) <sub>2</sub>
capa3		blanc	Ca, S	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O (CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O)

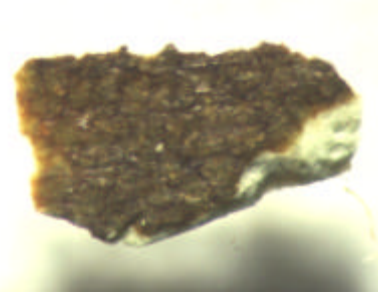
fases	pigment blau: 2CuCO <sub>3</sub> ·Cu(OH) <sub>2</sub> atzurita (compostos associats CaCO <sub>3</sub> calcita, BaSO <sub>4</sub> barita) pigment blanc: PbCO <sub>3</sub> /2PbCO <sub>3</sub> ·Pb(OH) <sub>2</sub> cerussita/hidrocerussita substrat de preparació: CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O guix
aglutinant	<i>n.d.</i>

**observacions:**

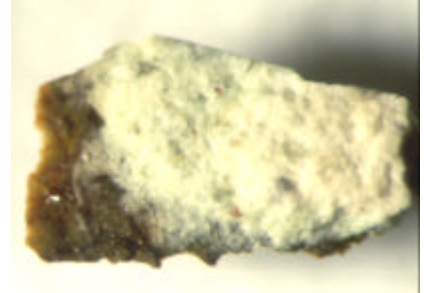
La mostra, de color blau, està extreta de la representació d'una vestimenta d'un dels apòstols de la taula de l'Ascensió de Jesús.

La capa cromàtica blava és formada per una matriu de pigment blanc de plom amb dispersió de partícules blaves d'atzurita. En alguns punts per sobre d'aquesta capa n'hi ha una altra formada només per un sol pigment, atzurita (amb impureses de calcita i barita).

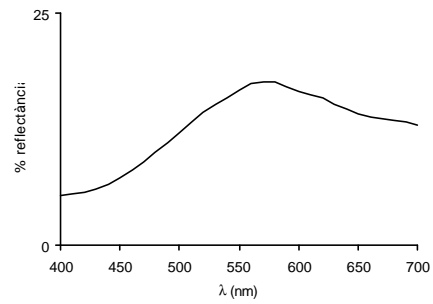
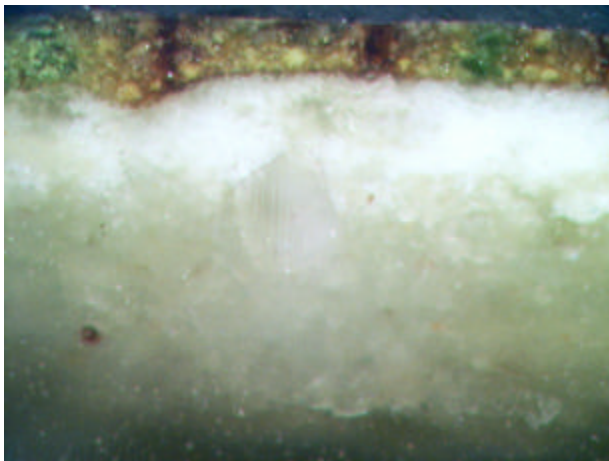
El substrat de preparació és de guix.

**MOSTRA H12**

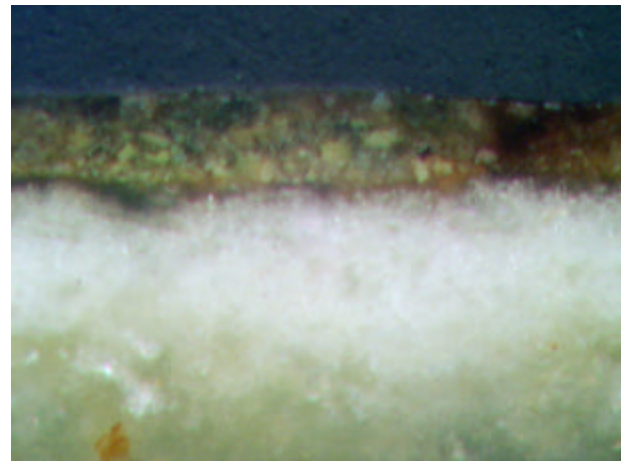
Superfície.



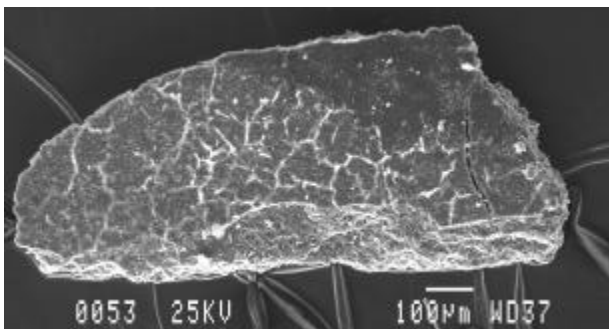
Revers.

**microscòpia òptica**

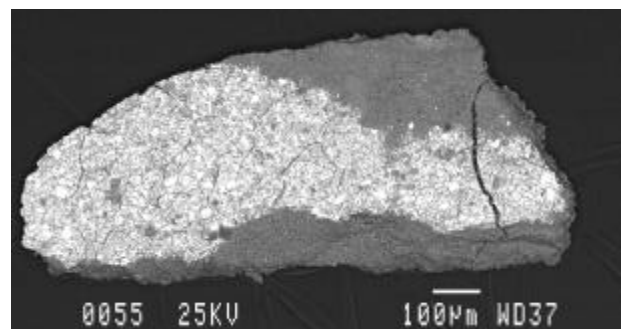
Secció transversal. Barreja de pigments, el clivellat afecta tota la capa cromàtica.



Detall secció. Barreja pigment verd i groc.

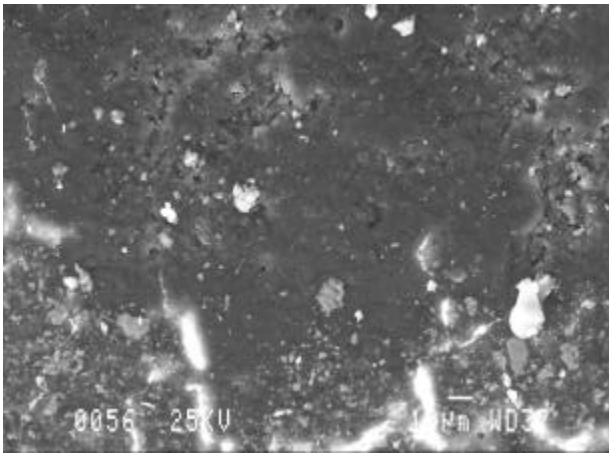
**microscòpia electrònica de rastreig**

a) Imatge d'electrons secundaris. Cara superficial.

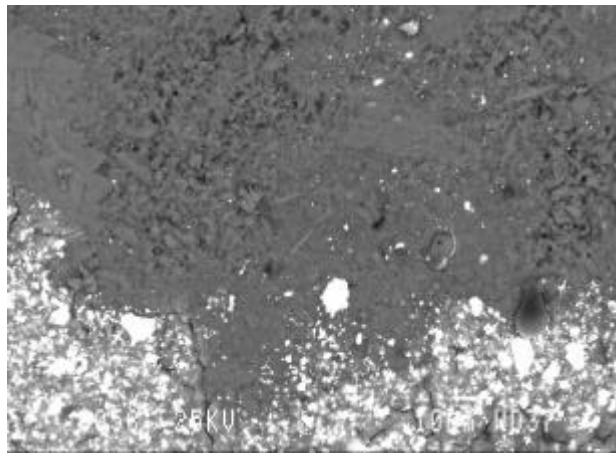


b) Imatge d'electrons retrodispersats.

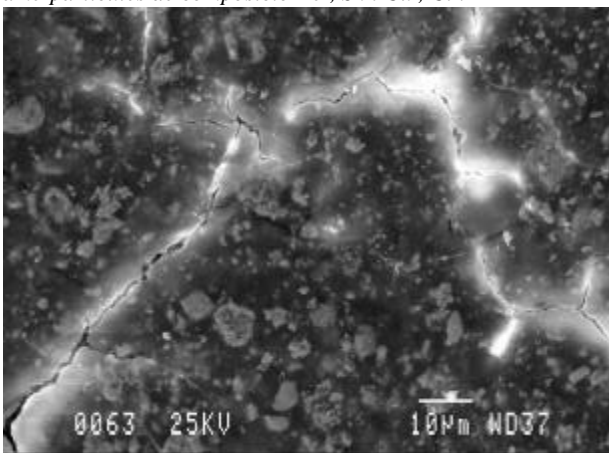
## 7. Resultats experimentals



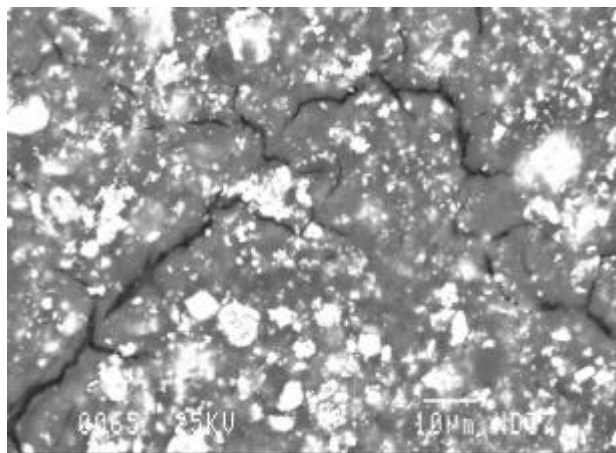
a) Imatge d'electrons secundaris. Cara superficial, zona fronterera entre la capa més superficial de composició sulfat de calci, oxalat de calci, i la capa cromàtica, de color verd, amb partícules de composició Pb, Sn i Cu, Cl.



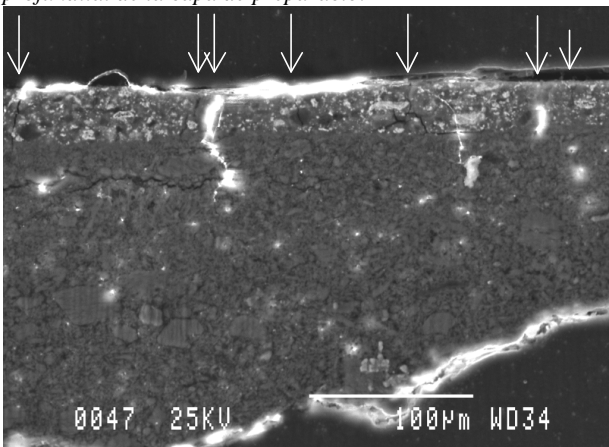
b) Imatge d'electrons retrodispersats.



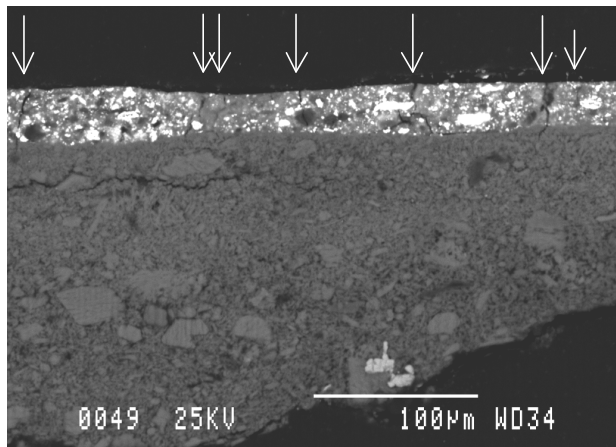
a) Imatge d'electrons secundaris. S'observa el nivell de clivelles superficials que en secció es veu com arriben a profunditat de la capa de preparació.



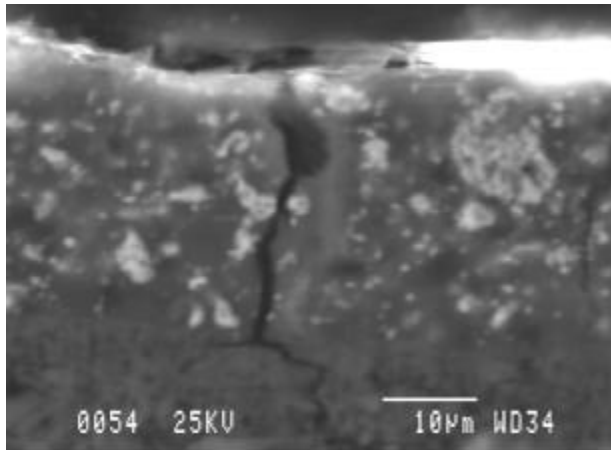
b) Imatge d'electrons retrodispersats.



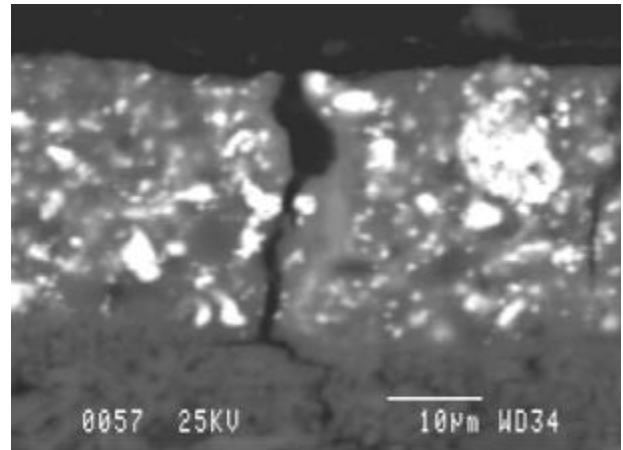
a) Imatge d'electrons secundaris. Secció transversal, s'observen clivelles a unes distàncies inferiors a 100µm.



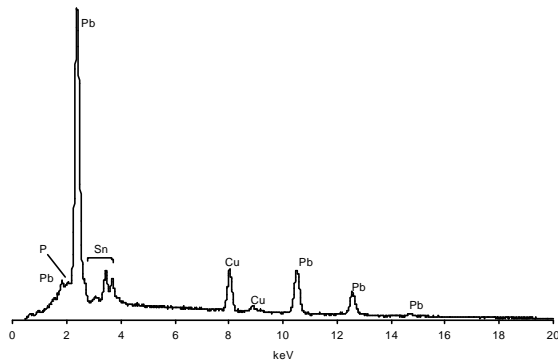
b) Imatge d'electrons retrodispersats.



a) Imatge d'electrons secundaris. *Detall d'una fractura de la capa cromàtica, composició Pb, Sn, Cu (Cl), (imatge anterior), s'observa una amplada de 1-4mm.*



b) Imatge d'electrons retrodispersats.



Espectre EDS de la capa de pigment. *Es determina una composició Pb, Sn, Cu i P. El Pb i Sn van associats, pigment groc de plom i estany. I el Cu pigment verd. El P es relaciona amb l'aglutinant. Hi ha més proporció de pigment groc que de verd. Condicions d'adquisició 25kV 1nA.*

capes	guix	color	composició elemental	fases inorgàniques associades
capa0	<1µm		Ca, S	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O oxalat de calci
capa1	30 µm	verd- marró	Pb, Sn Cu (Cl↓) Pb P	2PbO·SnO <sub>2</sub>  PbCO <sub>3</sub> /2PbCO <sub>3</sub> ·Pb(OH) <sub>2</sub>
capa2 preparació		blanc	Ca, S	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O

fases	pigment groc: 2PbO·SnO <sub>2</sub> groc de plom i estany (tipus I) pigment verd: Cu (Cl↓) fases no identificades pigment blanc: PbCO <sub>3</sub> /2PbCO <sub>3</sub> ·Pb(OH) <sub>2</sub> cerussita/hidrocerussita substrat de preparació: CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O guix
aglutinant	no determinat

### observacions:

La mostra està extreta de la taula on es representa la *Dormició de la Verge*, i correspon a un color verd-marró de la capa que porta un dels apòstols.

En superfície es determina guix i oxalat de calci.

La capa cromàtica està constituïda per mescla de pigments groc, verd i blanc, presentant una important proporció de pigment groc. Comparativament amb d'altres mostres de color verd, no es determina gaire Cl associat al Cu, excepte en determinats punts. El P determinat es relaciona amb l'aglutinant. Aquesta capa, en determinades àrees coincidint amb les esclatxes, presenta tonalitats

marronoses degudes, probablement, a l'acumulació de brutícia i alteració de l'aglutinant o un vernís actualment desaparegut.

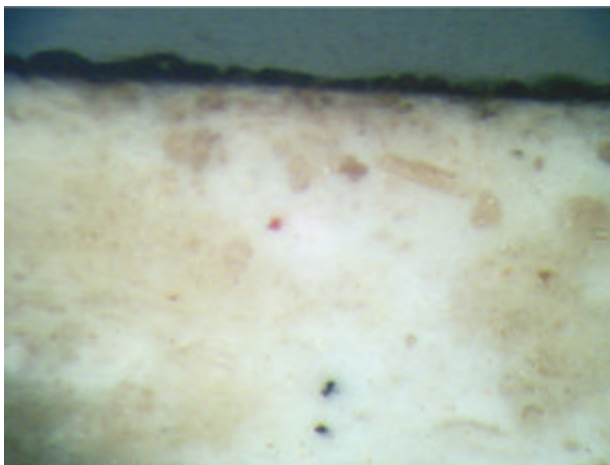
El substrat de preparació és de guix.

**MOSTRA H13**



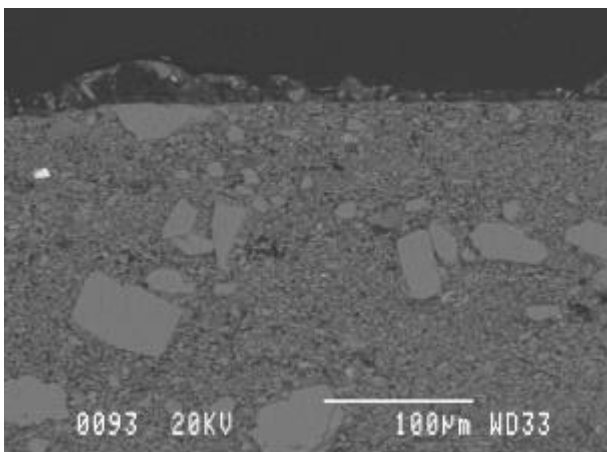
Superfície.

**microscòpia òptica**

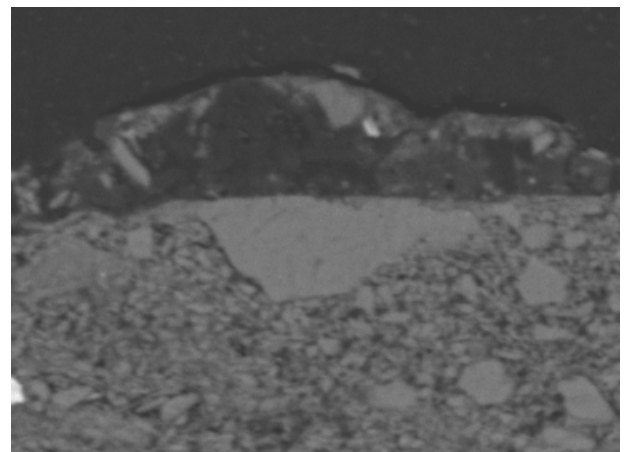


*Secció transversal.*

**microscòpia electrònica de rastreig**

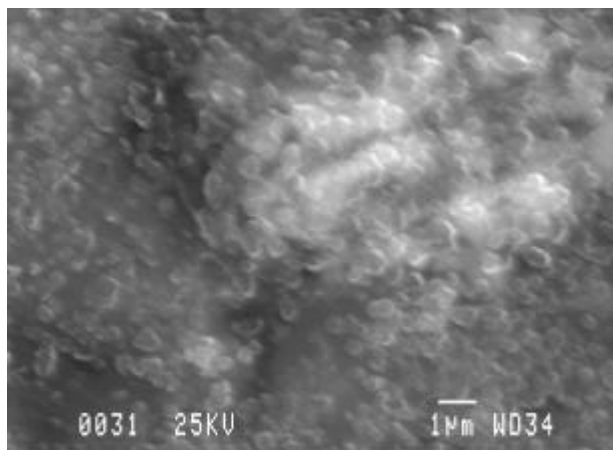


Imatge d'electrons retrodispersats. *Secció transversal.*



Imatge d'electrons retrodispersats. *Detall de la imatge anterior. En superfície apareixen partícules de Ca i S (guix), de Mg, Al, Si, S, K, Ca i Fe.*





Imatge d'electrons secundaris. Detall de la capa de pigment de la secció transversal. Es determina una dimensió de partícula  $<0.5\mu\text{m}$ .

capes	gruix	color	composició elemental	fases inorgàniques associades
capa0	$<1\mu\text{m}$		Ca, S Mg, Al, Si, S, K, Ca, Fe	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{CaCO}_3$ $\text{SiO}_2$ , pols
capa1	5-25 $\mu\text{m}$	negre	Ca, S  (Si) (P, Cl, K)	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{CaCO}_3$
capa2 preparació	550 $\mu\text{m}$	blanca	Ca, S	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ guix
fases	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ guix $\text{CaCO}_3$ calcita pigment negre: negre de carbó(?) substrat de preparació: $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ guix			
aglutinant	no determinat			

#### observacions:

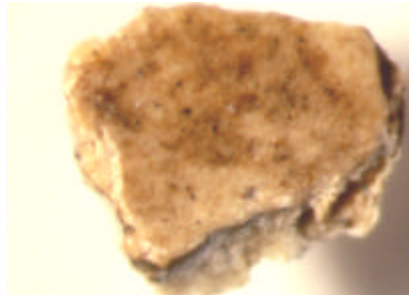
La mostra està extreta de la zona que queda coberta per la fusta de la motllura de junta de la taula de la *Dormició de la Verge*.

Hi ha una capa superficial, capa 0, en part integrada a la capa 1 amb partícules bastant heterogènies quant a dimensió i composició, partícules de Ca, S i partícules de Mg, Al, Si, S, K, Ca, Fe.

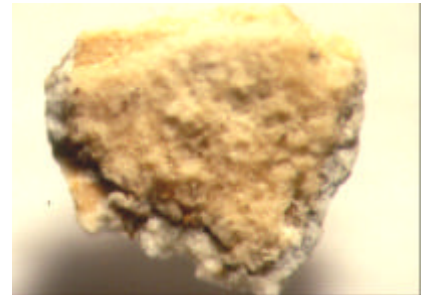
A la capa 1, de gruix irregular, es determina més proporció de Ca que de S, i la relació és variable, s'ha identificat guix i calcita. El pigment, negre, es presenta com un sòlid finament dividit amb partícules molt homogènies i es relaciona a negre de fum.

Els P, Cl i K determinats a la capa de pigment responen probablement a la composició de l'aglutinant; això no obstant, no és descartable que provinguin del propi pigment. Amb el negre de carbó sempre es poden determinar substàncies originàries de la matèria primera utilitzada per a produir el pigment carbó.

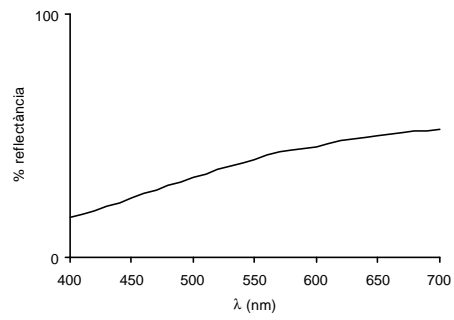
**MOSTRA H14**



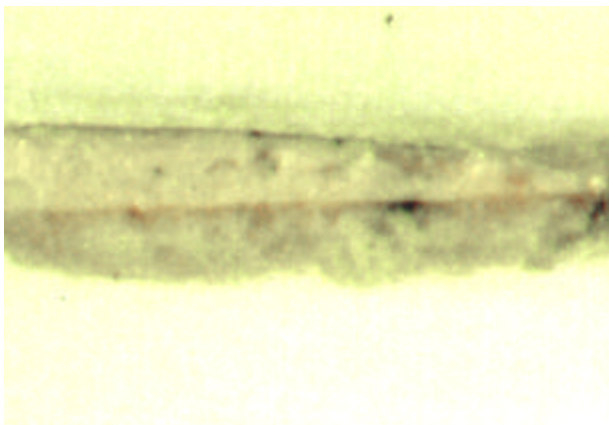
Superfície.



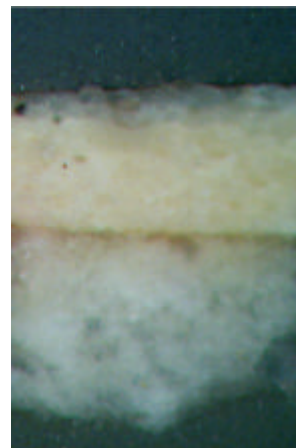
Revers.



**microscòpia òptica**



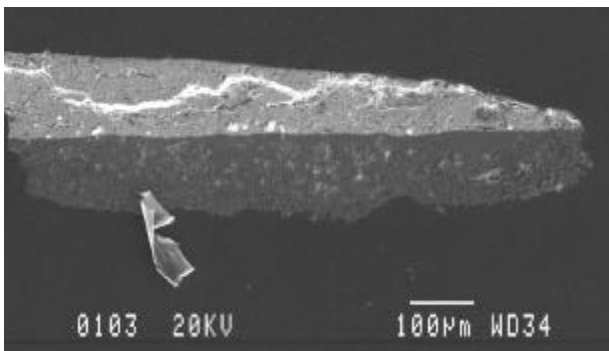
*Secció transversal.*



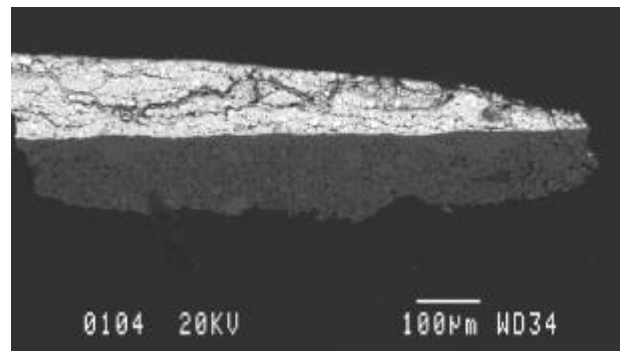
- ..... capa 0
- capa 1 blanca
- capa 2 preparació

Descripció de l'estructura de capes.

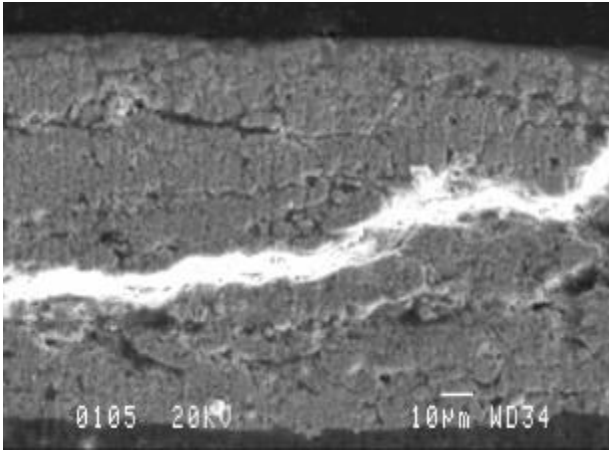
**microscòpia electrònica de rastreig**



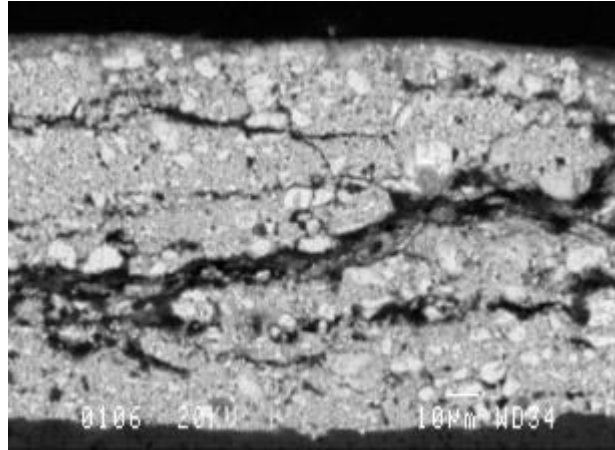
a) Imatge en electrons secundaris. *Secció transversal*



b) Imatge en electrons retrodispersats.



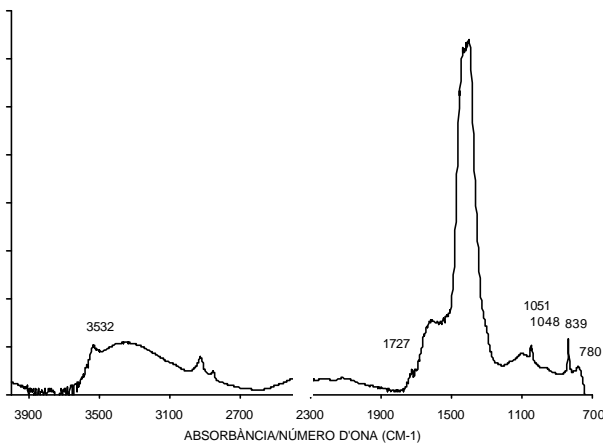
a) Imatge d'electrons secundaris.



b) Imatge d'electrons retrodispersats.

Es veu una capa superficial, de molt poc gruix, que es determina Ca, S (?), Cl. La capa de pigment, de composició Pb, està molt clivellada. Hi ha aglomerats de partícules de dimensions grans, 10µm.

### FTIR



Espectre FTIR (microespectroscòpia FTIR, 125 scans, resolució  $4\text{cm}^{-1}$ ). Capa cromàtica de color blanc. Es determina una mescla de  $\text{PbCO}_3$  [838, 1051,  $\sim 1100$ ,  $\sim 1400$ ,  $1727\text{ cm}^{-1}$ ] i  $2\text{PbCO}_3\cdot\text{Pb}(\text{OH})_2$  [780, 1048,  $\sim 1410$ ,  $3530\text{ cm}^{-1}$ , les bandes  $851$  i  $1739\text{ cm}^{-1}$  no s'observen clarament](Per difracció de raigs X només s'ha determinat carbonat de plom (cerussita).

capes	gruix	color	composició elemental	fases inorgàniques associades
capa0	<1µm		Ca, S (?), (Cl)	$\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ oxalat de calci
capa1	150-75µm	blanc	Pb (P?)	$\text{PbCO}_3/2\text{PbCO}_3\cdot\text{Pb}(\text{OH})_2$
capa2		blanc	Ca, S	$\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

fases	pigment blanc: $\text{PbCO}_3/2\text{PbCO}_3\cdot\text{Pb}(\text{OH})_2$ cerussita/hidrocerussita substrat de preparació: $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ guix
aglutinant	capa cromàtica: no determinat substrat de preparació: proteic

### observacions:

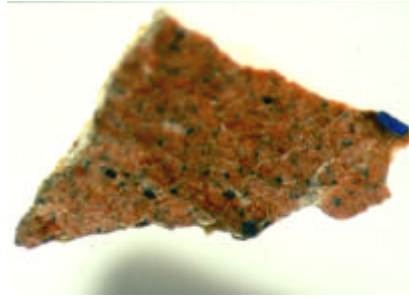
Mostra extreta del vel de la verge representada a la taula de *l'Ascensió de Jesús*.

A la capa superficial es determina un contingut important de Ca i probablement de S (però es sobreposa amb el Pb), i també Cl. S'hi ha determinat guix i oxalat de calci.

La capa de blanc de plom està molt clivellada amb importants fractures horitzontals probablement a conseqüència d'un procés d'assecat per capes. Aquesta capa conté un baix percentatge d'aglutinant (no identificat).

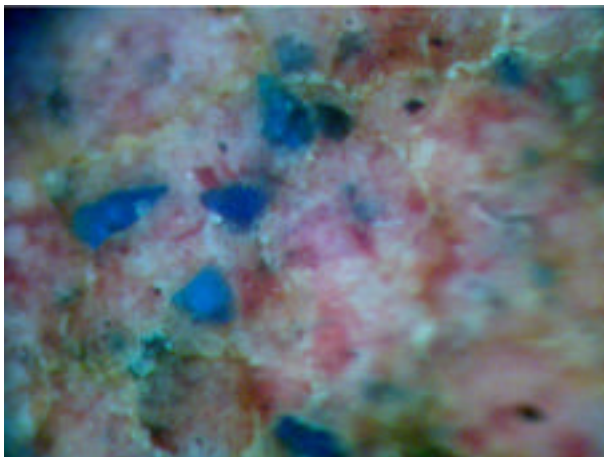
La capa de preparació és de guix aglutinada amb un medi proteic en molt baixa proporció.

**MOSTRA H15**

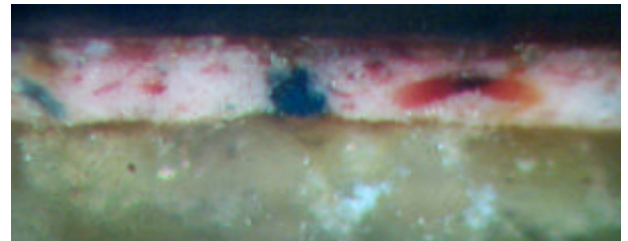


Superfície.

**microscòpia òptica**

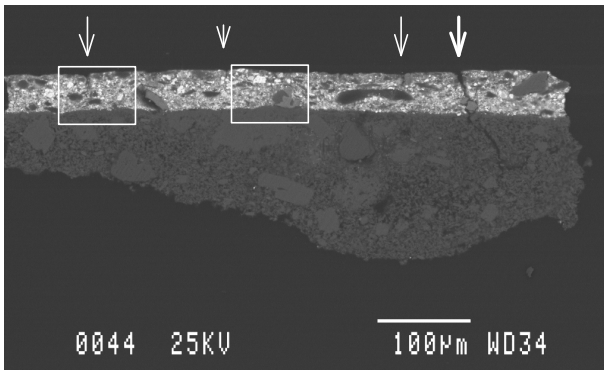


*Cara superficial. Partícules blaves i vermelles en una matriu blanca.*

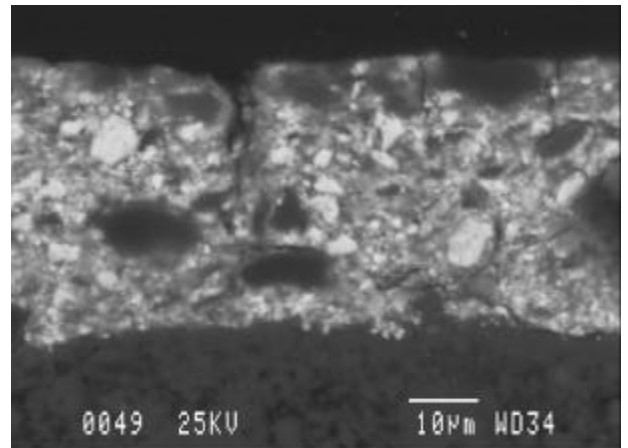


*Secció transversal.*

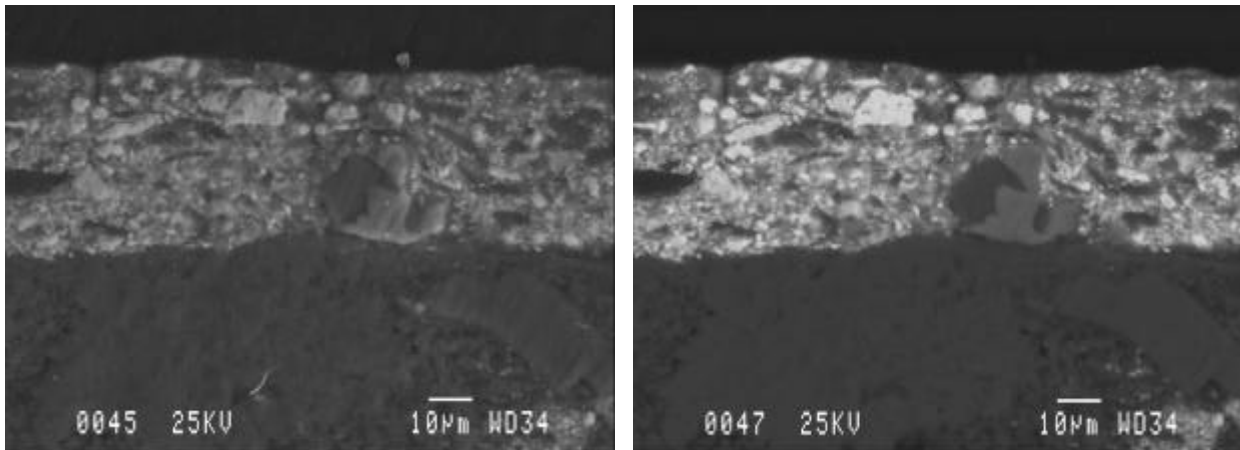
**microscòpia electrònica de rastreig**



*Imatge d'electrons retrodispersats. Secció transversal .*



*Imatge d'electrons retrodispersats.*



a) Imatge d'electrons secundaris. *Detall de la capa cromàtica* b) Imatge d'electrons retrodispersats

capes	guix	color	composició elemental	fases inorgàniques associades
capa0	< 1 µm			CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O oxalat de calci
capa1	30-40µm	violeta	Cu Pb (P, Cl, Ca)	2CuCO <sub>3</sub> ·Cu(OH) <sub>2</sub> PbCO <sub>3</sub> /2PbCO <sub>3</sub> ·Pb(OH) <sub>2</sub>
capa2 preparació		blanc	Ca, S	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O

fases	pigment carmí: pigment laca pigment blanc: PbCO <sub>3</sub> /2PbCO <sub>3</sub> ·Pb(OH) <sub>2</sub> cerussita/hidrocerussita pigment blau: 2CuCO <sub>3</sub> ·Cu(OH) <sub>2</sub> atzurita substrat de preparació: CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O guix
aglutinant	

#### observacions:

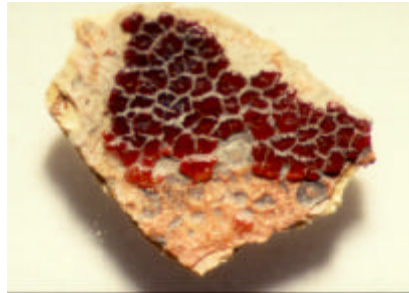
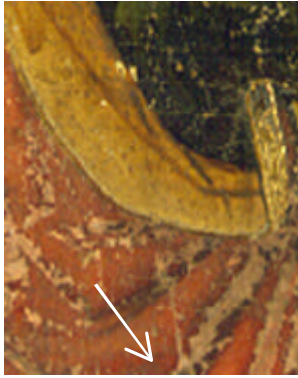
Mostra extreta de la taula de *l'Ascensió de Jesús*.

A la superfície s'observen partícules depositades de composició Ca i S associat a guix i de Ca associades a oxalat de calci.

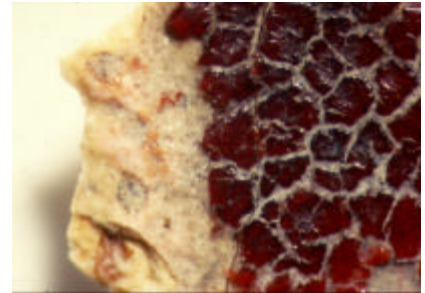
A la capa cromàtica s'observen partícules vermelles i blaves en una matriu blanca. A les partícules vermelles s'hi determina Al, S i K (alum?) associat a un pigment laca, els resultats de les anàlisis pel pigment laca són comparables al determinat a la mostra H29. Les partícules blaves corresponen al pigment atzurita. Es determina P, Cl i Ca associat a l'aglutinant.

Al substrat de preparació s'hi determina guix.

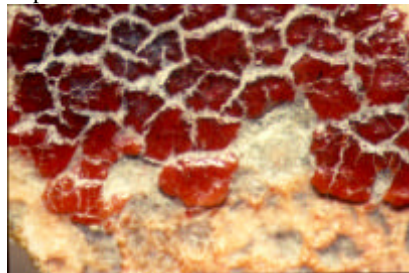
**MOSTRA H16**



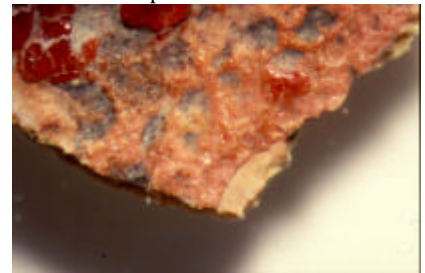
Superfície.



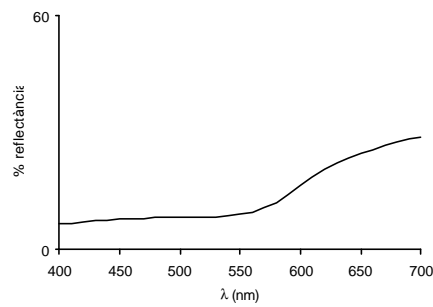
Detall de la superfície.



Detall de la superfície.



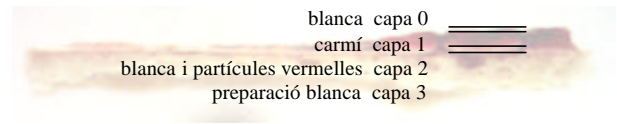
Detall de la superfície.



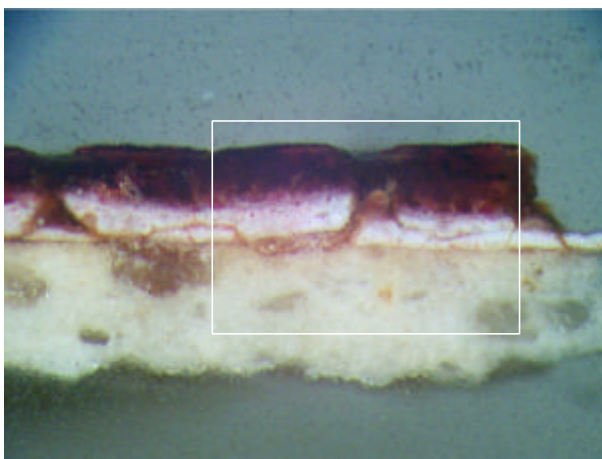
**microscòpia òptica**



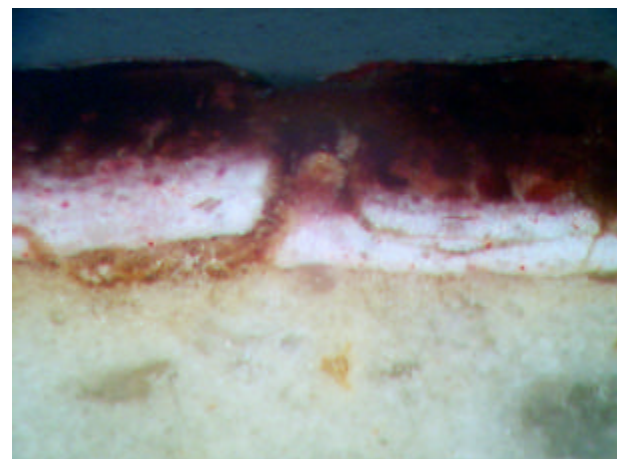
Secció transversal.



Descripció de l'estratigrafia

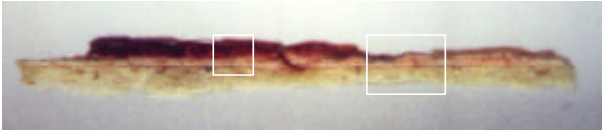


Detall de la secció transversal. S'observa el clivellat tant vertical com horitzontal.

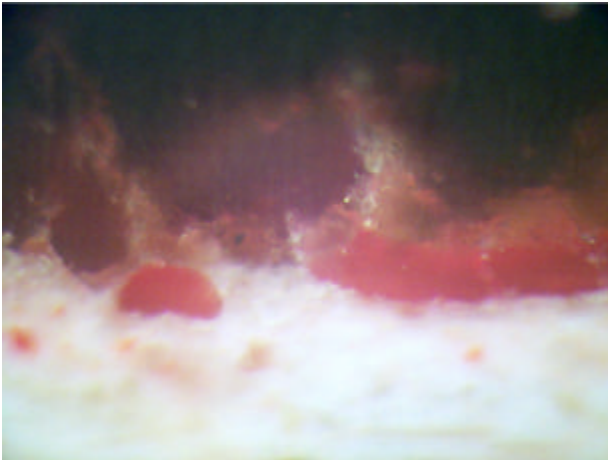


Detall del clivellat de la imatge anterior. S'observen dos tipus de fractures; una de vertical que agafa les dues capes cromàtiques, i una d'horitzontal, que afecta la segona capa cromàtica.

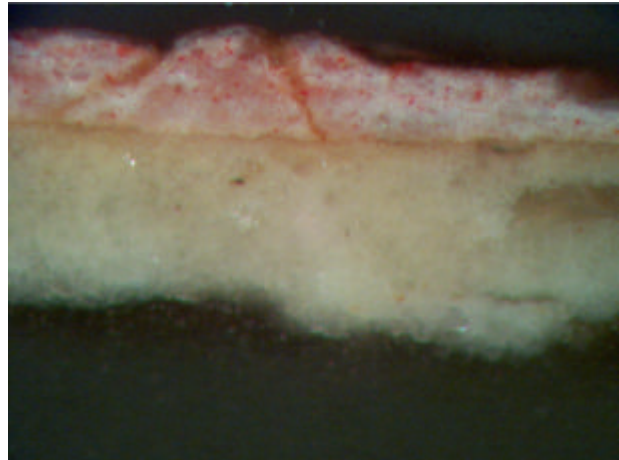
## 7. Resultats experimentals



Secció transversal.

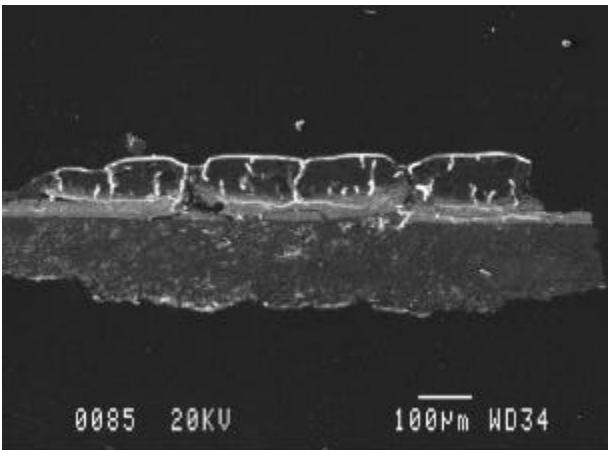


Detall de la secció transversal. Capa carmí, s'observen partícules de pigment laca.

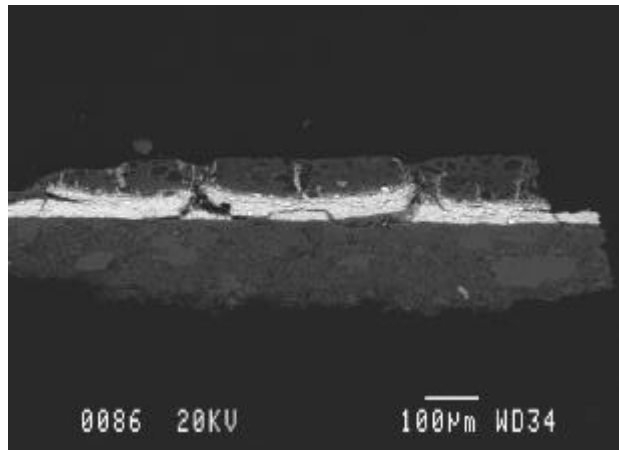


Detall de la secció transversal. Capa rosada de composició blanc de plom i cinabri. S'observa que el clivellat agafa tot el gruix d'aquesta capa.

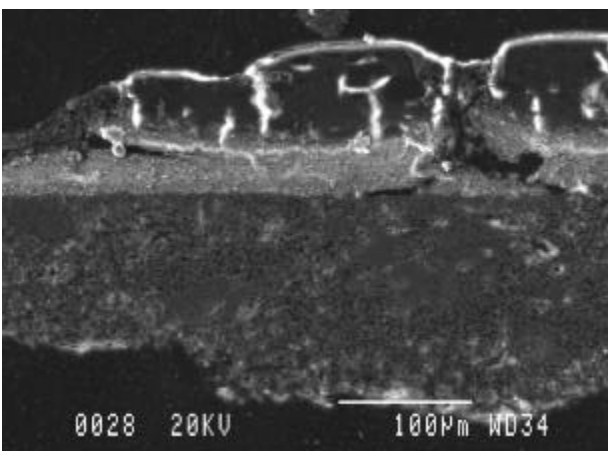
### microscòpia electrònica de rastreig



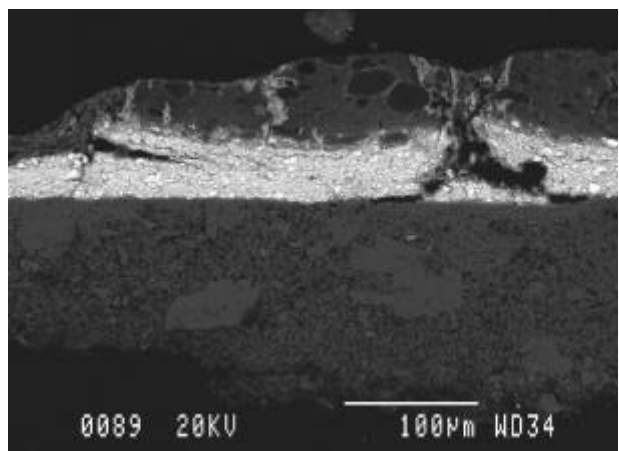
Secció tranversal. a) Imatge d'electrons secundaris.



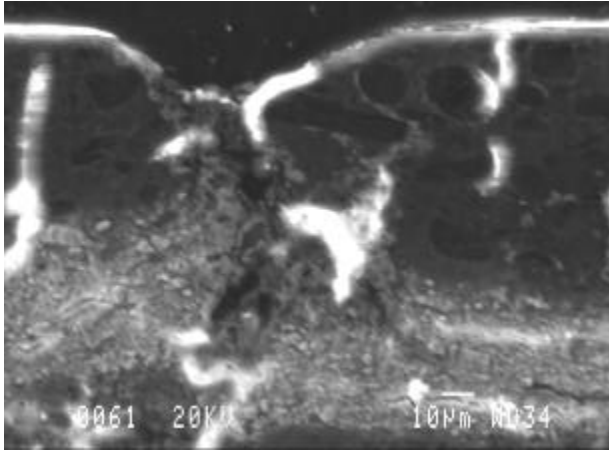
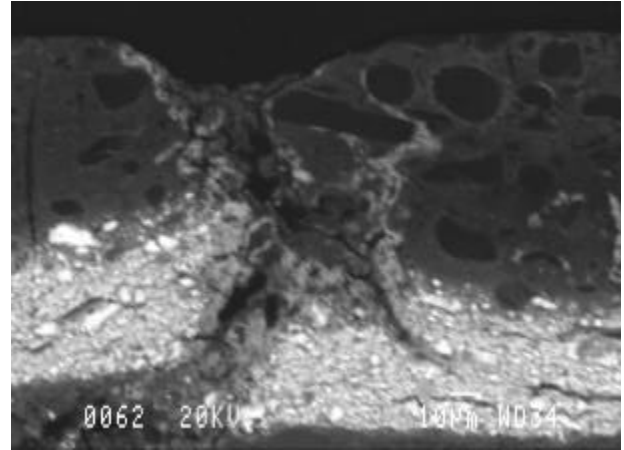
b) Imatge d'electrons retrodispersats.



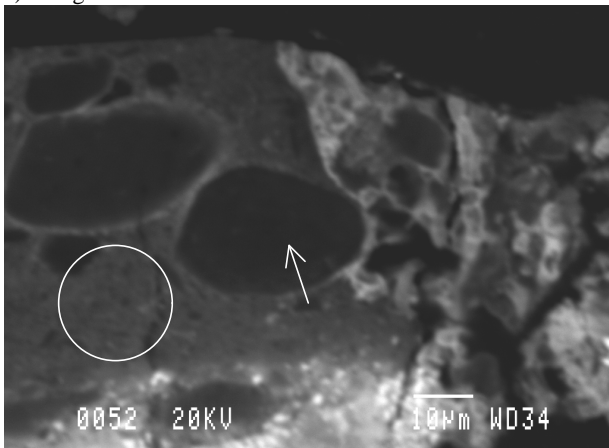
a) Imatge d'electrons secundaris.



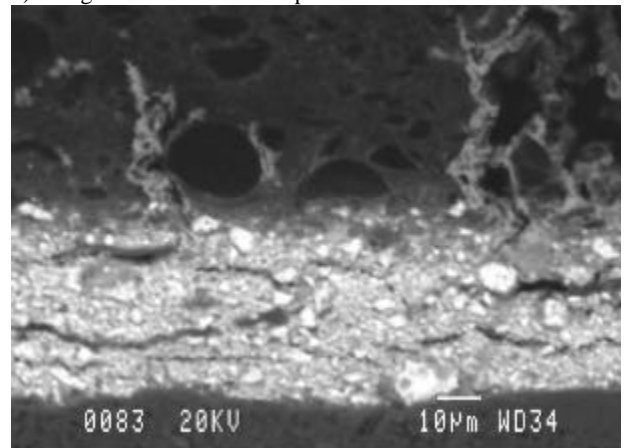
b) Imatge d'electrons retrodispersats.

a) Imatge d'electrons secundaris. *Fractura i dislocació.*

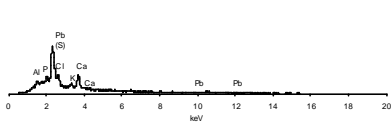
b) Imatge d'electrons retrodispersats.



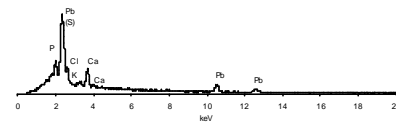
Imatge d'electrons retrodispersats. *L'àrea assenyalada amb un cercle dona una resposta relativament baixa, l'element Pb és el majoritari i en menor proporció el P, Cl, K i Ca associats a l'aglutinant. Les partícules indicades amb una fletxa donen poca resposta, amb una composició semblant a la resta de la capa, però amb l'element Al i una relació de Ca més gran que en les altres zones analitzades.*



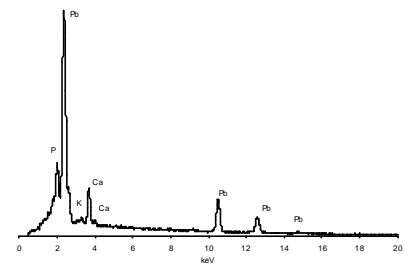
Imatge d'electrons retrodispersats. *S'observa la difusió del compost de plom. En aquesta àrea de difusió dona una composició de Pb i amb una important resposta pels elements P i també Cl, K i Ca associats a l'aglutinant; es troben partícules puntuals de Pb (carbonat de plom/carbonat bàsic de plom).*



Espectre EDS d'una partícula de pigment de la capa 1.



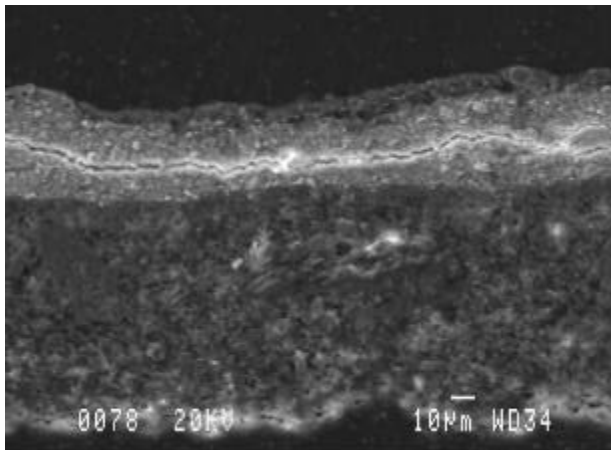
Espectre EDS d'una àrea de la capa de la capa 1.



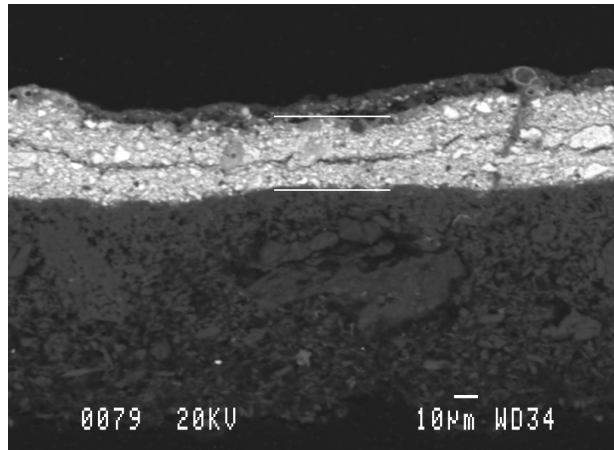
Espectre EDS d'una àrea de difusió de Pb.

Els tres espectres s'han adquirit a 25kV, 1nA i 100s d'una àrea d'iguals dimensions.



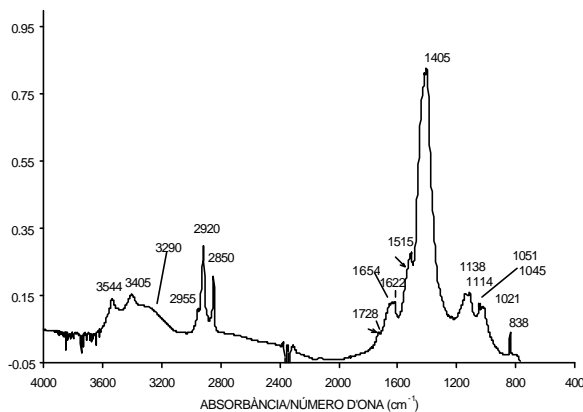


a) Imatge d'electrons secundaris. En aquesta part de la mostra que hi ha hagut desprendiment de la capa de color carmí s'observa una primera capa de guix irregular, arriba fins a 10µm, de composició Ca, S i Si.

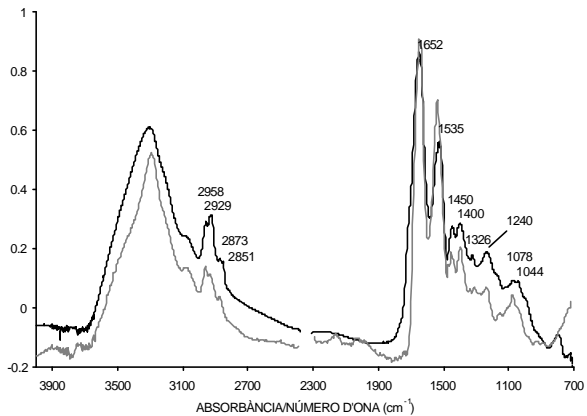


b) Imatge d'electrons retrodispersats. La capa cromàtica, de color rosat, presenta una composició de Pb i partícules puntuals de Hg i S.

**FTIR**



Espectre FTIR de la capa de preparació cromàtica rosada corresponent a la zona on s'ha després la capa cromàtica (microespectroscòpia FTIR, 125 scans, resolució 4cm<sup>-1</sup>), es caracteritza guix (1114, 1138, 1622, 3405, 3544 cm<sup>-1</sup>), blanc de plom (838,1045,1051,1405, 1727, 3537 cm<sup>-1</sup>), i compostos orgànics (medi aglutinant) amb bandes a (3290), 2955, 2920, 2850, 1654, 1622, (~1540), 1515 cm<sup>-1</sup> que es relaciona amb rovell d'ou (els canvis espectrals, banda a 1622 i 1515 cm<sup>-1</sup>, es poden associar a la interacció amb blanc de plom).



Espectre FTIR, en negre d'una partícula carmí de la capa cromàtica (microespectroscòpia FTIR, 125 scans, resolució 4cm<sup>-1</sup>), es determina una substància proteica. L'espectre s'ajusta molt a l'espectre de referència de la clara d'ou amb dos anys d'envelliment (espectre en gris), les petites diferències: major intensitat per la banda a ~ 2930 cm<sup>-1</sup> i a 1044 cm<sup>-1</sup> suggereixen la presència d'àcid carmínic (presenta un doblet característic a 1078 i 1044 cm<sup>-1</sup>).

capes	guix	color	composició elemental	fases inorgàniques associades
capa0	< 1µm		Ca Ca, S	CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O
capa1	<70µm	carminí	partícules (Ca, S, Cl, K, Al) (Pb) (P, Cl, K, Ca)	pigment laca PbCO <sub>3</sub> /2PbCO <sub>3</sub> ·Pb(OH) <sub>2</sub> --- oxalat de calci
capa2	<40µm	rosat clar	Pb (Hg, S)	PbCO <sub>3</sub> /2PbCO <sub>3</sub> ·Pb(OH) <sub>2</sub> HgS cinabri
capa3 preparació		blanca	Ca, S	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O

fases	pigment carmí: pigment laca (elements relacionats Al, Ca) pigment blanc: $PbCO_3/2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$ cerussita/hidrocerussita pigment vermell: HgS cinabri substrat de preparació: $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ guix
aglutinant	capa cromàtica carmí: proteic capa de preparació cromàtica rosada: no determinat substrat de preparació: proteic

**observacions:**

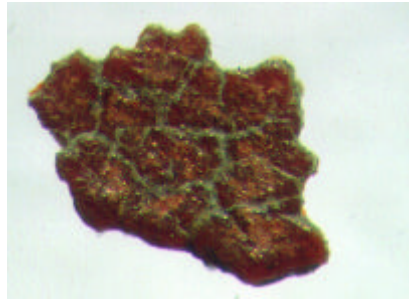
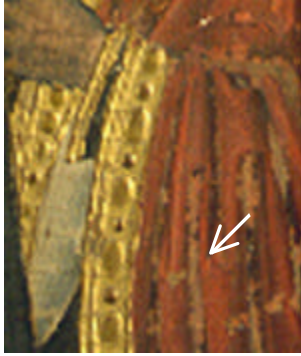
Mostra extreta de la vestimenta d'un dels apòstols de la taula de l'*Ascensió de Jesús*. En aquesta àrea s'observa una pèrdua de capa cromàtica important, que deixa moltes llacunes.

A la capa més superficial, capa 0, apareix Ca i S associat a guix i oxalat de calci (weddelita) determinat tant per difracció de raigs X com per FTIR.

A la capa 1 es determinen unes partícules de formes arrodonides amb baixa resposta a l'anàlisi EDS. Per FTIR s'ha determinat una substància proteica i que, tal com s'ha indicat en el gràfic suggereix l'àcid carmínic com a substància colorant i un medi proteic de clara d'ou. No obstant això, caldrien unes anàlisis més específiques, tècniques de separació, que permetessin determinar la composició quant a aminoàcids i colorants orgànics. No és descartable que el mateix colorant, d'origen animal, vagi associat a una substància proteica. L'alumini dona menys resposta de l'esperada si és que actua d'element quelant. En el conjunt de la capa cromàtica s'ha caracteritzat un petit percentatge de blanc de plom. La determinació de l'aglutinant pel conjunt de la capa es presenta molt complex donat que hi interfereix la cera aplicada com a fixatiu (vegeu explicació posterior) i el medi proteic abans esmentat. Tot i així, el fet d'haver determinat fòsfor i les bandes d'absorció d'infraroig a 1543, 1518  $cm^{-1}$  associables al grup amida i anions carboxilats coordinats al plom, respectivament, pot ser indicatiu de rovell d'ou.

A la capa de preparació cromàtica, capa 2, s'ha determinat cinabri en una matriu de blanc de plom. Des de la capa 2 cap a la capa 1 s'observa la difusió del compost de plom. En l'àrea de difusió s'obté una composició, per EDS, de Pb i amb resposta pels elements P i també Cl, K i Ca associats a l'aglutinant (provablement rovell d'ou o ou). Cal assenyalar que hi pot haver també S però en petita proporció, a causa de l'aglutinant, però a causa que la línia K del sofre es solapa amb les línies M del Pb no l'hem pogut determinar.

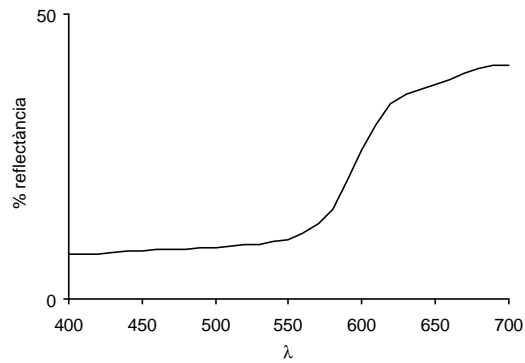
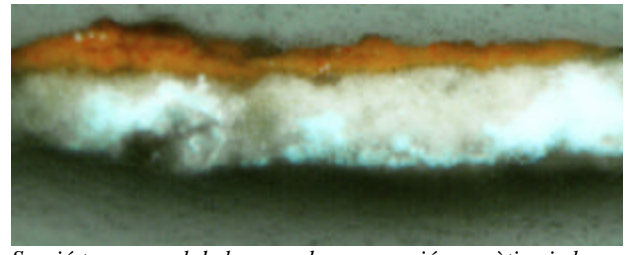
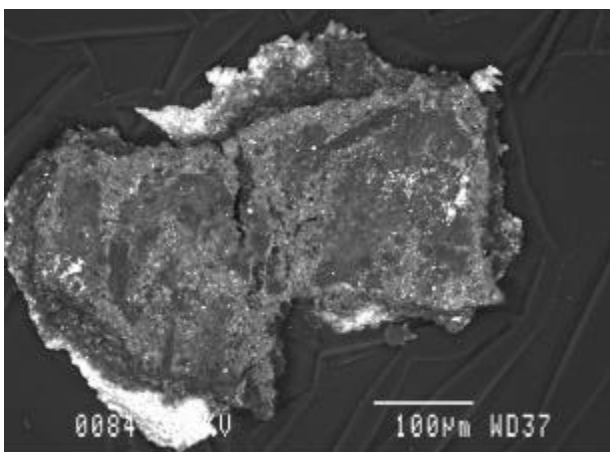
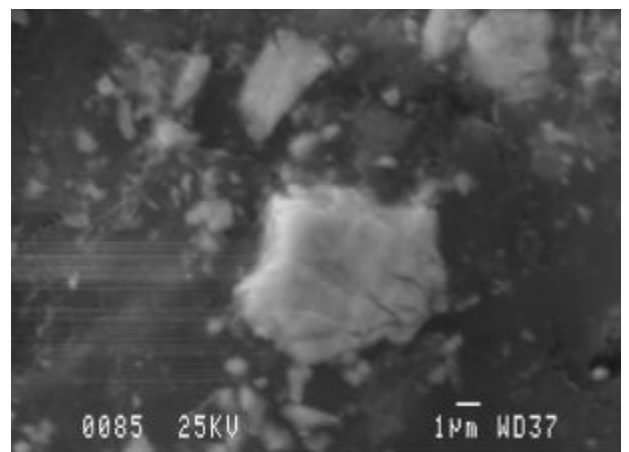
En aquesta mostra, a les àrees on s'ha després la capa cromàtica, s'ha determinat una capa superficial directament sobre la capa de preparació cromàtica, on s'ha determinat guix i quars però no oxalats de calci, i un compost orgànic associat a una cera, caracteritzada per les bandes a l'infraroig a 2955, 2918, 2949  $cm^{-1}$  (stretchings  $CH_2$  i  $CH_3$ ) i els doblets característics a 1473,1462 i a 730,720  $cm^{-1}$  (vibracions *bending* i *rocking* de  $-CH_2$  respectivament), com una cera que ha penetrat cap a l'interior de la capa. Molt probablement es tracta d'un treball de restauració. Les ceres, com a agents de fixació de capes cromàtiques, s'han aplicat des de meitats del segle passat.

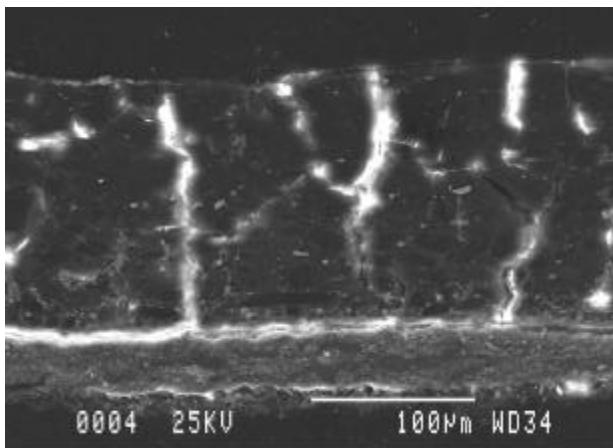
**MOSTRA H17**

Superfície.

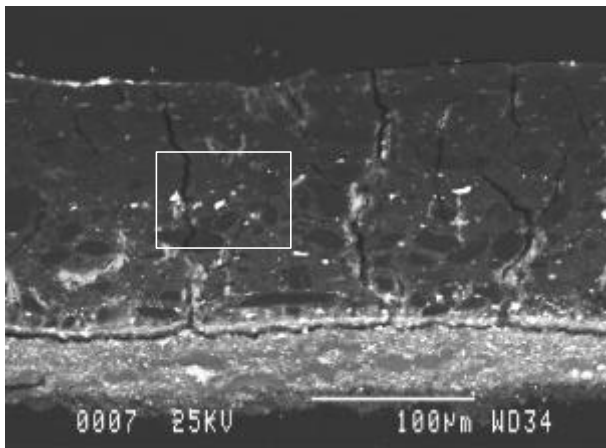


Revers sense la capa de preparació, s'observa la preparació cromàtica.

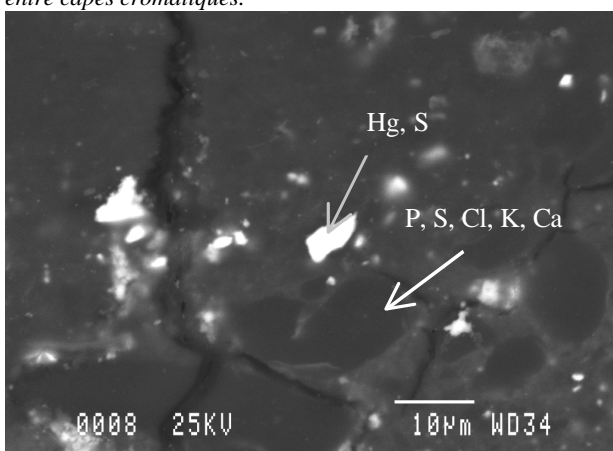
**microscòpia òptica***Secció transversal de les capes cromàtiques.**Secció transversal de la capa de preparació cromàtica i el substrat de preparació blanc.***microscòpia electrònica de rastreig***Imatge d'electrons retrodispersats. Cara superficial.**Imatge d'electrons secundaris. A la superfície es determinen partícules amb composició Hg, S cinabri.*



a) Imatge d'electrons secundaris. Secció transversal. Detall de les capes cromàtiques. S'observa el nivell de clivellat vertical i horitzontal. La fractura horitzontal provoca una descohesió entre capes cromàtiques.



b) Imatge d'electrons retrodispersats.



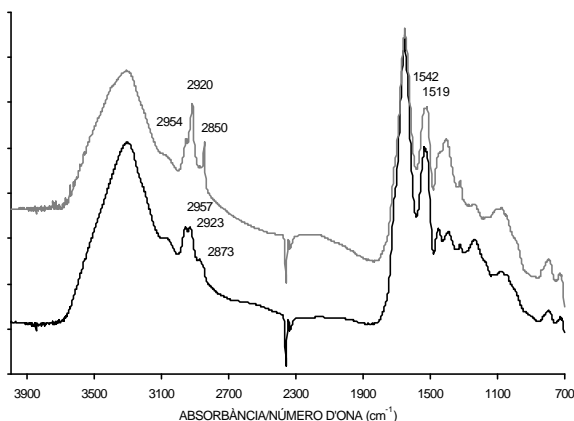
Imatge d'electrons retrodispersats. Les partícules més contrastades presenten una composició de Hg i S associada a cinabri, les més fosques donen poca resposta a l'anàlisi (P, S, Cl, K, Ca) fora de les partícules també amb poca resposta P, S, Cl, K i ara apareix Pb i augmenta la relació de Ca.

capa 0 .....  
 carmí capa1 .....  
 vermell capa 2 .....

preparació capa 3

Descripció de l'estructura de capes

**FTIR**



Espectre FTIR, (microespectroscòpia FTIR, 125 scans, resolució  $4\text{cm}^{-1}$ ) en negre d'una partícula carmí de la capa cromàtica, es determina una substància proteica. L'espectre s'ajusta molt a l'espectre de referència de la clara d'ou, les petites diferències: major intensitat per la banda a  $\sim 2930\text{ cm}^{-1}$  i a  $1044\text{ cm}^{-1}$  suggereixen la presència d'àcid carmínic (presenta un doblet característic a  $1078$  i  $1044\text{ cm}^{-1}$ ) no obstant caldrien assaigs més específics per poder confirmar-ho. En gris es compara l'espectre obtingut de la capa de preparació cromàtica, de composició cinabri i blanc de plom. En l'espectre es determina una petita proporció de cerussita (el cinabri no presenta bandes d'absorció a aquest interval) i matèria orgànica de naturalesa proteica que pot relacionar-se amb ou o rovell d'ou.

capes	gruix	color	composició elemental	fases inorgàniques associades
capa0	<1µm		Ca, S	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O oxalat de calci
capa 1	150 µm	carbí	partícules (Ca, S, Cl, K) Hg, S (Pb) (P, Cl, K, Ca)	HgS PbCO <sub>3</sub> /2PbCO <sub>3</sub> ·Pb(OH) <sub>2</sub>  oxalat de calci
capa2	>50 µm	vermell	Hg, S Pb	HgS PbCO <sub>3</sub> /2PbCO <sub>3</sub> ·Pb(OH) <sub>2</sub> (oxalat de calci)
capa3 preparació			Ca, S	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O guix

fases	pigment carbí: pigment laca(elements relacionats Ca) pigment blanc: PbCO <sub>3</sub> /2PbCO <sub>3</sub> ·Pb(OH) <sub>2</sub> cerussita/hidrocerussita pigment vermell: HgS cinabri substrat de preparació: CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O guix
aglutinant	de la capa cromàtica: proteic de la capa de preparació cromàtica: proteic (rovell d'ou o ou?) del substrat de preparació: proteic

### observacions:

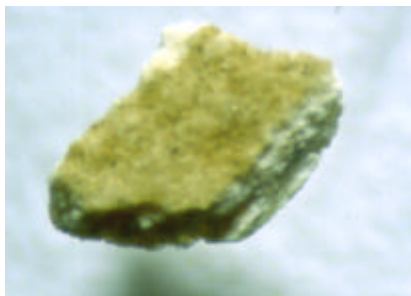
Mostra extreta de la representació de la vestimenta d'un dels apòstols de la taula de l'*Ascensió de Jesús*. En aquesta àrea s'observa una important pèrdua de capa cromàtica, que deixa moltes llacunes on es veu la preparació cromàtica vermella.

La mostra H17 consta de dos fragments: un fragment amb capa de preparació i part d'una capa vermella que fa la funció de preparació cromàtica, i un segon fragment amb part d'aquesta capa preparatòria i totes les altres capes cromàtiques.

S'observa un clivellat vertical i un horitzontal. El clivellat vertical és a causa de la retracció associable al procés ràpid d'assecat de la capa cromàtica. La fractura horitzontal, que es produeix en capes més internes, és causada per un procés d'assecat gradual per capes que provoca una descohesió interna de la mateixa capa i entre capes cromàtiques, tal i com s'observa a les imatges obtingudes al microscopi electrònic. Els dos fenòmens contribueixen a pèrdues de massa pictòrica.

A la capa cromàtica carbí s'ha determinat que, com més a la superfície, més disminueix la proporció de Pb. A les capes més internes, vermelles, s'ha determinat Hg i S associat a cinabri i Pb a cerussita; com més amunt més augmenta la proporció de cinabri cosa que es reflecteix amb un color vermell més saturat.

La mostra presenta moltes semblances amb la mostra anterior H16, naturalesa del pigment laca, etc, però amb la diferència important que hi ha una major proporció de pigment vermell cinabri, cosa que es reflecteix en el to. També en aquesta mostra s'ha determinat cera com agent fixatiu o consolidant, cosa que ha dificultat la determinació del medi aglutinant tal i com ja s'ha comentat per a la mostra H16.

**MOSTRA H18**

Superfície.

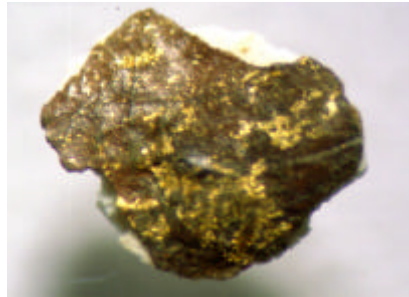
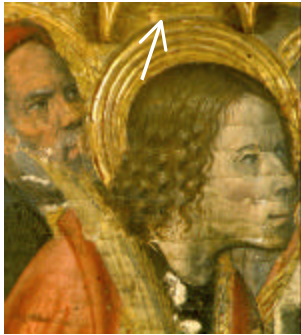
**observacions:**

Aquesta mostra està extreta d'una zona estucada, de la taula dedicada a la *Dormició de la Verge*, amb una aplicació neutre superficial, molt probablement correspon a la intervenció<sup>1</sup> que es va realitzar sota la direcció de Manuel Grau i Mas els anys 30. El motiu d'extreure aquesta mostra ha estat tenir ben determinada la composició d'aquesta massilla per tal que serveixi de referència i ajut per discernir l'originalitat de les mostres.

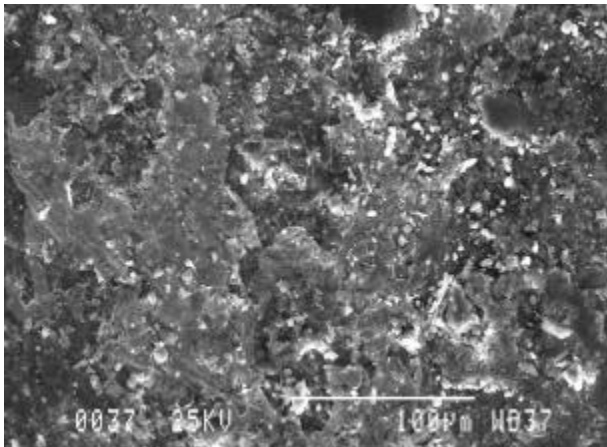
Mitjançant la difracció de raigs X i FTIR s'ha determinat una composició de calcita i una petita proporció de guix.

---

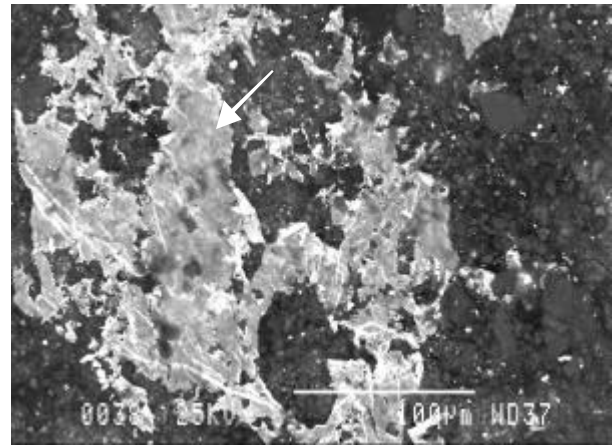
<sup>1</sup> L'any 1936 el retaule del Conestable es va traslladar a la vila d'Olot lloc on es va conservar durant tota la Guerra Civil, durant aquest període es va dur a terme una intervenció sota la direcció de Manuel Grau i Mas.

**MOSTRA H19**

Superfície.

**microscòpia electrònica de rastreig**

a) Imatge d'electrons secundaris. Capa superficial amb restes de daurat. S'observen algunes partícules soltes a la superfície de Ca i de Ca, S.



b) Imatge d'electrons retrodispersats. Les restes de daurat es veuen més clares a la imatge.

capes	gruix	color	composició elemental	fases inorgàniques associades
capa0	<1µm		Ca, S Ca	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O oxalat de calci?
capa1	<i>n.d.</i>	daurat	Au (Ag↓↓)	Au (Ag↓↓)
capa2	<i>n.d.</i>	vermell- terrós	Al, Si, K, Ca, Ti, Fe Ca, S	argila, feldspats i òxids de ferro CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O, CaCO <sub>3</sub> , (oxalat de calci)
capa3 preparació		blanca	Ca, S	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O

fases	daurat: Au (Ag↓↓) pigment terra (bol): argila (caolinita), feldspats i òxids de ferro substrat de preparació: CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O
aglutinant	preparació cromàtica: proteic? substrat de preparació: no determinat

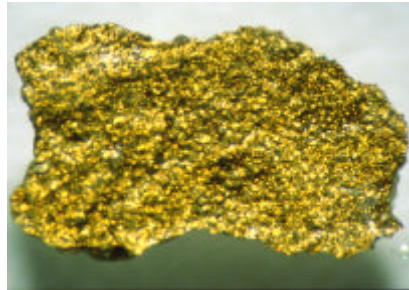
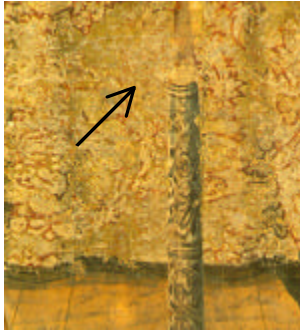
**observacions:**

Daurat de la taula de la *dormició de la Verge*. La mostra està extreta d'una àrea amb poques restes de daurat, a l'entorn, però, el daurat es conserva en bon estat.

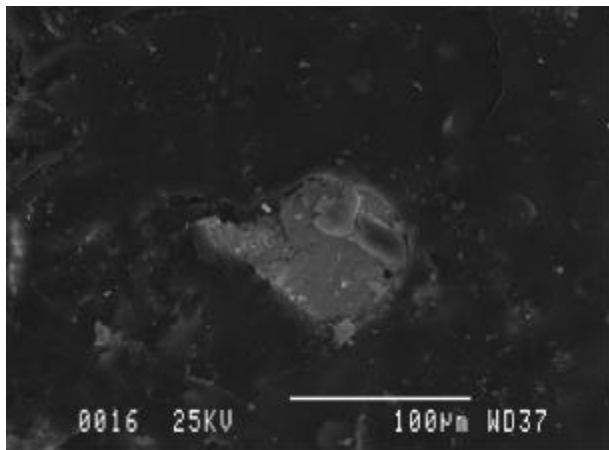
A la mostra s'observa poc daurat i la capa de color terrós corresponent a la preparació cromàtica o bol de l'or. Per la fina làmina daurada s'ha determinat or, aliatge de composició Au (Ag↓↓). El bol és

un pigment terra amb un elevat percentatge d'òxids ferro. L'aglutinant hi és en baixa proporció. La capa de preparació, de guix, també conté poc aglutinant.

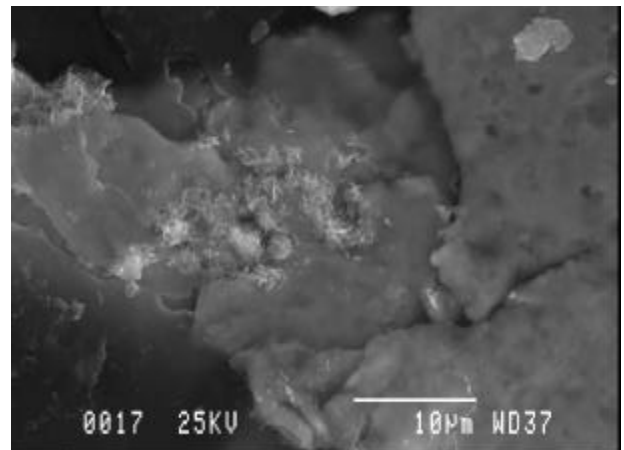


**MOSTRA H20**

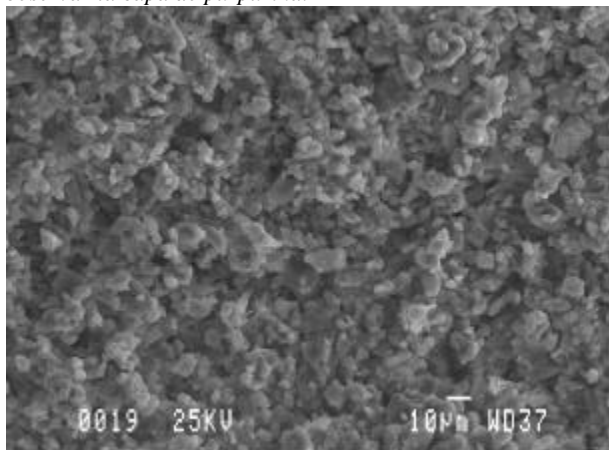
Superfície.

**microscòpia electrònica de rastreig**

Imatge d'electrons secundaris. *Cara superficial, capa de recobrint, al mig la pèrdua d'aquest recobrint permet observar la capa de purpurina.*



Imatge d'electrons secundaris. *S'observen les làmines de la purpurina de Cu.*



Imatge en electrons secundaris. *Capa de preparació de calcita.*

capes	gruix	color	composició elemental	fases inorgàniques associades
capa1	nd		(Fe, Al, Si i Cl)	
capa2	nd		Cu	Cu
capa3	nd	vermell-terrós	Al, Si, K, Fe Ca, S, Ba, Zn	argila, feldpats i òxids de ferro CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O BaSO <sub>4</sub> /ZnS
capa4	nd	blanca	Ca	CaCO <sub>3</sub>

fases	làmines metàl·liques: Cu pigment terra: argila, feldpats i òxids de ferro càrrega: BaSO <sub>4</sub> /ZnS càrregues del pigment CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O guix, BaSO <sub>4</sub> i ZnS substrat de preparació CaCO <sub>3</sub> calcita
aglutinant	no determinat

**observacions:**

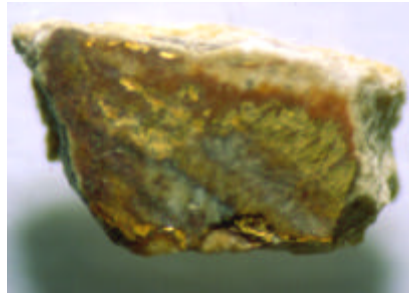
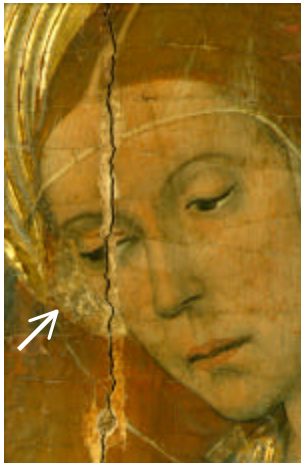
La mostra H20 és un daurat extret d'un detall de la guarnició d'un mantell de *la taula de la Dormició de la Verge*, les anàlisis han confirmat que no correspon a pintura original, sinó que és un retoc.

El daurat està constituït per una purpurina de coure (el difractograma de raigs X s'ajusta a un patró de Cu però els pics apareixen asimètrics i amb un petit desplaçament) amb una modificació del to original per aplicació d'una capa superficial. Aquest recobriment dóna poca resposta a l'anàlisi elemental amb EDS; Fe, Al i Si, i Cl associat a un pigment terra i un compost orgànic que no s'ha determinat. També s'han observat cristallets de Zn i S. La purpurina està situada sobre una capa cromàtica de color vermell-terros amb una composició Al, Si, K i Fe barrejat amb CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O i també BaSO<sub>4</sub> i un compost de Zn que molt probablement es poden associar al pigment anomenat "lithopone"<sup>I</sup> (BaSO<sub>4</sub>/ZnS) el qual es va desenvolupar a la primera meitat del segle XIX. Per altra banda la mostra presenta una capa de preparació de composició CaCO<sub>3</sub> (calcita), diferent, per tant, de la capa de preparació trobada a la resta de mostres. Així el CaCO<sub>3</sub> pot correspondre a un massillat d'alguna intervenció<sup>II</sup>, probablement de la restauració realitzada els anys 30.

<sup>I</sup> Industrial Inorganic Pigments. VCH 1993.

<sup>II</sup> Restauració realitzada l'any 1937 pe Manuel Grau i Mas.

**MOSTRA H21**

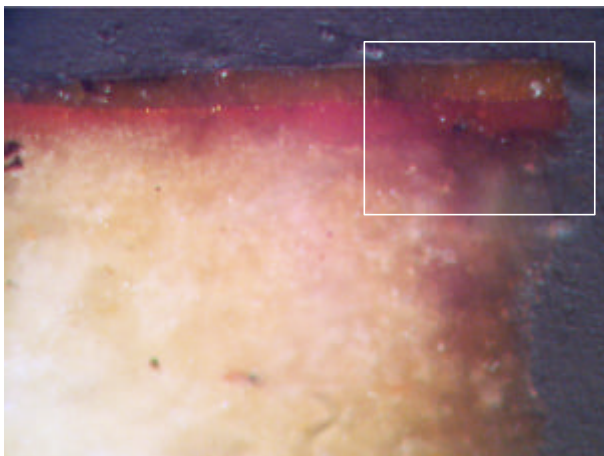


Superfície.

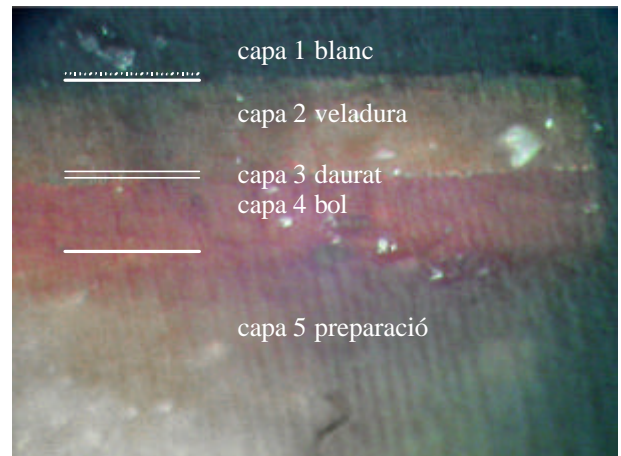


Superfície.

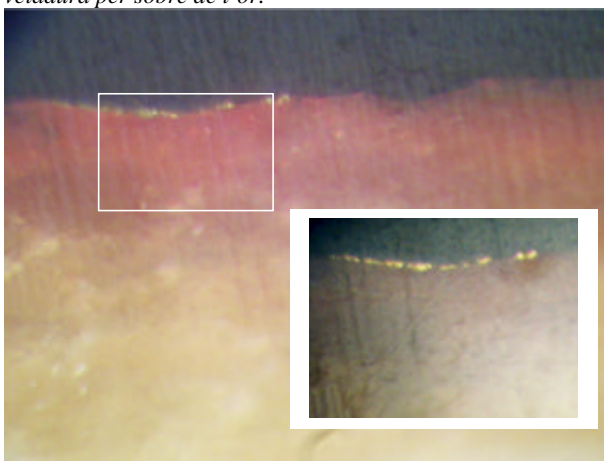
**microscòpia òptica**



*Secció transversal. En aquesta zona es pot observar una veladura per sobre de l'or.*

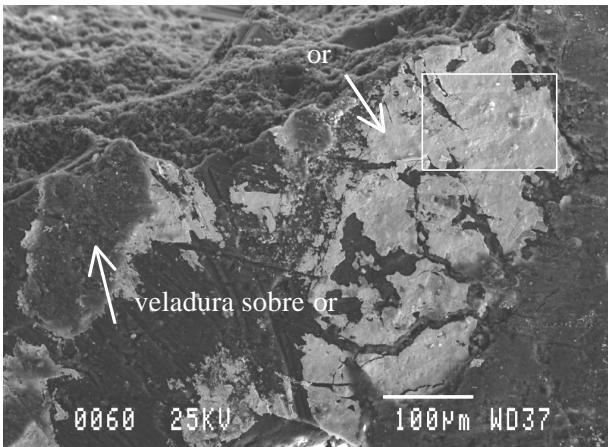


Descripció de l'estratigrafia.

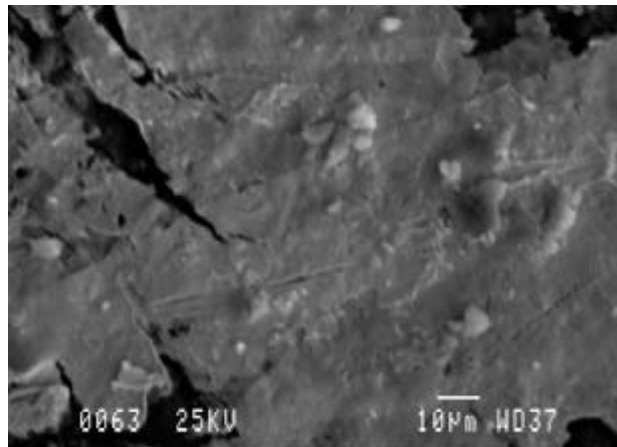


*Secció transversal. En aquesta zona apareix l'or en superfície, sobre el bol.*

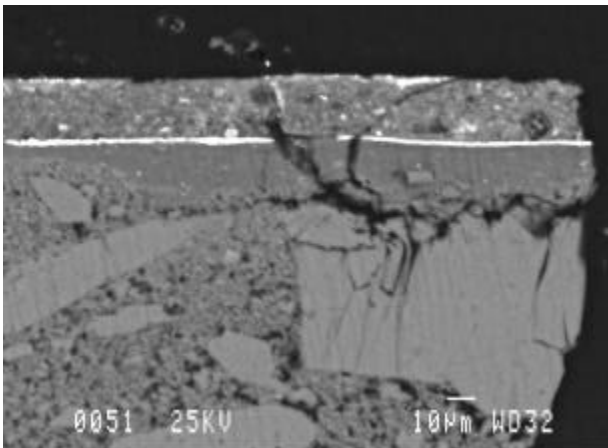
**microscòpia electrònica de rastreig**



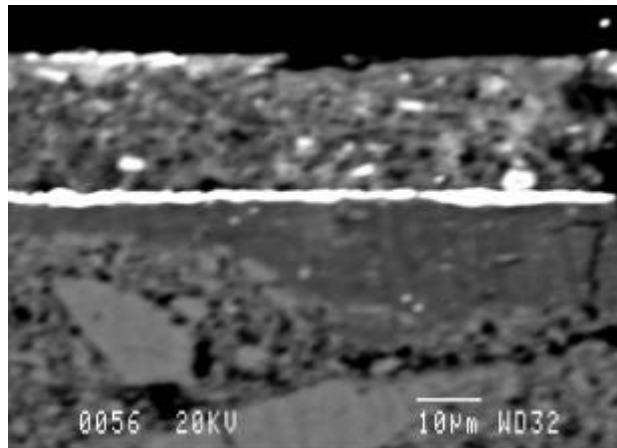
Imatge en electrons secundaris. Superfície. S'observen els restes de daurat així com restes de veladura sobre el daurat.



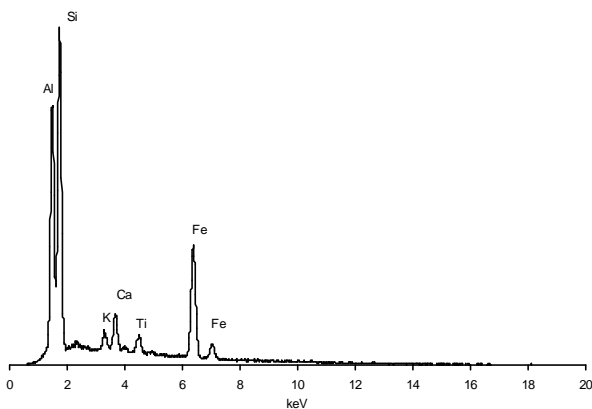
Imatge en electrons secundaris. Detall de l'or de la superfície



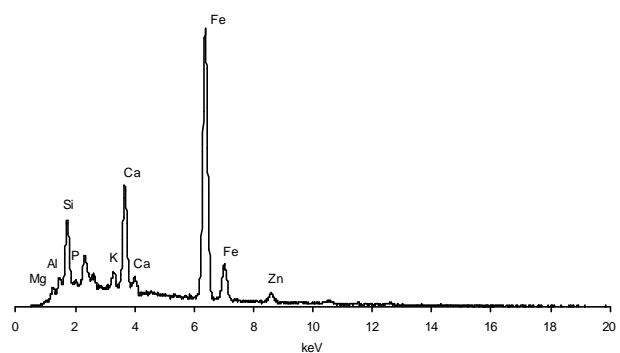
Imatge en electrons retrodispersats. Secció transversal.



Imatge en electrons retrodispersats. Secció transversal, s'observa en superfície una capa molt fina i discontinua de Pb (cerussita/hidrocerussita), seguit d'una veladura Mg, Al, Si, P, K, Ca, Fe, una capa Au (Cu<sup>-</sup>, Ag<sup>-</sup>) i per sota el bol Al, Si, K, Ca, Ti, Fe. La capa més inferior correspon a la preparació de guix.



Espectre EDS de la capa 4, correspon a una composició característica de bol. (25kV, 1nA)



Espectres EDS de la capa 2, correspon a una veladura. (25kV, 1nA)

capes	gruix	color	composició elemental	fases inorgàniques associades
capa 0	< 1µm		Ca, S	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O
capa1	< 1µm	blanc	Pb	PbCO <sub>3</sub> /2PbCO <sub>3</sub> ·Pb(OH) <sub>2</sub> (?)
capa2 veladura	20 µm	ocre	Fe, Ca, Si, S, Mg, Al, P, Cl, K	òxids de ferro hidratats CaCO <sub>3</sub> , CaSO <sub>4</sub> silicats
capa3 daurat	1.25-2.5µm		Au, (Cu, Ag)↓	Au/(Cu, Ag)↓
capa4 bol	20 µm		Al, Si, Fe, K, Ca, Ti (Cl)	argila, feldspats, òxids de ferro
capa 5 preparació			Ca, S	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O

fases	pigment blanc: PbCO <sub>3</sub> /2PbCO <sub>3</sub> ·Pb(OH) <sub>2</sub> cerussita/hidrocerussita pigment terra ocre de la veladura: òxids de ferro hidratats (silicats, calcita, guix...) daurat: aliatge Au/(Cu, Ag)↓ pigment terra de la preparació cromàtica: òxids de ferro, feldspats, argila substrat de preparació: CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O guix
aglutinant	preparació cromàtica: proteic substrat de preparació: proteic

### observacions:

La mostra està extreta del daurat de l'aurèola de la Mare de Déu representada a la taula de la *Nativitat*, per sobre del daurat hi ha pintat el vel blanc, que hi dóna transparència.

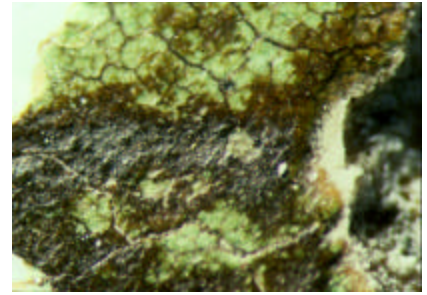
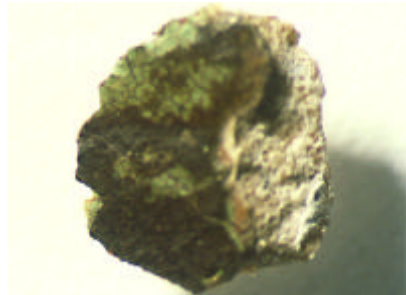
La capa 1 correspon a una fina i discontinua capa de carbonat de plom (cerussita/hidrocerussita) d'un plomejat o reflex superficial del vel de la Mare de Déu, per sobre d'una veladura. La capa 2 és una veladura, discontinua, de tonalitat ocre i la què s'ha determinat un important percentatge de Fe; el pigment correspon a una terra ocre que és una mescla d'òxids de ferro (en els ocres grocs la goethita i/o hidròxids de ferro poc cristal·lins són els compostos que li donen el color característic), de silicats d'alumini (argiles), de quars i d'impureses diverses (calcita, guix...). En aquesta capa també s'ha determinat P, K i Cl associat a l'aglutinant; el K en part es relaciona amb la terra en forma de feldspats incorporat a l'argila.

La capa 3 és una làmina d'or en que hi ha present traces de Cu i Ag (aliatge), en el difractograma obtingut s'observa una inversió de pics (pic 2.03 més intens que 2.3).

La capa 4 és una capa de preparació cromàtica, bol vermell-terros, amb una composició Al, Si, Fe, K, Ca, Ti associat a una terra vermella rica amb òxids de ferro. L'aglutinant és de naturalesa proteica.

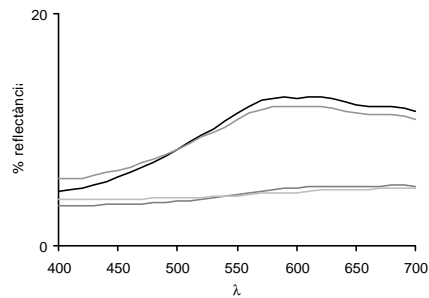
La capa 5 és una preparació blanca de guix aglutinada amb medi proteic escàs.

**MOSTRA H22**

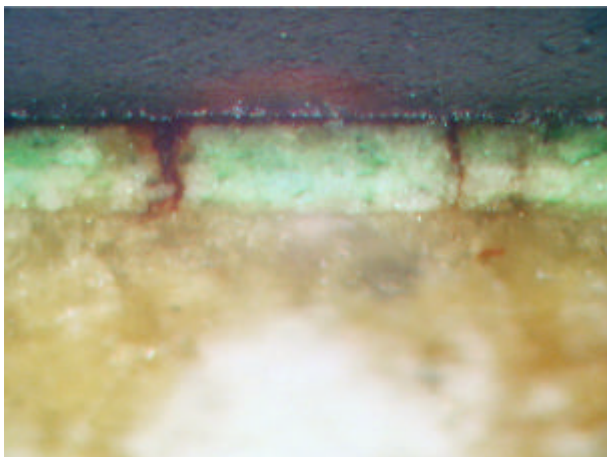


Superfície.

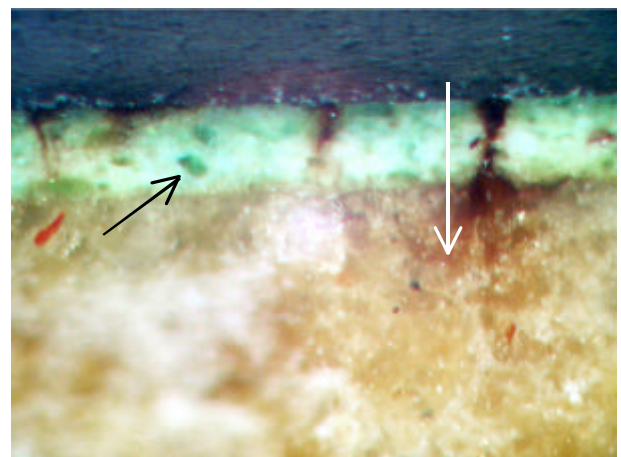
Detall de la superfície. S'observen zones de verd net i zones en que hi ha una capa superficial fosca.



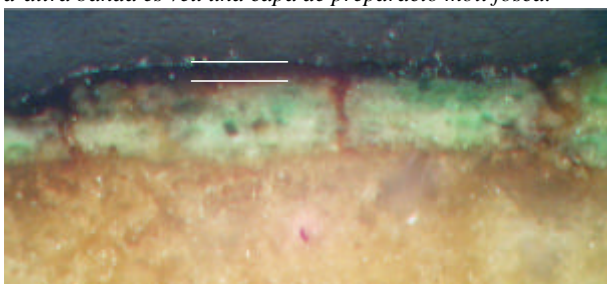
**microscòpia òptica**



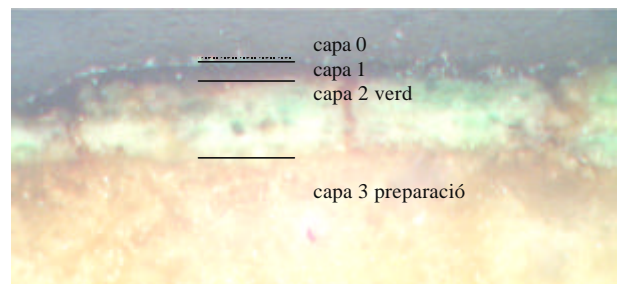
Secció transversal. La capa superficial té un gruix irregular, s'observa com el clivellat de la capa cromàtica arriba fins a la capa de preparació i a penetrat el "vernís" fins a l'interior, d'altra banda es veu una capa de preparació molt fosca.



Secció transversal. S'observen partícules de pigment verd ben definides i es veu com a penetrat el "vernís" o capa superficial fins a la capa de preparació.

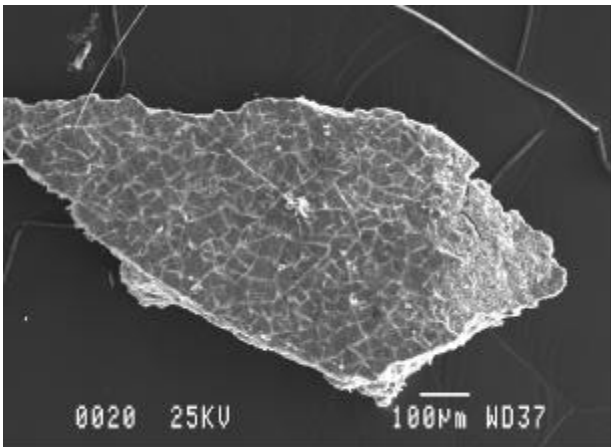


Detall de la capa cromàtica, s'observa una capa superficial molt gruixuda i fosca.

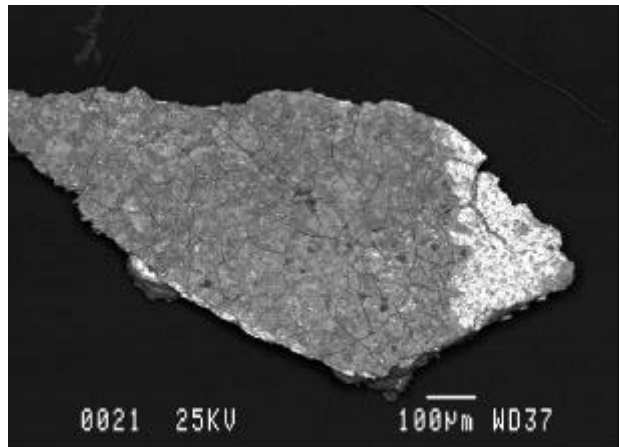


Descripció de l'estratigrafia.

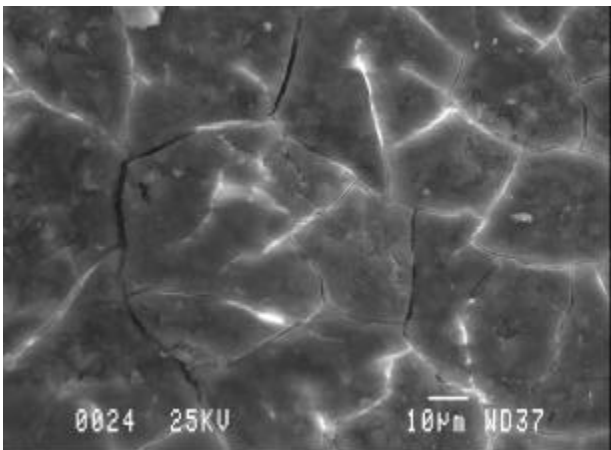
**microscòpia electrònica de rastreig**



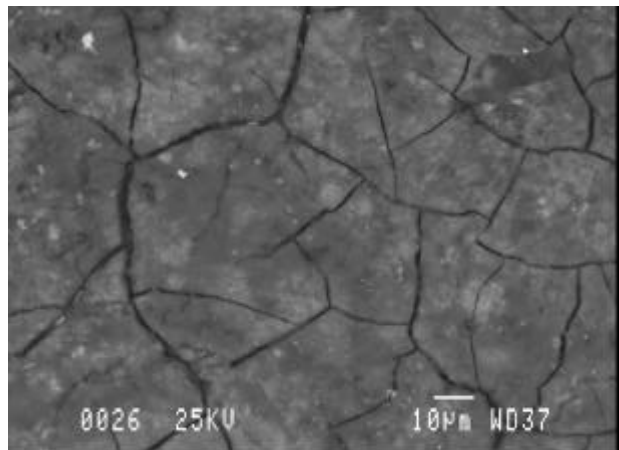
a) Imatge d'electrons secundaris. *Cara superficial.*



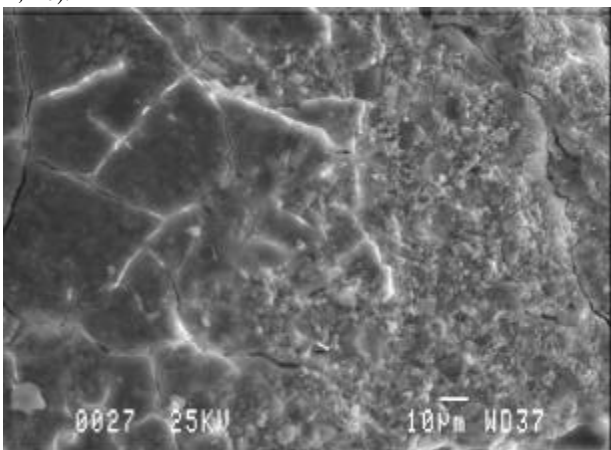
b) Imatge d'electrons retrodispersats. *La zona més clara correspon a la zona més verda, i la més fosca a la zona marronosa.*



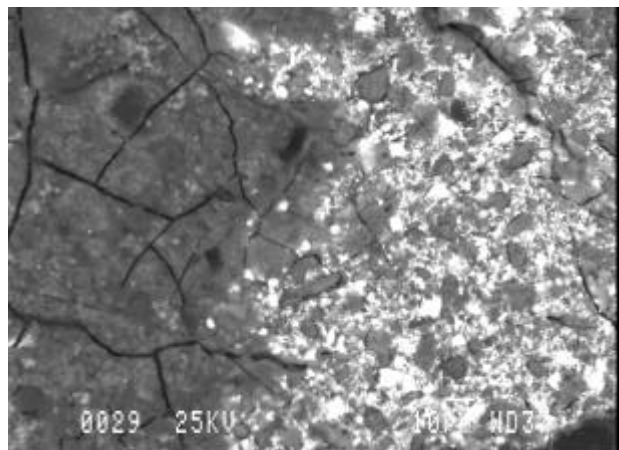
a) Imatge d'electrons secundaris. *Clivellat superficial. Reticle de clivelles superficial Composició: Pb, S, Ca, Cu (Al, Si, Cl, K, Fe).*



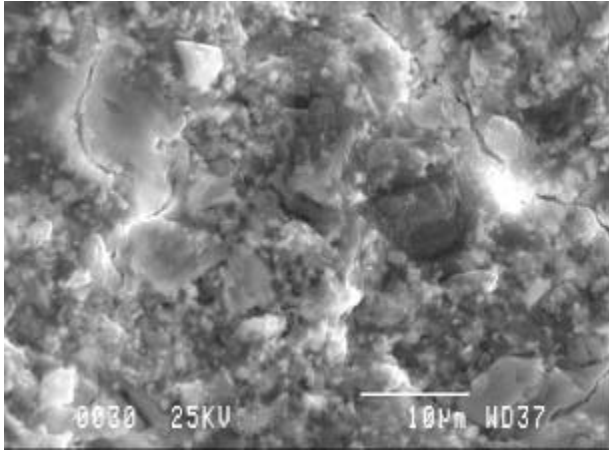
b) Imatge d'electrons retrodispersats.



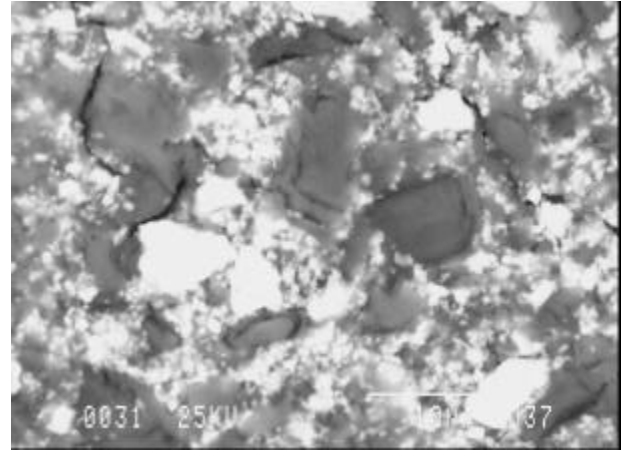
a) Imatge d'electrons secundaris. *La imatge correspon a una zona frontera entre la primera capa i la capa verda.*



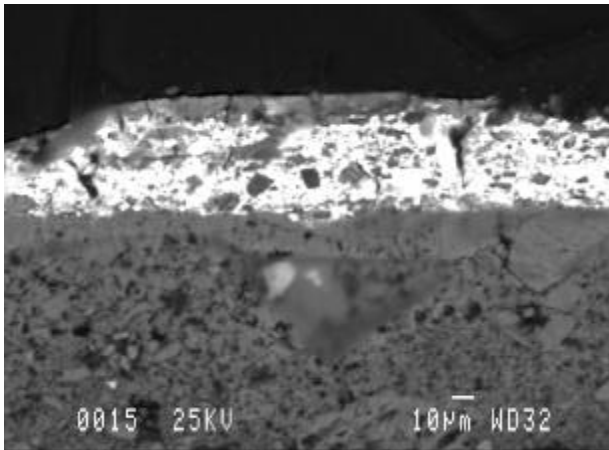
b) Imatge d'electrons retrodispersats.



Imatge d'electrons secundaris. Correspon a la superfície de la capa de color verd.

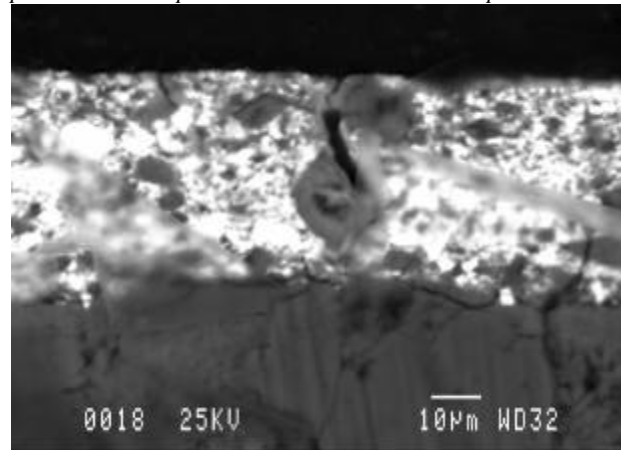


Imatge d'electrons retrodispersats. Correspon a la superfície de la capa de color verd, barreja de pigment blanc de Pb (carbonat de plom) i verd amb composició Cu i Cl. Les partícules de pigment verd (les partícules fosques a la imatge) de composició Cu i Cl tenen dimensions de fins a 10 μm, presenta una àmplia distribució de dimensió de partícula.

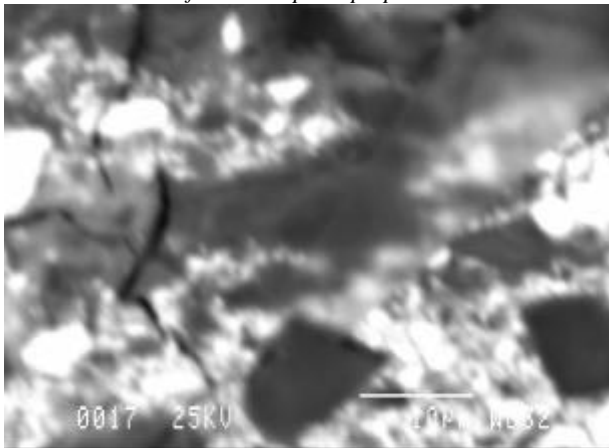


Imatge d'electrons retrodispersats. Secció transversal. S'observa una primera capa més fosca, l'anàlisi ha donat Pb, Cu, Ca, S, Cl i K. Aquesta primera capa conté menys proporció de Pb que la segona.

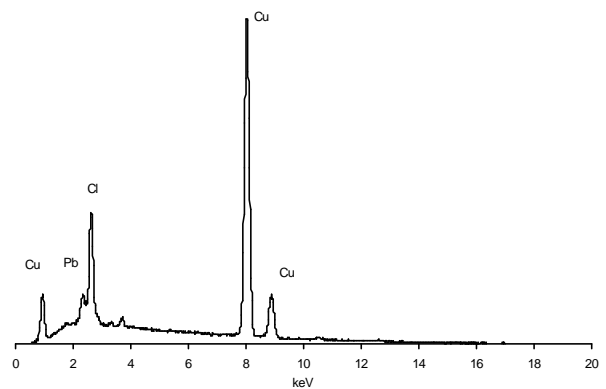
S'observen dos nivells de clivellat, unes esquerdes només comprenen la primera capa, mentre d'altres a major distància entre elles arriben fins a la capa de preparació.



Imatge d'electrons retrodispersats. Secció transversal. En aquesta zona de la mostra la primera capa no hi és present. La capa cromàtica, verda, presenta un elevat percentatge de Pb (blanc de plom).



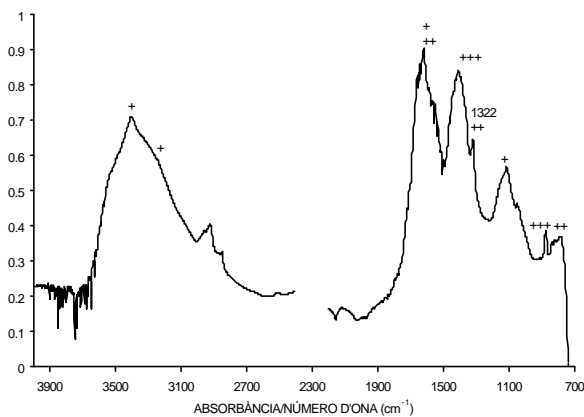
Imatge obtinguda d'electrons retrodispersats. S'observa la barreja de partícules de composició diferent, més fosques Cu i Cl, més clares Pb. Les partícules de pigment verd algunes tenen dimensions properes a 10 μm.



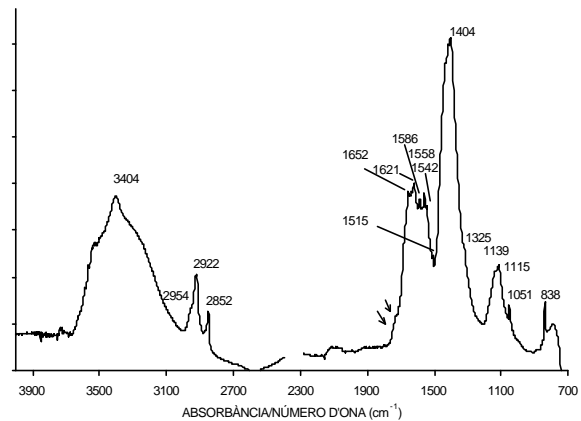
Espectre obtingut d'una partícula de pigment verd, a 20kV, 3nA i 100s. Es determina Cu i Cl (el plom es del carbonat de plom/carbonat bàsic de plom en què està barrejat el pigment verd).



## FTIR



Espectre FTIR (microespectroscòpia FTIR, 125 scans, resolució  $4\text{ cm}^{-1}$ ). *Capa superficial marronosa. Indicat amb un asterisc: guix; amb dos: oxalat de calci; amb tres: calcita.*



Espectre FTIR (microespectroscòpia FTIR, 125 scans, resolució  $4\text{ cm}^{-1}$ ). *Capa de color verd. Cerussita, una petita proporció de guix (del substrat de preparació), una substància orgànica que es relaciona amb rovell d'ou i apareixen unes bandes entre 1550 i 1600 que es relacionen amb el pigment verd (acetats?).*

capes	guix	color	composició elemental	fases inorgàniques associades
capa0	<1 $\mu\text{m}$		Ca, S (Al, Si, K, Fe)	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O oxalat de calci CaCO <sub>3</sub> pols
capa1	~10 $\mu\text{m}$	marró terrós	Pb (S), Ca, Cu, K, Cl	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O oxalat de calci CaCO <sub>3</sub> PbCO <sub>3</sub> /2PbCO <sub>3</sub> ·Pb(OH) <sub>2</sub>
		negre	K	C amorf (?)
capa2	~40 $\mu\text{m}$	verd	Pb Cu, Cl (P)	PbCO <sub>3</sub> /2PbCO <sub>3</sub> ·Pb(OH) <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> Cl(OH) <sub>3</sub> i altres fases
capa3 preparació			Ca, S	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O (oxalat de calci)

fases	pigment verd: Cu <sub>2</sub> Cl(OH) <sub>3</sub> i altres fases no identificades pigment blanc: PbCO <sub>3</sub> /2PbCO <sub>3</sub> ·Pb(OH) <sub>2</sub> cerussita /hidrocerussita pigment negre: C amorf (element associats K) substrat de preparació: CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O
aglutinant	capa cromàtica: proteic (rovell d'ou o ou) substrat de preparació: proteic

## observacions:

Fragment extret del vestit de color verd de sant Josep representat a la taula de la *Nativitat*. Aquesta mostra forma part d'un grup de mostres, H22-H26, extretes amb la intenció de determinar l'abast de la capa superficial enfosquida.

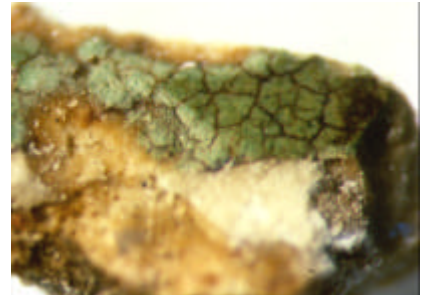
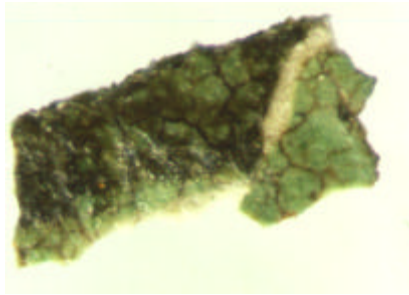
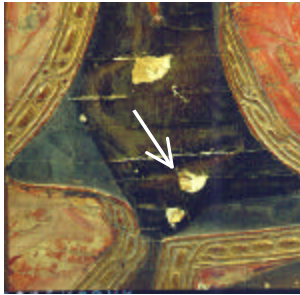
A la capa superficial es determina guix, calcita i oxalat de calci i silicats (pols). L'oxalat de calci també es determina a totes les altres capes. Les àrees on en fer la preparació, s'observen marró terrós per

transmissió, presenten una major proporció d'oxalats, mentre que a les zones que s'observen més negres, de la capa 1, s'hi determina més guix i/o calcita i K que pot estar relacionat amb un pigment negre de C d'origen vegetal. El Pb i el Cu determinats a la capa 1 poden haver difós des de la capa cromàtica (capa 2), el Cl pot estar relacionat amb l'aglutinant i amb el pigment de coure.

A la capa 2 augmenta molt la proporció de Pb, carbonat de plom. El Cu i el Cl van associats,  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ ; en algunes partícules de Cu hi ha poca resposta de Cl cosa que suggereix una mescla de d'acetats de coure (banda entre  $1560\text{-}1610\text{ cm}^{-1}$ ) i altres fases no determinades (banda a  $820\text{ cm}^{-1}$ ). Cal destacar que no apareix pigment groc com en altres mostres de color verd. Pel que fa a l'aglutinant s'han determinat bandes d'absorció a l'infraroig:  $2954, 2922, 2952\text{ cm}^{-1}$ , a  $1543, (1515\text{-}1509)\text{ cm}^{-1}$ , que, relacionat amb la determinació de fòsfor, suggereix que es tracti de rovell d'ou o ou.

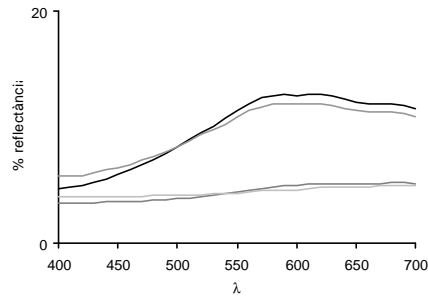
La capa 3, capa de preparació, en alguns punts té un aspecte molt enfosquit; la mostra està extreta d'una zona propera a un retoc de manera que pot ser consolidant. Per l'anàlisi amb FTIR s'ha reservat un fragment aparentment no enfosquit, s'ha obtingut un espectre semblant al d'altres mostres, guix i escàs aglutinant proteic.

**MOSTRA H23/H26**

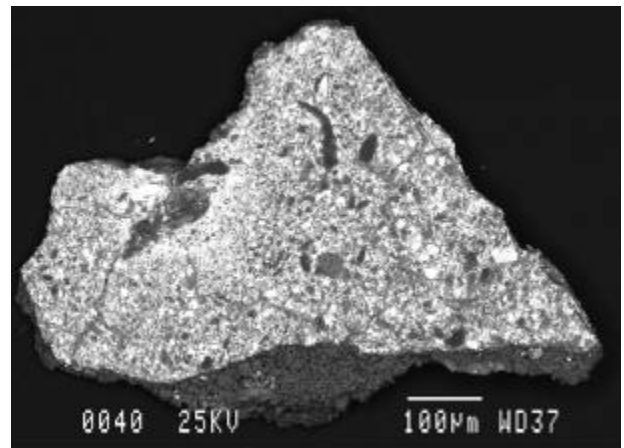
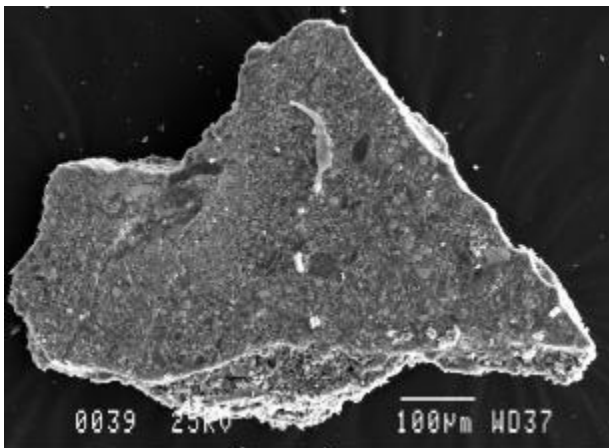


Superfície mostra H23.

Superfície mostra H26.

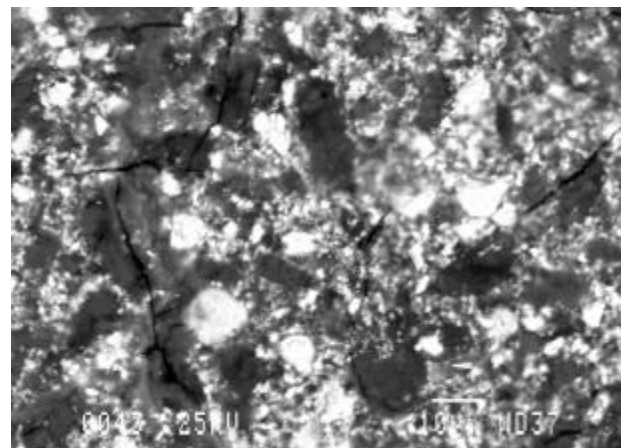
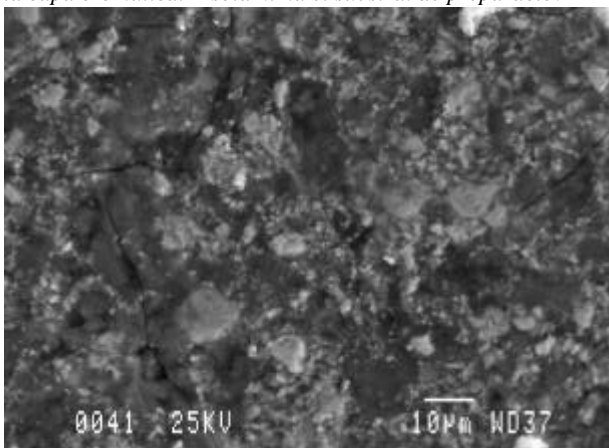


**microscòpia electrònica de rastreig (mostra H23)**



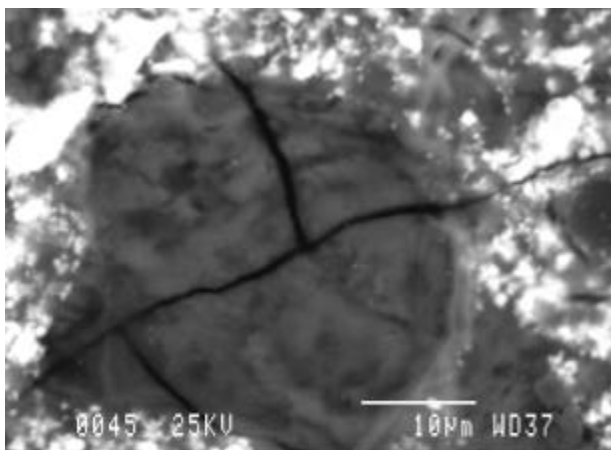
a) Imatge d'electrons secundaris. Cara superficial, correspon a la capa cromàtica. A sota hi ha el substrat de preparació.

b) Imatge d'electrons retrodispersats.



a) Imatge d'electrons secundaris Capa cromàtica, barreja de materials i distribució de partícula irregular. S'observen clivelles.

b) Imatge d'electrons retrodispersats Composició Pb, Cu (Cl).



Imatge d'electrons retrodispersats. Partícula de pigment de composició Cu i Cl en menys proporció.

capes	guix	color	composició elemental	fases inorgàniques associades
capa1	<i>n.d.</i>	verd	Pb Cu (Cl)	PbCO <sub>3</sub> /2PbCO <sub>3</sub> ·Pb(OH) <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> Cl(OH) <sub>3</sub> i altres fases
capa2	<i>n.d.</i>	blanca	Ca, S	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O
preparació				CaCO <sub>3</sub>

fases	pigment blanc PbCO <sub>3</sub> /2PbCO <sub>3</sub> ·Pb(OH) <sub>2</sub> cerussita/hidrocerussita pigment verd: Cu <sub>2</sub> Cl(OH) <sub>3</sub> i altres fases no identificades substrat de preparació CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O guix
aglutinant	capa cromàtica: proteic (rovell d'ou o ou) substrat de preparació de guix: proteic (cola animal?)

#### observacions:

Fragment extret del vestit verd de sant Josep representat a la taula de la *Nativitat*. Aquesta mostra forma part d'un grup de mostres, H22-H26, extretes amb la intenció de determinar l'abast de la capa superficial enfosquida.

S'ha analitzat la zona que correspon al verd net i que està situada directament sobre el substrat de preparació, s'ha obtingut una composició semblant que per la capa cromàtica de la mostra H22.

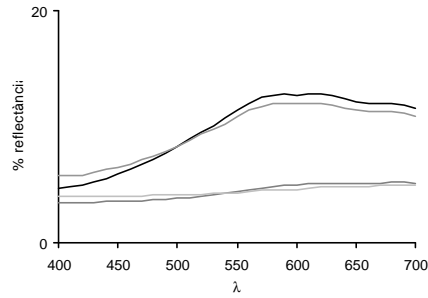
En un extrem de la mostra, molt localitzat, s'ha determinat a la capa de preparació un alt contingut de calcita, cosa que s'associa a un estocat ( la mostra està extreta de la vora d'un massillat que podria correspondre a una restauració realitzada els anys 30). Es va extreure un petit fragment del massillat, **mostra H25** (calcita, aglutinant proteic -cola animal-), per tal d'establir la comparació.

**MOSTRA H24**

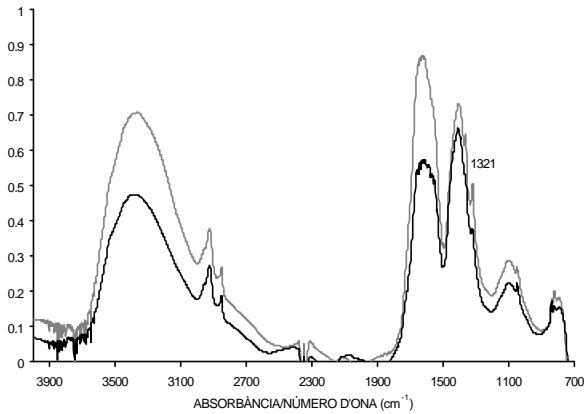


Superfície.

Detall.



**FTIR**



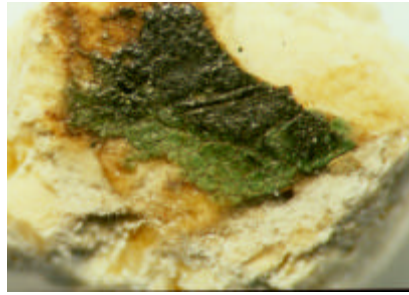
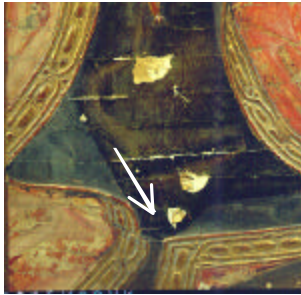
Espectre FTIR (microespectroscòpia FTIR, 125 scans, resolució 4cm<sup>-1</sup>). En negre espectre de la capa cromàtica i en gris espectre d'una àrea de color vermell-terros més superficial. Al darrer espectre es mostra una major absorbància de la banda a 1321 cm<sup>-1</sup> relacionada amb oxalat de calci. .

fases	pigment verd: $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ i fases (acetats de coure,...) no identificades pigment blanc: $\text{PbCO}_3/2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ cerussita /hidrocerussita substrat de preparació: $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
aglutinant	capa cromàtica: proteic (ou o rovell d'ou) substrat de preparació: proteic

**observacions:**

Fragment extret del vestit de color verd de sant Josep representat a la taula de la *Nativitat*. Aquesta mostra forma part d'un grup de mostres, H22-H26, extretes amb la intenció de determinar l'abast i composició de la capa superficial enfosquida (vegeu resultats mostra H22).

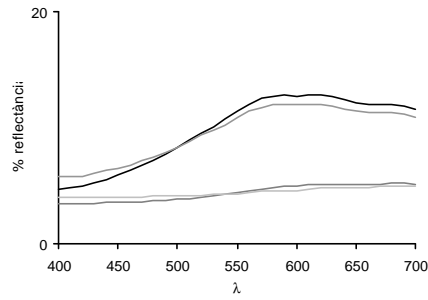
**MOSTRA H27**



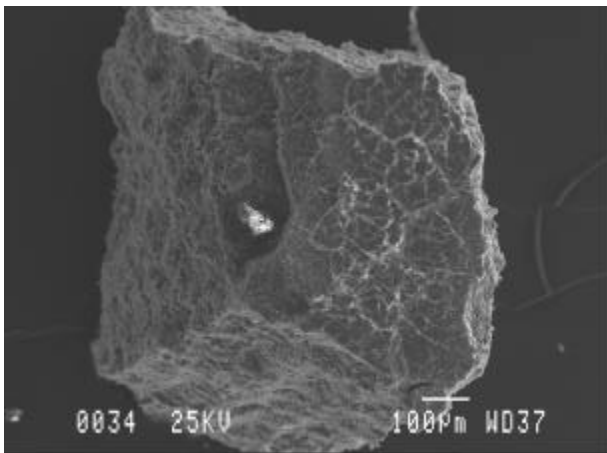
verd fosc capa 1 \_\_\_\_\_  
 verd clara capa 2 \_\_\_\_\_  
 preparació capa 3

Descripció de l'estructura de capes.

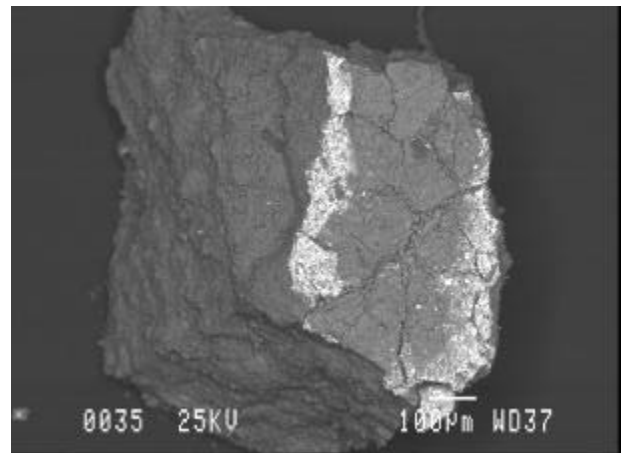
Superfície.



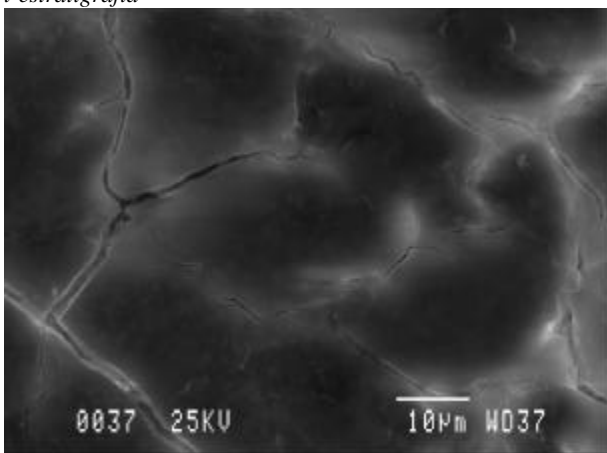
**microscòpia electrònica de rastreig**



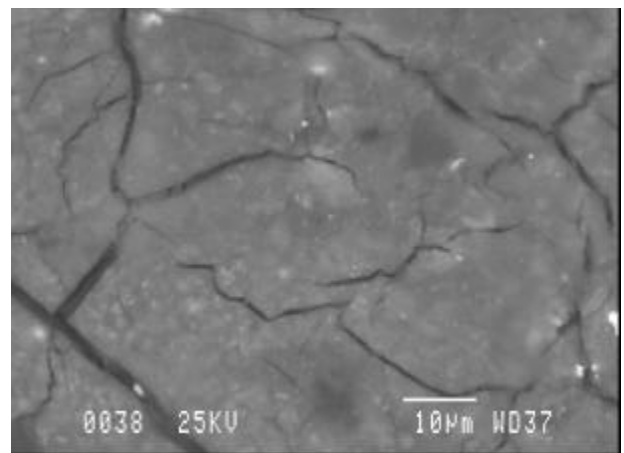
a) Imatge d'electrons secundaris. *Fragment on s'observa l'estratigrafia*



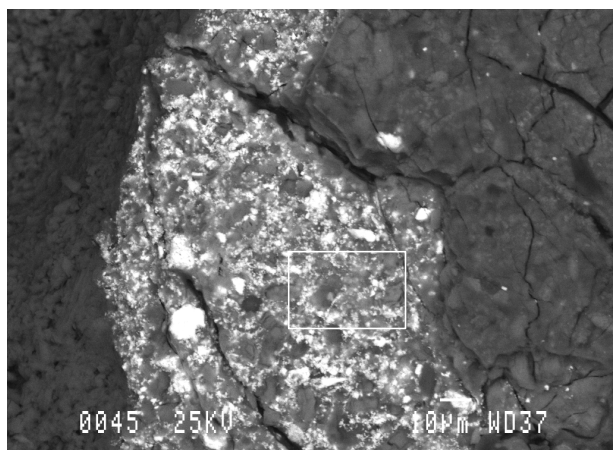
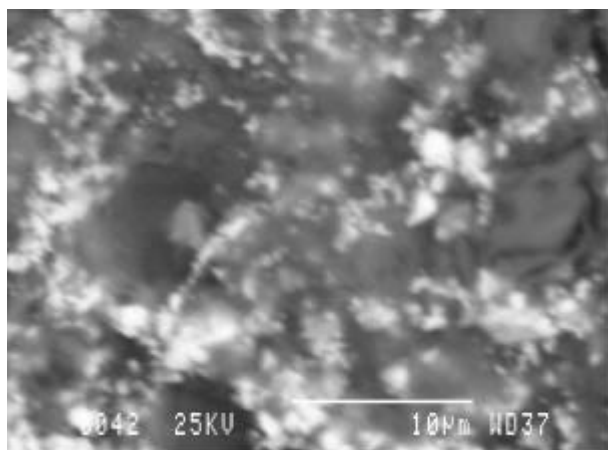
b) Imatge d'electrons retrodispersats.



a) Imatge d'electrons secundaris. *Detall de la cara superficial, s'observa el clivellat.*



b) Imatge d'electrons secundaris.

Imatge d'electrons retrodispersats. *Detall de l'estratigrafia.*Imatge d'electrons retrodispersats. *Detall de la capa cromàtica verda.*

capes	guix	color	composició elemental	fases inorgàniques associades
capa1	nd	verd-fosc	Cu, Cl (Pb) (P, K, Ca, Cl)	fases no determinades $PbCO_3/2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$ C amorf (?)
capa2	nd	verd	Pb Cu, Cl (P, Ca)	$PbCO_3/2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$ fases no determinades
capa3 preparació	nd	blanc	Ca, S	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$

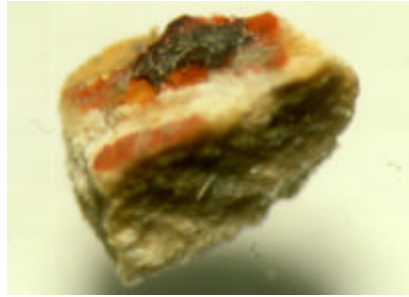
fases	pigment verd: Cu, Cl fases no determinades, atribuïbles a $Cu_2Cl(OH)_3$ pigment blanc $PbCO_3/2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$ cerussita/hidrocerussita pigment negre: C amorf (?) substrat de preparació $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ guix
aglutinant	capa cromàtica: no determinat substrat de preparació: proteic (cola animal <sup>1</sup> )

**observacions:**

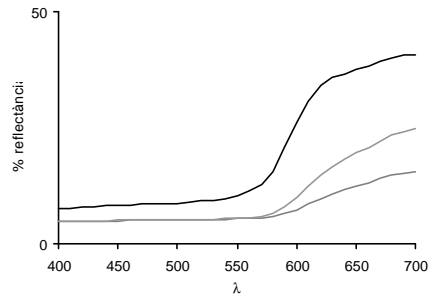
Fragment extret del vestit de color verd de sant Josep representat a la taula de la *Nativitat*. Aquesta mostra forma part d'un grup de mostres, H22-H27, extretes amb la intenció de determinar l'abast i composició de la capa superficial enfosquida.

La primera capa dóna una relativa baixa resposta, comparada amb la segona capa, associada a un major percentatge d'aglutinant, cosa que es reflecteix per una major resposta, a la capa 1, de P i K. Això no obstant, el K també es relaciona, molt probablement, amb el pigment negre (partícules negres observades amb microscòpia òptica) associat a carbó amorf d'origen vegetal. Per altra banda, a la segona capa cromàtica augmenta notablement la relació de  $PbCO_3/2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$  cerussita/hidrocerussita respecte el pigment verd.

<sup>1</sup> Confirmat per cromatografia líquida d'alta resolució HPLC. Mostra de aprox. 0.005 g.

**MOSTRA H28**

Superfície.  
S'observa una incisió de bisturí.



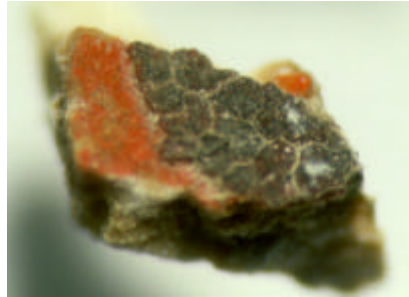
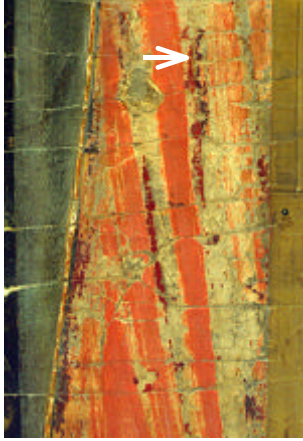
fases	pigment vermell:pigment laca (compostos associats alum, sulfat doble d'alumini i potassi?) pigment vermell: HgS cinabri pigment blanc : $\text{PbCO}_3/2\text{PbCO}_3\cdot\text{Pb}(\text{OH})_2$ cerussita/hidrocerussita substrat de preparació: $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ guix
aglutinant	capa cromàtica carmí: proteic capa vermella: no determinat capa substrat de preparació: no determinat

**observacions**

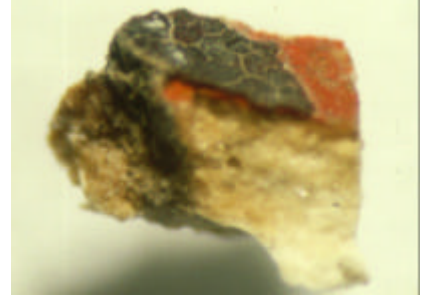
Fragment extret de la representació del mantell de color carmí de sant Josep representat a la taula de la *Nativitat*.

En aquest motiu s'ha perdut bona part de les capes cromàtiques. De fet només queden restes aïllats amb totes les capes cromàtiques. Aquesta mostra s'ha estudiat paral·lelament amb la mostra H29 i H30 de iguals característiques (vegeu fitxa següent).

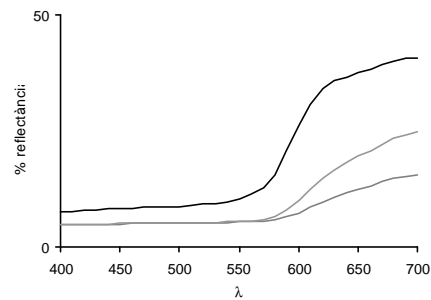
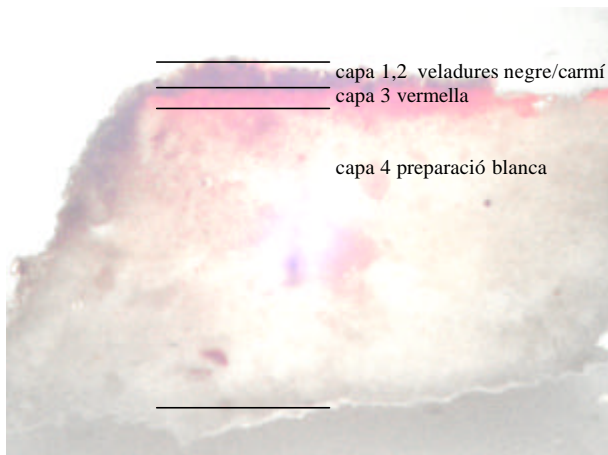


**MOSTRA H29**

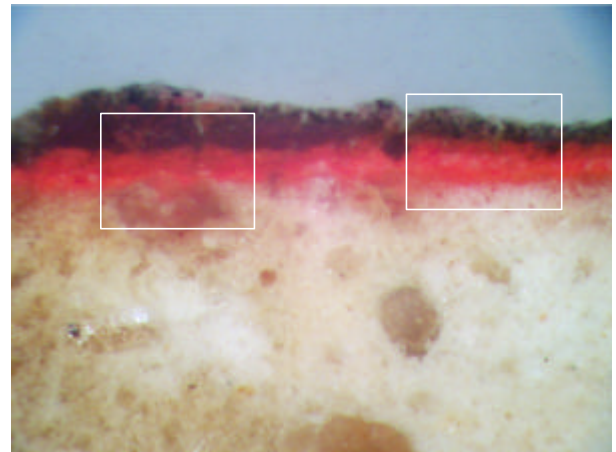
Superfície.



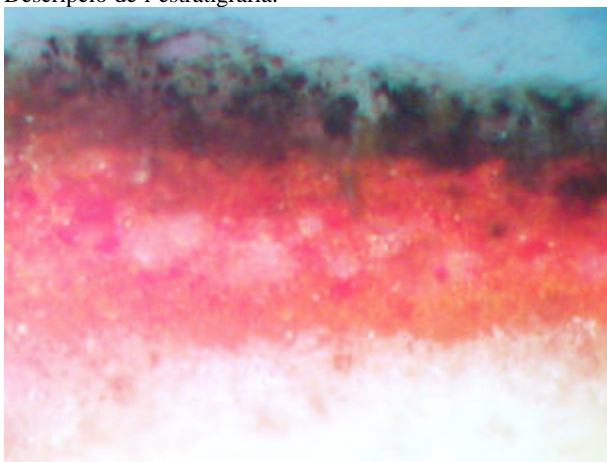
Estratigrafia. S'observa que la mostra està extreta d'un clivellat (presenta una cara bruta).

**microscòpia òptica**

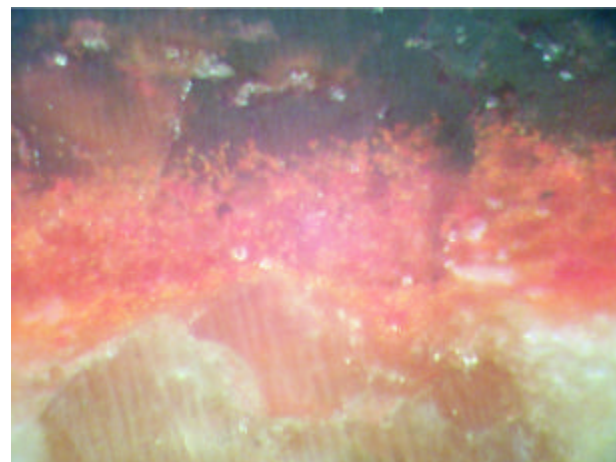
Descripció de l'estratigrafia.



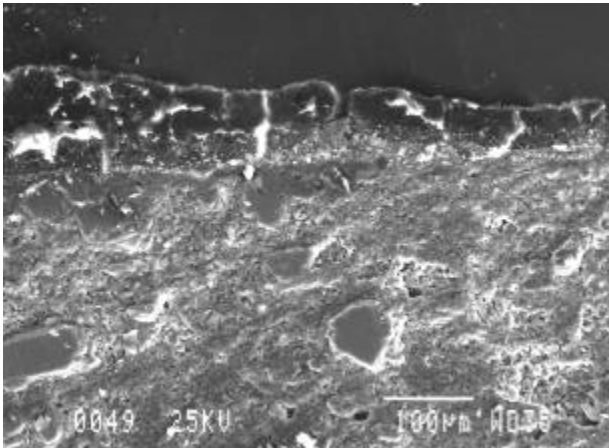
Secció transversal.



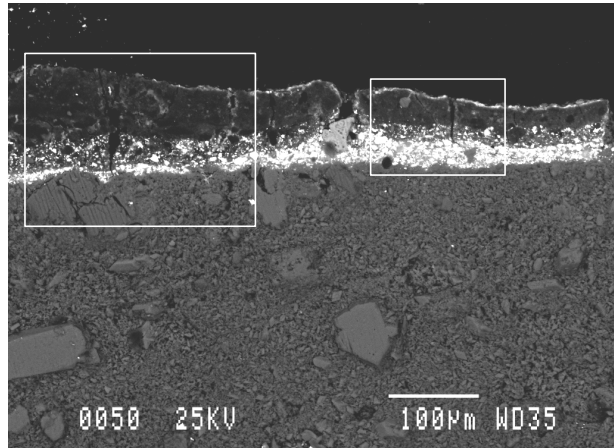
S'observa la capa superficial, veladura negra/carmí, les capes cromàtiques vermelles i el substrat de preparació.



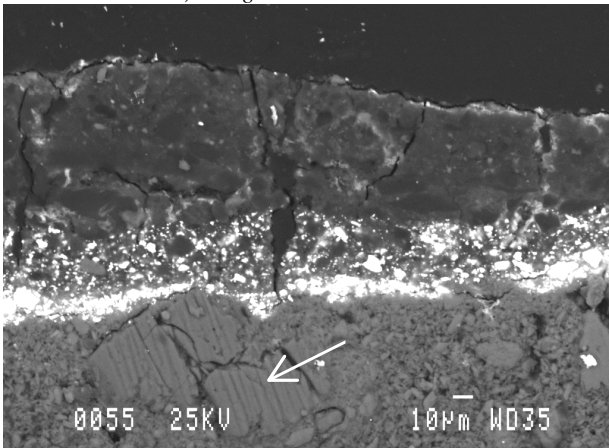
microscòpia electrònica de rastreig



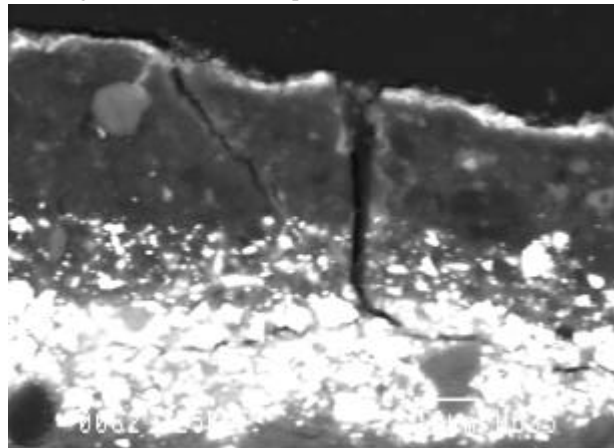
Secció transversal a) Imatge d'electrons secundaris.



b) Imatge d'electrons retrodispersats.

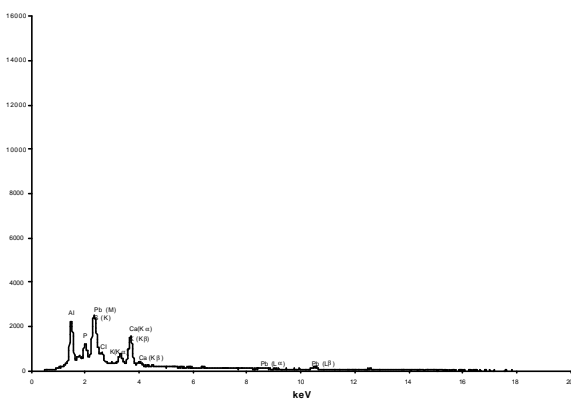


Imatge d'electrons retrodispersats. S'observen les tres capes cromàtiques, amb composicions diferents. A la capa de preparació es determinen partícules puntuals de Mg i Ca (impureses d'origen natural).

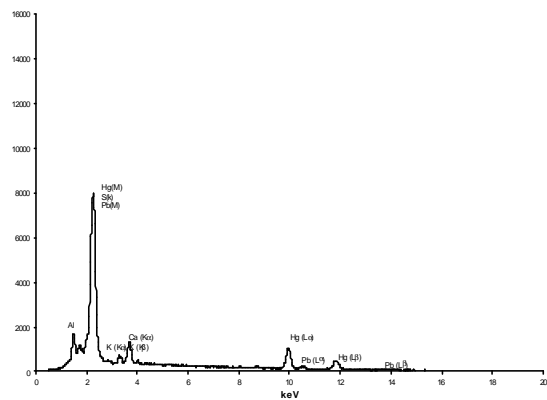


Imatge d'electrons retrodispersats. La primera capa té una composició Al, P, S, Pb, K, Ca. La segona té una composició Al, P, S, Pb, K, Ca i Hg i S (partícules més clares). La tercera capa Pb, Hg, S.

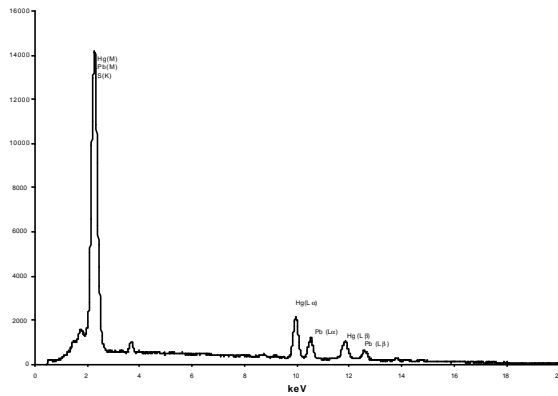
S'observa com les clivelles arriben a una profunditat de fins a la primera capa cromàtica.



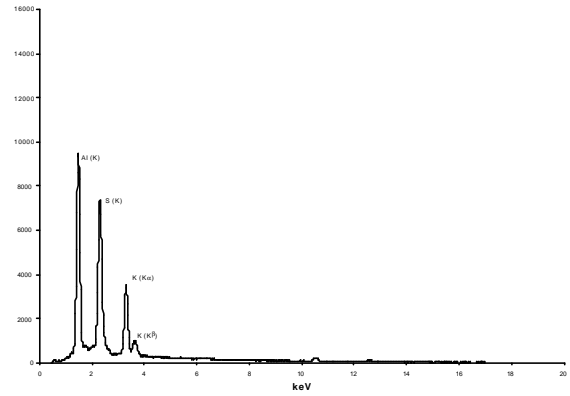
Espectre EDS de la capa 1.



Espectre EDS de la capa 2.

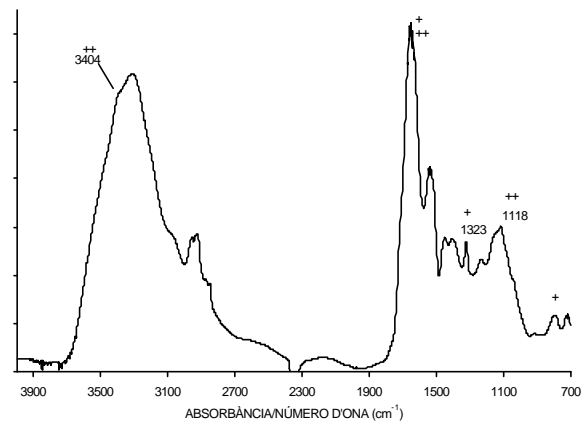
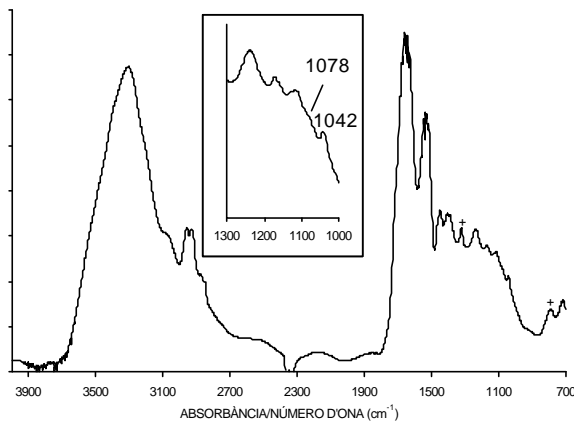


Espectre EDS de la capa 3.



Espectre EDS d'una partícula de la capa 1.

### FTIR



Espectre FTIR (microespectroscòpia FTIR, 125scans, resolució  $4 \text{ cm}^{-1}$ ). Espectre de la capa cromàtica 1-2. Substància proteica, també s'hi determina oxalat de calci (indicat amb+). La banda a  $1042 \text{ cm}^{-1}$  es podria relacionar amb el doblet característic  $1044\text{-}1078 \text{ cm}^{-1}$  de l'àcid carmínic. (L'absència d'una banda a  $838, 850 \text{ cm}^{-1}$  permet no relacionar-lo amb el blanc de plom).

A la mateixa preparació, en un altre punt, es determina també guix (indicat amb++). (pot quedar-hi solapat l'alum amb una banda intensa a  $\sim 1105 \text{ cm}^{-1}$ ).

capes	gruix	color	composició elemental	fases inorgàniques associades
capa0	$<1\mu\text{m}$		Ca, S	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ oxalat de calci
capa1	$<30\mu\text{m}$ - $\sim 100\mu\text{m}$	negre/ carmí	P, Pb, S, (Cl), K, Ca Al, S, K (Ca, P)	alum (?) fosfats de calci (?)
capa2	$\sim 20\mu\text{m}$	carmí/ negre	Hg, S Al, (P), Pb, S, (Cl), K, Ca	HgS oxalat de calci
capa 3	$<10\mu\text{m}$ - $30\mu\text{m}$	vermell	Hg, S Pb	HgS $\text{PbCO}_3/2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$
capa4 preparació	$800\mu\text{m}$	blanc	Ca, S (partícules puntuals Mg, Ca) (partícules puntuals Si)	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ carbonat de calci i magnesi $\text{SiO}_2$

fases	pigment negre: C amorf, negre de carbó (?) pigment vermell: pigment laca (compostos associats alum, sulfat (doble) d'alumini i potassi?) pigment vermell: HgS cinabri pigment blanc : $PbCO_3/2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$ cerussita/hidrocerussita substrat de preparació: $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ guix, carbonat de calci i magnesi , $SiO_2$ quars
aglutinant	capa cromàtica carmí: proteic capa vermella: no determinat capa substrat de preparació: no determinat

**observacions:**

Fragment extret de la representació del mantell de color carmí de sant Josep representat a la taula de la *Nativitat*. En aquest motiu s'ha perdut bona part de les capes cromàtiques, de fet, només en queden restes aïllades amb totes les capes cromàtiques.

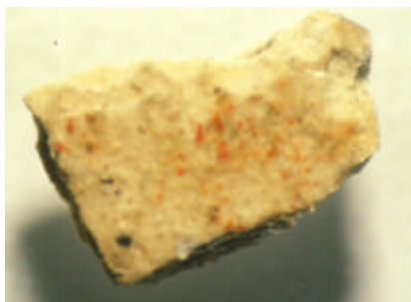
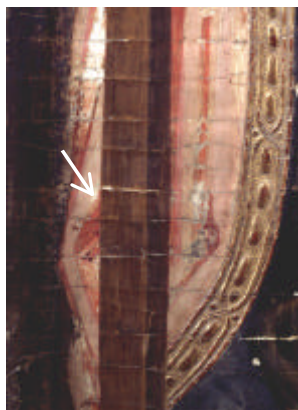
A la capa més superficial (capa 0) en alguns punts es determina Ca i S o Ca relacionat amb guix i oxalat de calci. No obstant això, es fa difícil de diferenciar de la capa 1, perquè ambdós compostos també hi són presents.

La composició elemental de la primera capa presenta Al, P, Pb, S,(Cl), K, Ca. Per infraroig es determina clarament una substància proteica. El Cl probablement va associat a l'aglutinant (i potser una mica del fòsfor? no és possible diferenciar-ho). L'Al ,S, K associats poden tractar-se d'un alum relacionat amb el procés de producció del pigment laca, la naturalesa del pigment no s'ha identificat si bé la presència d'una banda a  $1042\text{ cm}^{-1}$  es podria relacionar amb el doblet característic  $1044\text{-}1078\text{ cm}^{-1}$  de l'àcid carmínic, si s'assumeix que la banda  $1078\text{ cm}^{-1}$  (també present en substàncies proteiques com la clara d'ou, etc) queda parcialment solapada per la banda de vibració *stretching* S-O del grup sulfat del guix i/o de l'alum. En aquest cas es tractaria d'una laca d'origen animal. El Pb associat a carbonat de plom, augmenta a les esclatxes, cosa que es relaciona amb la difusió de Pb des de capes més internes. Pel que fa al calci, en part va associat al fòsfor, en part a sofre (guix) i també el trobem com a oxalat de calci. En aquesta primera capa, en microscòpia òptica, s'observen partícules negres, punts on augmenta la proporció de P i Ca (sempre junt amb més o menys proporció de Pb, Al, S, K) i que poden tractar-se de fosfats de calci, cosa que suggereix un pigment negre de carbó d'origen animal, negre d'os o similar.

Hi ha una segona capa que és una barreja de laca i cinabri. La tercera capa, de guix irregular, és una barreja de cinabri, en major proporció, i un compost de composició elemental Pb que associem a cerussita/hidrocerussita.

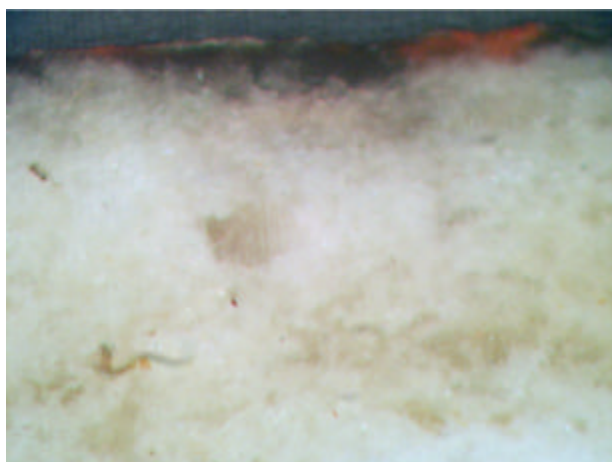
A la capa de preparació es determinen algunes partícules discretes de composició Mg i Ca que s'associen a carbonat de calci i magnesi (dolomita), i de Si (quars), en ambdós casos es consideren partícules de contaminació de la mateixa mostra original.

**MOSTRA H30**

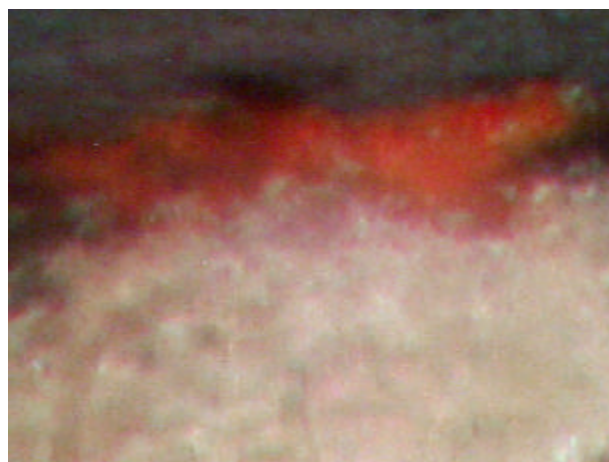


Superfície.

**microscòpia òptica**

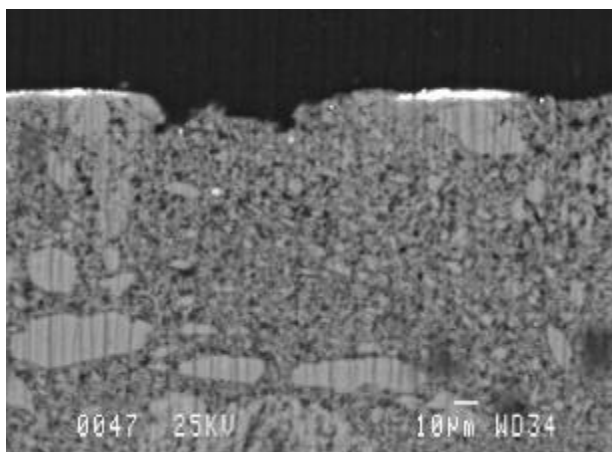


*Secció transversal.*



*Secció transversal. Detall de la capa cromàtica.*

**microscòpia electrònica de rastreig**



*Imatge d'electrons retrodispersats. Secció transversal. S'observa la capa cromàtica discontinua de composició Pb, Hg, S.*

7. Resultats experimentals

capes	gruix	color	composició elemental	fases inorgàniques associades
capa1	< 5 µm	vermell	Hg, S Pb	HgS PbCO <sub>3</sub>
capa2 preparació	>600µm	blanc	Ca, S	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O guix

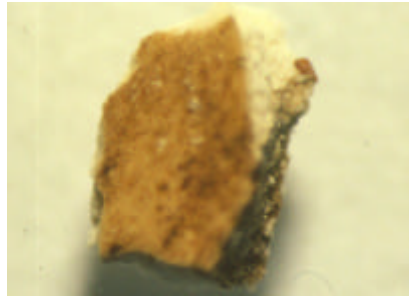
fases	pigment vermell HgS cinabri pigment blanc PbCO <sub>3</sub> cerussita substrat de preparació CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O guix
aglutinant	no determinat

**observacions:**

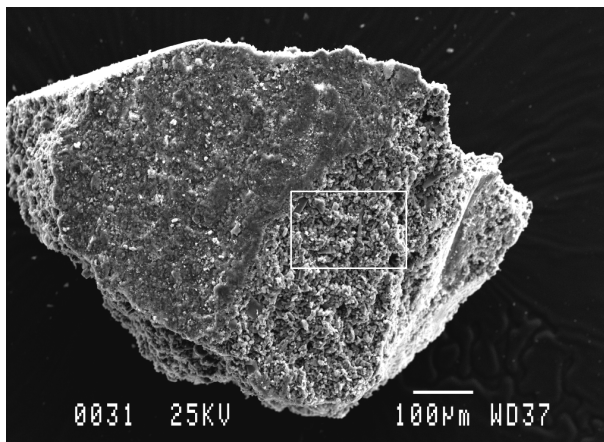
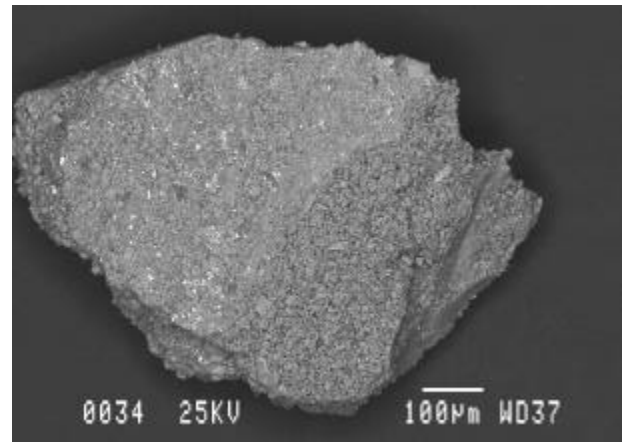
Fragment extret de la representació del mantell de color carmí de sant Josep representat a la taula de la *Nativitat*. En aquest motiu s'ha perdut bona part de les capes cromàtiques, de fet només en queden restes aïllats. Aquesta mostra correspon a una zona de tonalitat rosada. Per tal d'aconseguir un efecte de relleu i ombres dels plecs de la roba, el pintor ha sobreposat capes amb tons més o menys saturats.

La mostra està extreta d'una àrea originàriament de color carmí, on hi ha hagut despreniment de les capes cromàtiques i només queda parcialment preparació cromàtica. La capa de color presenta poc gruix i és discontinua perquè hi ha hagut despreniment, per la qual cosa en superfície s'observa de color rosa clar. Aquesta mostra es complementa amb la mostra H28 i H29 extreta d'un fragment on es conserva tota la seqüència de capes fins a la capa de color carmí superficial.

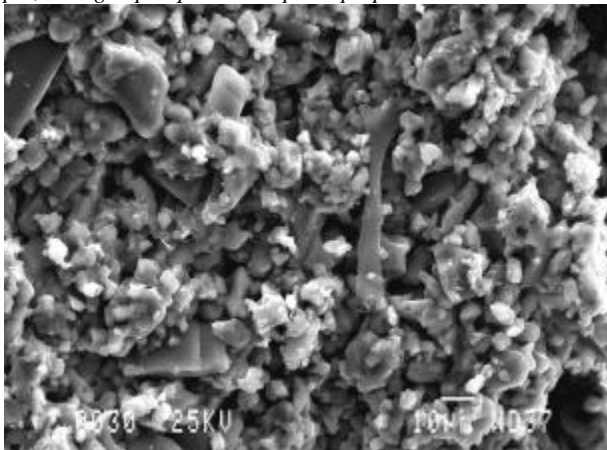
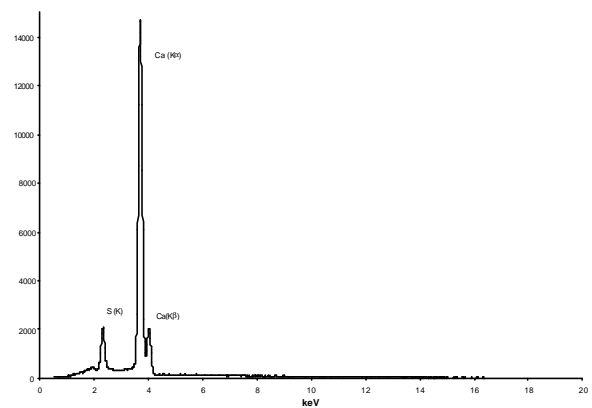
S'ha determinat pigment vermell cinabri i també cerussita, ben caracteritzada per difracció de raigs X.

**MOSTRA H31**

Superfície.

**microscòpia electrònica de rastreig**a) Imatge d'electrons secundaris. *Cara superficial en primer pla, en segon pla queda la capa de preparació.*

b) Imatge d'electrons retrodispersats.

Imatge d'electrons secundaris. *Capa de preparació: es determinen partícules de composició elemental Ca i altres de Ca i S, associat a una barreja de calcita i guix.*Espectre EDS de la capa de preparació. *Es determina una proporció molt més gran de Ca.*

capes	gruix	color	composició elemental	fases inorgàniques associades
capa1	nd	ocre	Ca, S (Al, Si, Fe)	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O, argiles
capa2	nd	blanc	Ca	CaCO <sub>3</sub>
preparació			Ca, S	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O

---

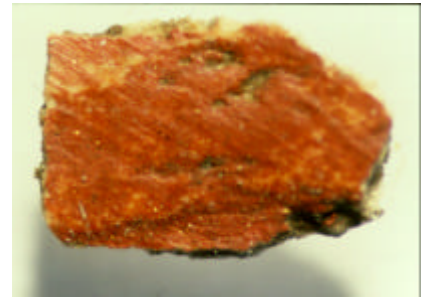
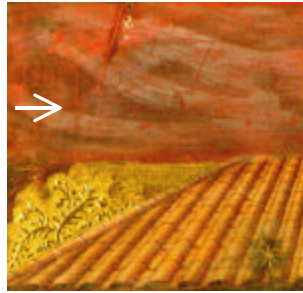
fases	CaCO <sub>3</sub> calcita CaSO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O guix
aglutinant	no determinat

**observacions:**

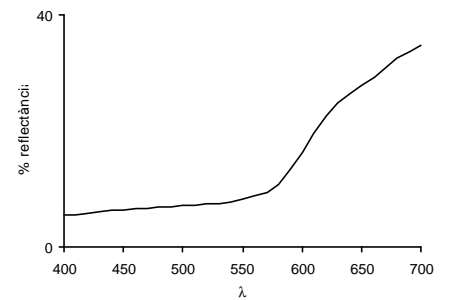
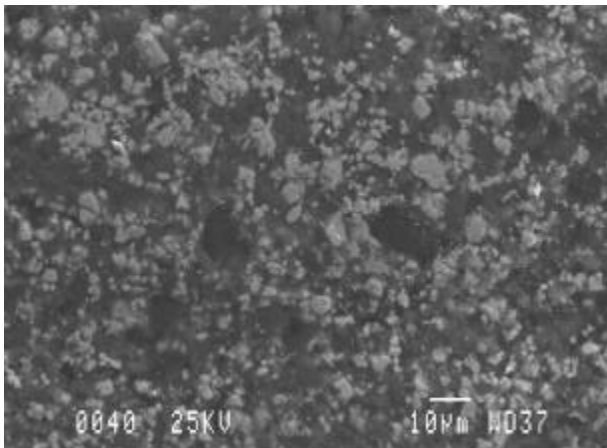
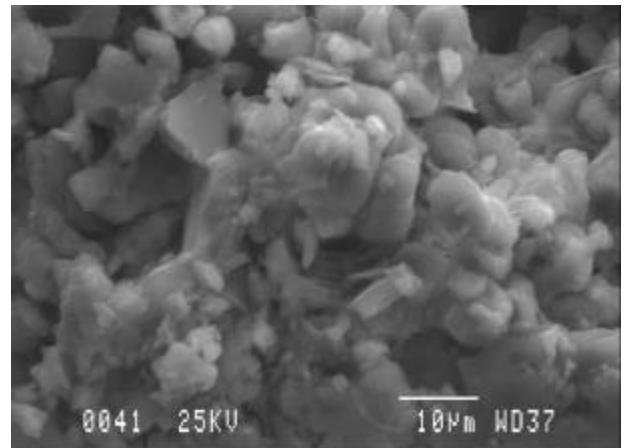
Fragment extret de la representació del revers de la màniga del vestit de la Mare de Déu de la taula de la *Nativitat*. Correspon a una àrea on hi ha una evident escletxa de tipus estructural (de la taula suport). La mostra no correspon a policromia original.

La capa de preparació presenta una composició majoritàriament de calcita, cosa que la diferencia de la resta de mostres analitzades, per la qual cosa fa pensar en un retoc i no pas pintura original; la preparació té una composició semblant a l'estucat analitzat de la taula de la *Dormició de la Verge* (H18) corresponent a una massilla rica amb carbonat de calci. Aquest fet es corrobora també pel poc guix i composició de la capa cromàtica. A tota la superfície hi apareix una petita proporció de Al, Si, Fe que es podria associar a un retoc fet amb una terra ocre, no hi apareix Pb.



**MOSTRA H32**

Superfície.

**microscòpia electrònica de rastreig**Imatge d'electrons secundaris. *Cara superficial, s'observen les partícules de cinabri.*Imatge d'electrons secundaris. *Detall de la capa de preparació de calcita i una petita proporció de guix.*

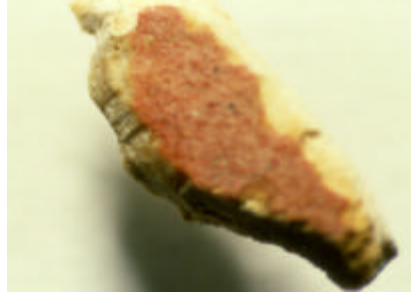
capes	gruix	color	composició elemental	fases inorgàniques associades
capa1		vermell	Hg, S (Fe) (Ca,S)	HgS  CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O/ (oxalat de calci)
capa2		blanc	Ca Ca, S	CaCO <sub>3</sub> CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O

fases	pigment vermell: HgS cinabri CaCO <sub>3</sub> calcita CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O guix
-------	--

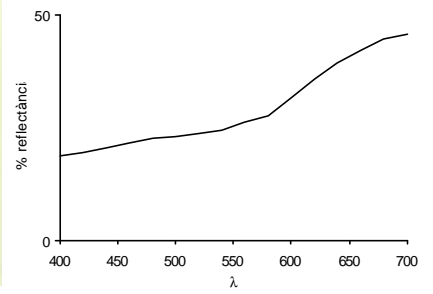
**observacions:**

Mostra extreta d'una zona que queda sota l'ornamentació (guardapols) de la taula de la *Nativitat*. La capa de preparació presenta una composició majoritàriament de calcita i una petita proporció de guix. La capa cromàtica vermella, de molt poc gruix i irregular és formada per HgS, i també s'hi determina guix. Es considera pintura no original.

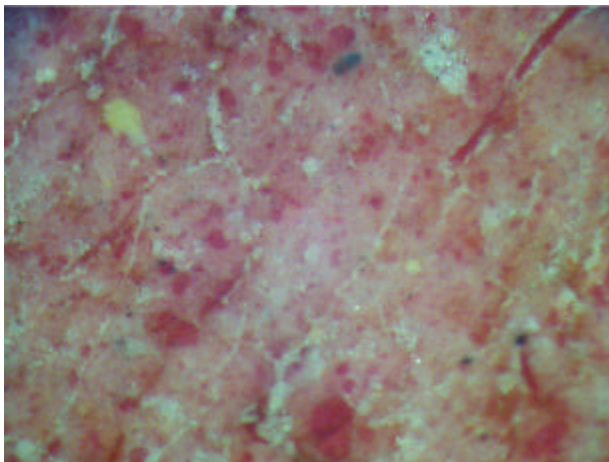
**MOSTRA H33**



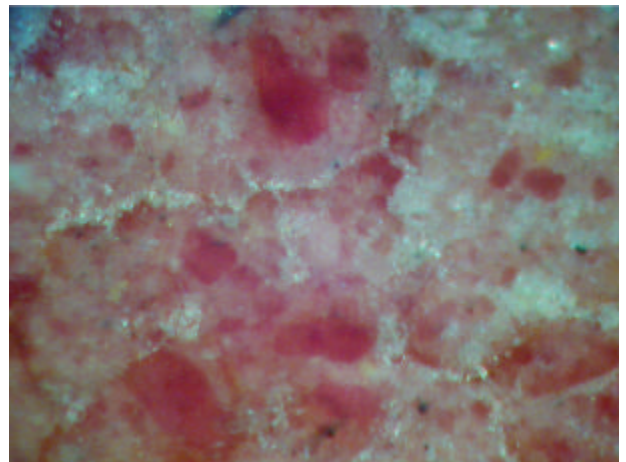
Superfície.



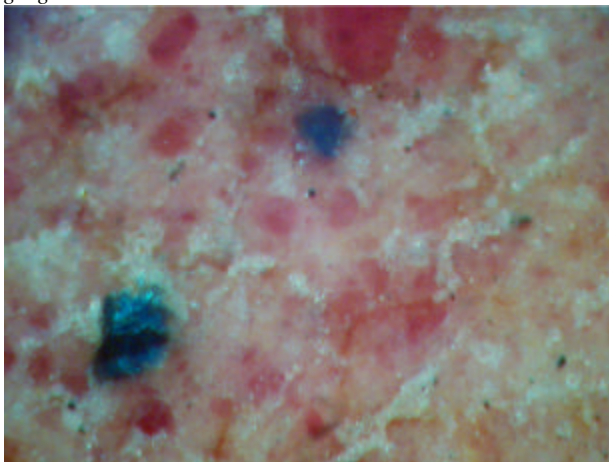
**microscòpia òptica**



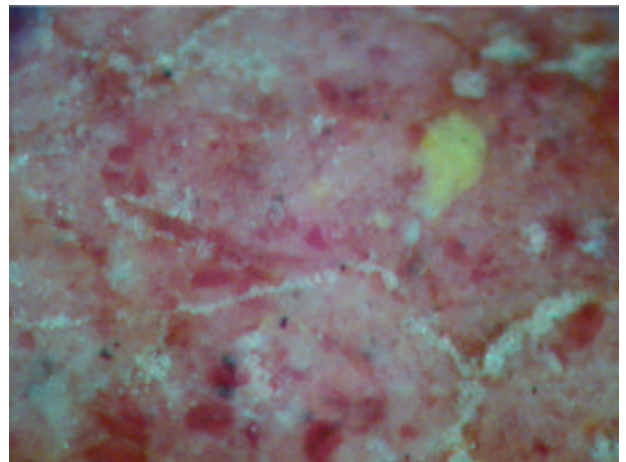
*Partícules vermelles distribuïdes en una matriu de color blanc. S'observa una distribució discreta de partícules grogues i blaves.*



*S'observa la irregularitat de la capa i les deposicions de partícules a les cavitats.*

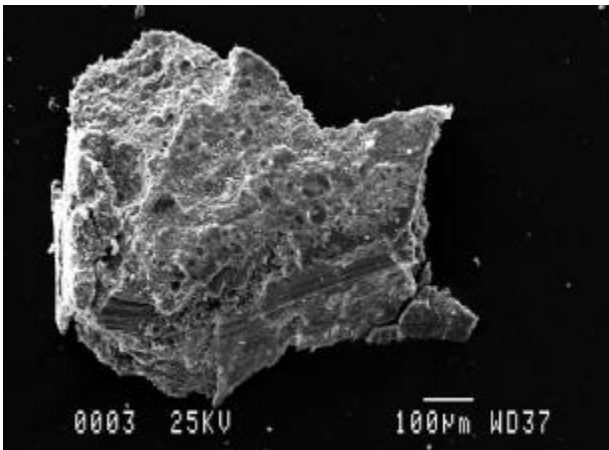


*Detall partícules blaves.*

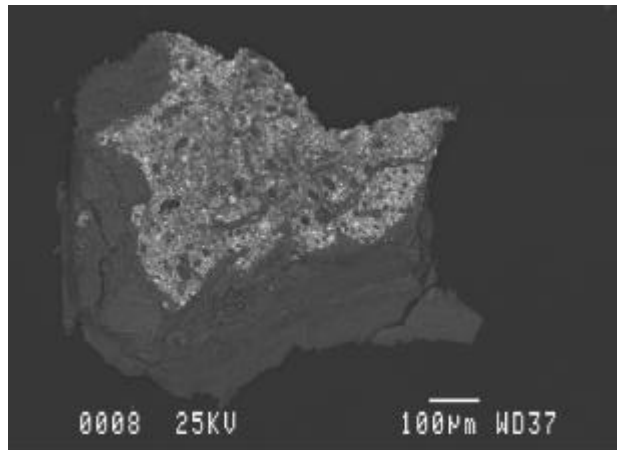


*Detall partícules grogues.*

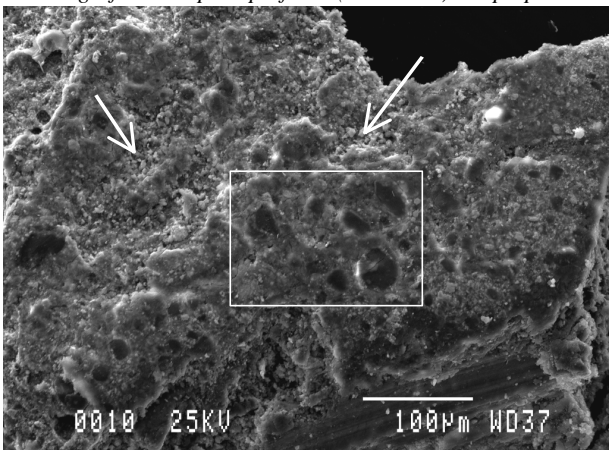
**microscòpia electrònica de rastreig**



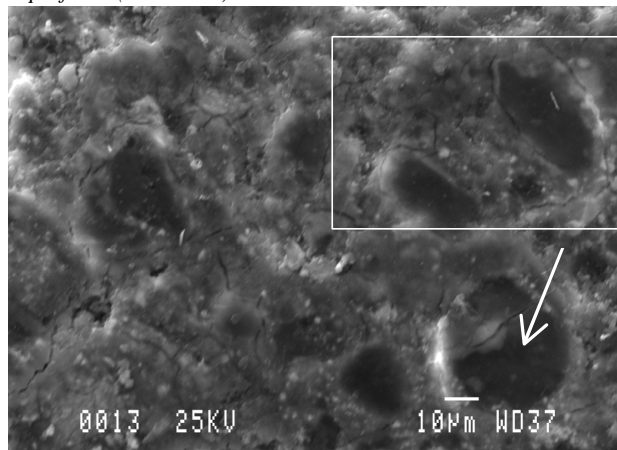
a) Imatge d'electrons secundaris. S'observa tota l'estratigrafia: la capa superficial (cromàtica) i la preparació.



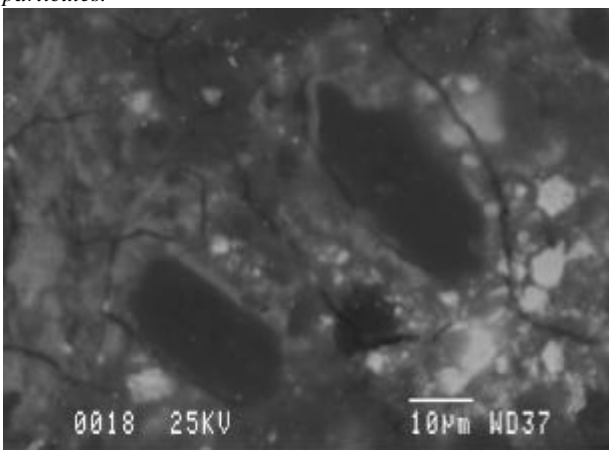
Imatge d'electrons retrodispersats. S'observa la capa superficial (cromàtica) més clara



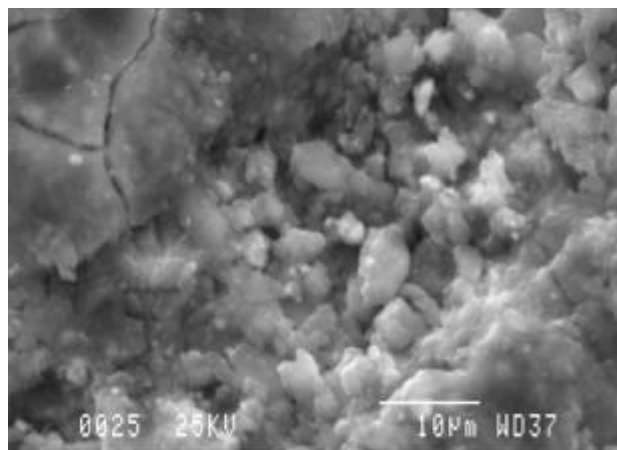
Imatge en electrons secundaris. Capa cromàtica de composició elemental Al, (P), Pb, S, K, Ca ; s'hi observen deposicions de partícules.



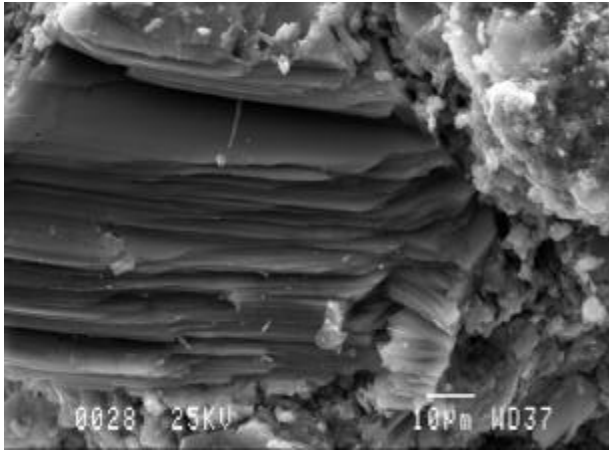
Imatge d'electrons secundaris. Detall de la capa cromàtica, es determinen partícules de composició elemental Al, S i K.



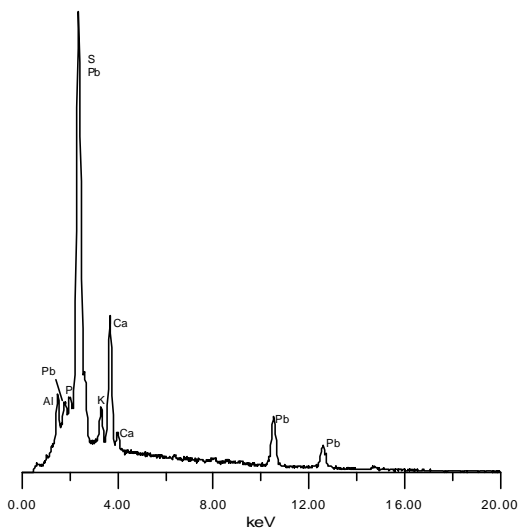
Imatge en electrons retrodispersats. Detall de la capa cromàtica. S'observa el clivellat de la capa cromàtica, les partícules més fosques tenen composició elemental Al, S i K i les més clares Pb.



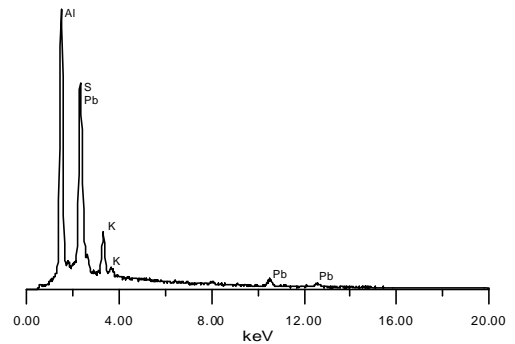
Imatge en electrons secundaris. Detall de les partícules deposades a la superfície. Tenen composició elemental Ca i S associat a guix i de Ca associat a oxalat de calci i calcita.



Imatge en electrons secundaris. Detall de la capa de preparació, "guix laminat".



Espectre EDS de la capa cromàtica superficial. S'identifica Al (línia K), P (línia K), S (línia K), Pb (línies M, La i Lb), K (línies Ka, Kb), Ca (línies Ka, Kb).



Espectre EDS d'una partícula de la capa cromàtica. S'identifica Al (línia K), S (línia K), Pb (línies M, La, Lb) i K (línies Ka i Kb). Els elements Al, S i, K van associats, mentre que el Pb correspon a la matriu de carbonat de plom.

capes	guix	color	composició elemental	fases inorgàniques associades
capa0	pocs µm		Ca, S Ca	CaSO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O oxalat de calci CaCO <sub>3</sub>
capa1	nd	porpra	Pb Pb, Sn Al, S, K Cu (Ca, S) (P, Cl)	PbCO <sub>3</sub> /2PbCO <sub>3</sub> ·Pb(OH) <sub>2</sub> 2PbO·SnO <sub>2</sub> alum (sulfat d'alumini i potassi) ? 2CuCO <sub>3</sub> ·Cu(OH) <sub>2</sub> (?)
capa3	nd	blanc	Ca, S	CaSO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O

fases	pigment blanc PbCO <sub>3</sub> /2PbCO <sub>3</sub> ·Pb(OH) <sub>2</sub> cerussita/hidrocerussita pigment blau: 2CuCO <sub>3</sub> ·Cu(OH) <sub>2</sub> atzurita pigment groc: 2PbO·SnO <sub>2</sub> groc de plom i estany (tipus I) pigment groc: no determinat substrat de preparació CaSO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O guix
-------	--

---

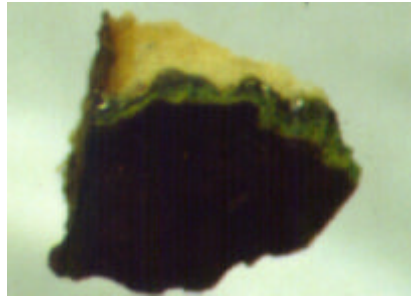
aglutinant	capa cromàtica: proteic (rovell d'ou o ou) substrat de preparació: proteic
------------	---

**observacions:**

Fragment extret de la representació del vestit, de color porpra, de la mare de Déu de la taula de la *Nativitat*. A la superfície s'observen partícules depositades de composició Ca i S associat a guix, a la capa cromàtica es determina una matriu de blanc de plom amb partícules vermelles de Al, S i K (alum?) associat a un pigment laca, els resultats de les anàlisis pel pigment laca són comparables al determinat a la mostra H29. En una partícula, blava en l'observació per microscòpia òptica, s'ha determinat Cu que pot relacionar-se amb el pigment atzurita caracteritzat en altres mostres blaves del mateix retaule. En les partícules grogues s'hi ha determinat plom i estany associat a pigment groc de plom i estany. Així, el color porpra emprat per pintar el vestit de la Verge està aconseguit per una mescla de pigments, que simula el tan preuadíssim tint de color porpra, símbol de riquesa i bellesa de l'època. En aquesta capa s'ha determinat P, que es pot relacionar amb l'aglutinant de naturalesa proteica (rovell d'ou).

La capa de preparació és de guix.

**MOSTRA H34**



Superfície.



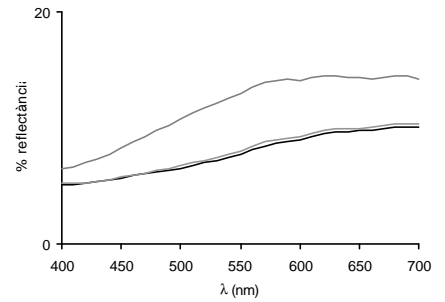
Revers.

- marró capa 1
- verd capa 2
- verd fosc capa 3
- verd clar capa 4
- preparació capa5

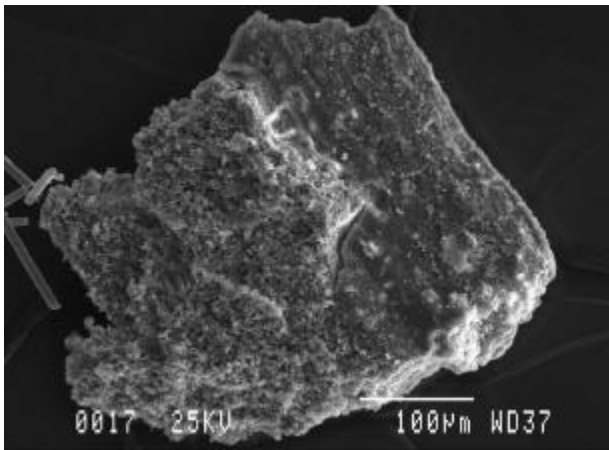
Descripció de l'estratigrafia.



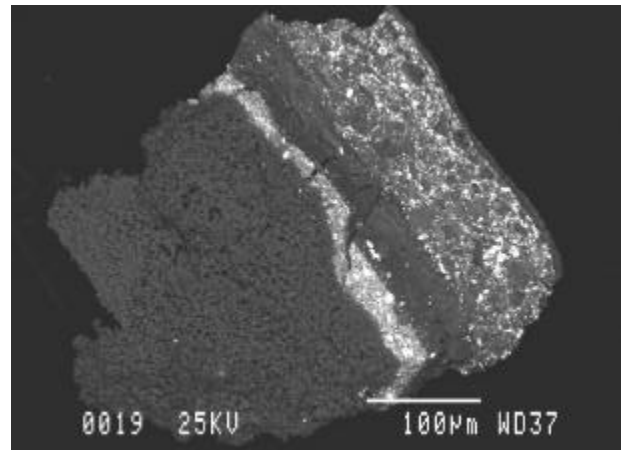
Petit fragment on s'observa tota l'estratigrafia



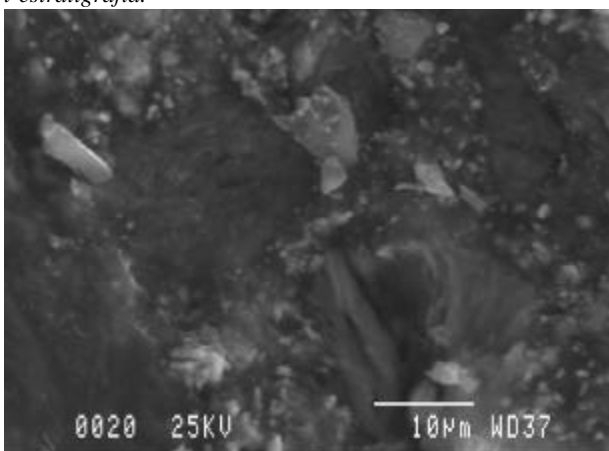
**microscòpia electrònica de rastreig**



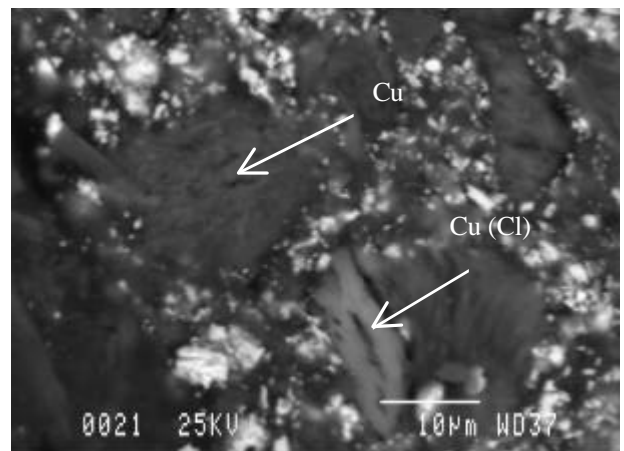
a) Imatge d'electrons secundaris. Fragment on s'observa l'estratigrafia.



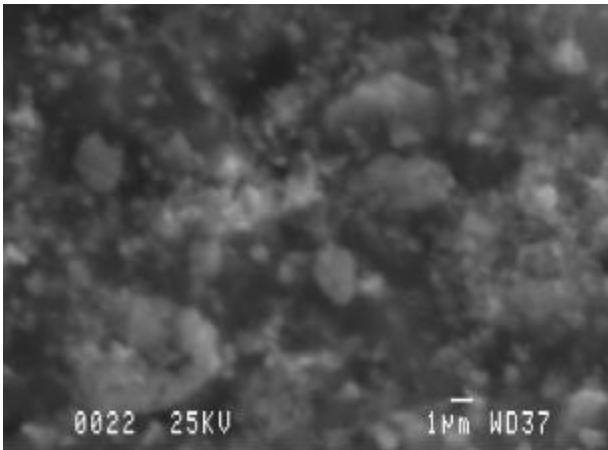
b) Imatge d'electrons retrodispersats.



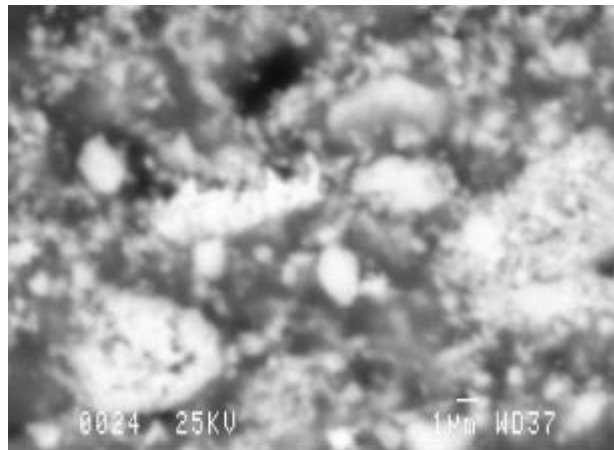
a) Imatge d'electrons secundaris. Detall de la capa 2 de color verd en microscòpia òptica.



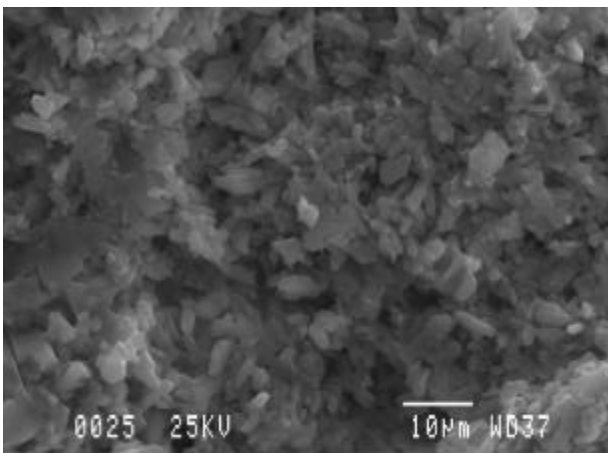
b) Imatge d'electrons retrodispersats. Les partícules més clares de dimensions < 3µm presenten una composició Pb i Sn, les partícules més fosques presenten una composició Cu amb més o menys Cl associat.



a) Imatge d'electrons secundaris. Detall de la capa 4 de color verd molt clar en microscòpia òptica.

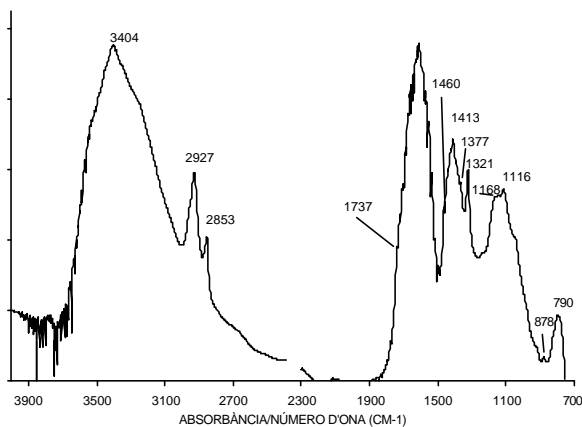


b) Imatge d'electrons retrodispersats. Detall de la capa 4, les partícules més clares i que són les majoritàries presenten una composició de Pb. La composició global de la capa és Pb, Cu (Cl), (P)

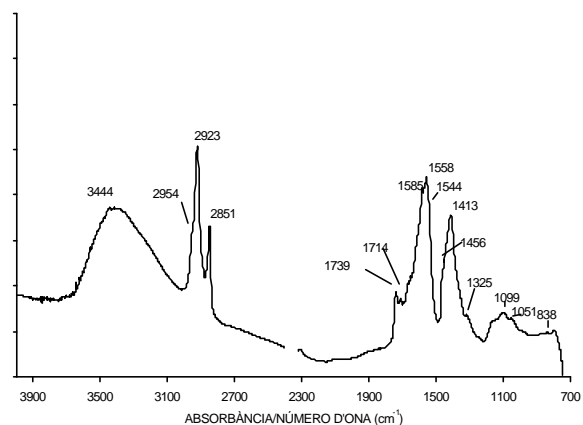


Imatge d'electrons secundaris. Capa de preparació, es determinen partícules de Ca i S associat a guix.

### FTIR

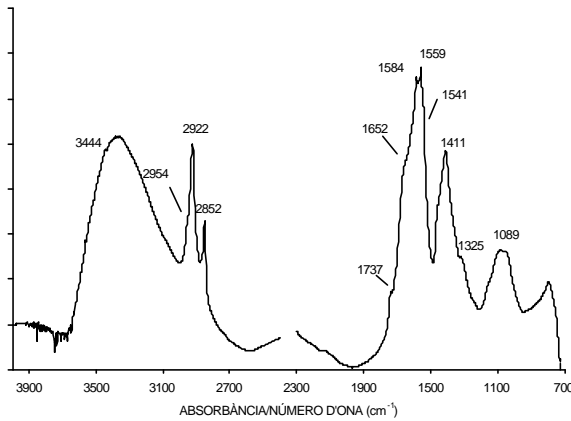


Espectre FTIR (microespectroscòpia FTIR, 125 scans, resolució  $4\text{ cm}^{-1}$ ). Espectre de la capa superficial de color terrós. Es determina oxalat de calci, banda intensa a  $1321\text{ cm}^{-1}$ , també guix i calcita i un compost orgànic que es relaciona amb oli assecant ( perfil i posició de les bandes de vibració stretching C-H,  $2927, 2853\text{ cm}^{-1}$ , dels grups alifàtics, les altres bandes d'absorció característiques com les  $1736, 1464, 1377, 1170\text{ cm}^{-1}$  queden parcialment sobreposades).

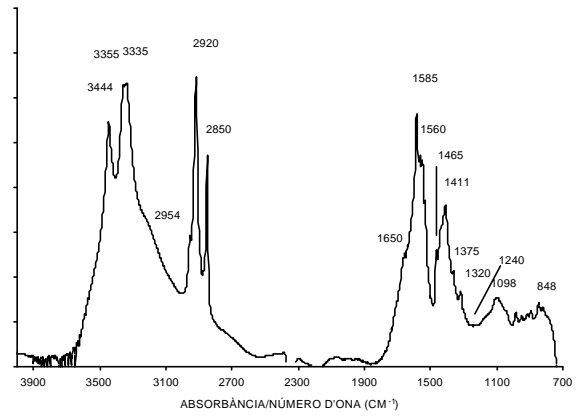


Espectre FTIR (microespectroscòpia FTIR, 125 scans, resolució  $4\text{ cm}^{-1}$ ). Zona de color verd capa 2. La banda entre  $1560-1610\text{ cm}^{-1}$  es pot relacionar amb el pigment "verdigris" degut a una vibració stretching del grup acetat. Apareix una substància orgànica que ve definida per bandes C-H de grups alifàtics,  $2852, 2922\text{ cm}^{-1}$  (desplaçades respecte a l'espectre anterior) amb una esquena a  $2954\text{ cm}^{-1}$  i dues bandes a  $1739$  i  $1714\text{ cm}^{-1}$  associades a grups carbonil C=O, no es defineix clarament (queda sobreposada?) la banda  $1542\text{ cm}^{-1}$  de grups amida que relacionaria amb un medi proteic. La banda a  $1413\text{ cm}^{-1}$  a carbonats de Pb ( $838, 1051\text{ cm}^{-1}$ ) i/o Cu i també a acetat de Cu.

S'hi determina també una mica d'oxalat de calci.



Espectre FTIR (microespectroscòpia FTIR, 125 scans, resolució  $4\text{ cm}^{-1}$ ). Zona verd de capes més internes. L'espectre mostra semblances amb l'anterior, però es defineix més una esmena a  $1652$  i una  $1541\text{ cm}^{-1}$  indicatiu que es tracta d'un medi proteic.



Espectre FTIR (microespectroscòpia FTIR, 125 scans, resolució  $4\text{ cm}^{-1}$ ). Zona verda, es determina paratacamita  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ :  $3444, 3355, 3335, 987, 947, 920, 897, 847, 830\text{ cm}^{-1}$ . Les bandes a  $2954, 2920, 2850, 1650, (1542), 1465, 1240$  són coincidents amb l'espectre de referència de rovell d'ou amb dos anys d'envelliment (el fet d'haver determinat P reforça aquesta hipòtesi).

capes	gruix	color	composició elemental	fases inorgàniques associades
capa0	$<1\mu\text{m}$			$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ oxalat de calci
capa1	$\sim 5\text{-}7\mu\text{m}$	terrós	Ca, S Ca  (Si, K, Al, Fe, (Mg)) (Pb, Cu )	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ oxalat de calci $\text{CaCO}_3$ pols
capa2	$\sim 100\mu\text{m}$	verd	Cu Cu, (Cl) Pb i Sn (Pb?)	acetats de Cu $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ $2\text{PbO} \cdot \text{SnO}_2$ $\text{PbCO}_3 / 2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ (?)
capa3	$\sim 30\text{-}40\mu\text{m}$	verd fosc	Cu (Cl) (Pb) (P, K, Ca, (S))	$\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ $\text{PbCO}_3 / 2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$
capa 4	$\sim 10\text{-}20\mu\text{m}$	verd clar	Pb (Cu (Cl))	$\text{PbCO}_3 / 2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ fases no determinades
capa 5 preparació	$> 250\mu\text{m}$	blanc	Ca, S	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

fases	pigment verd: $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ paratacamita, acetats de Cu, i altres fases de Cu no determinades pigment groc: $2\text{PbO} \cdot \text{SnO}_2$ pigment groc de plom i estany (tipus I?) $\text{PbCO}_3 / 2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ cerussita/hidrocerussita substrat de preparació: $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ guix
aglutinant	capa superficial: oli assecant (?) capa cromàtica (capa 2): no determinat capes cromàtica internes: ou (rovell d'ou) substrat de preparació: proteic



**observacions:**

La mostra està extreta de la representació de la vestimenta del rei blanc de la taula de *l'Epifania* (aquesta mostra es complementa amb la mostra H39).

La primera capa, de color marró terrós, dona composició Ca, S, Si, K, Al, Fe, (Mg), el Ca és l'element majoritari, on s'ha determinat oxalat de calci, guix i calcita. També s'hi ha determinat un medi orgànic que molt probablement es pot associar a un oli assecant. Tant el Pb com el Cu poden haver migrat (el Cu hi és amb major proporció).

A la segona capa de color verd es determina carbonat de plom, partícules individuals de Sn i Pb, partícules de Cu i altres de Cu i Cl. La naturalesa de l'aglutinant no s'ha identificat, pot correspondre a una mescla d'oli assecant i ou, un tret diferencial respecte a les capes més internes és que no es determina P. L'existència de pigment groc de plom i estany és indicatiu que es tracta d'una capa original.

La composició de la tercera capa correspon a Cu, (Cl) i també P, que es pot associar a l'aglutinant, el K i Ca també poden provenir de l'aglutinant (a les capes verdes també es determina una petita proporció d'oxalats de calci). Aquesta capa és formada per dues subcapes de composició semblant, si bé la més interna conté més proporció d'aglutinant.

La quarta capa majoritàriament és carbonat de plom amb una petita proporció de pigment de Cu (Cl), i també es determina P, K i Ca en petites proporcions relacionat amb l'aglutinant.

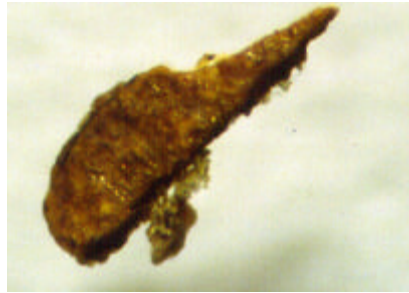
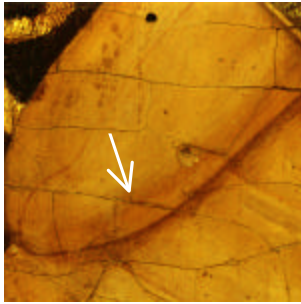
Per la tercera i quarta capa el resultat de les anàlisi suggereixen ou (rovell d'ou) com a medi aglutinant.

Pel pigment verd es suggereix una mescla de fases que comprèn compostos de Cu i Cl, s'ha determinat paratacamita  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$  i acetats de coure (la banda entre  $1560\text{-}1610\text{ cm}^{-1}$  es pot relacionar a una vibració *stretching* del grup acetat).

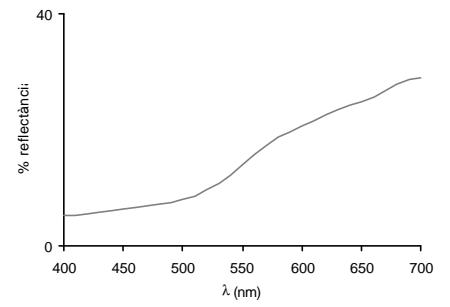
A la capa de preparació es determina guix i una petita proporció de medi orgànic.

La seqüència de capes aparentment no té una lògica, s'entén com una superposició per aconseguir ombres i llums; la capa 4 correspondria a la preparació cromàtica (referit a la capa que té un paper cromàtic per les capes superiors de color), a sobre el verd definitiu de la zona i la capa 2 de retoc per aconseguir un determinat efecte local de llum.

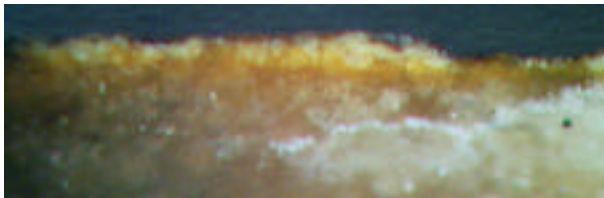
**MOSTRA H35**



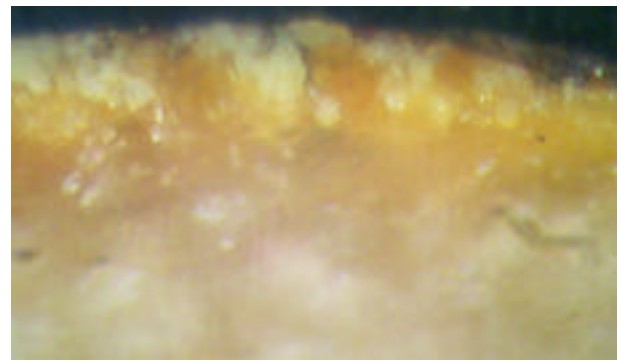
Superfície.



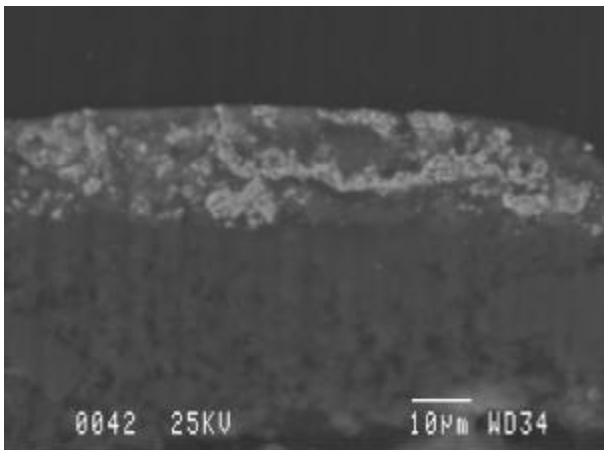
**microscòpia òptica**



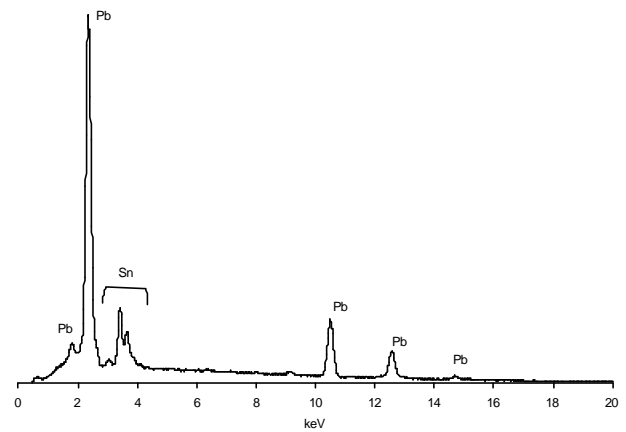
*Secció transversal.*



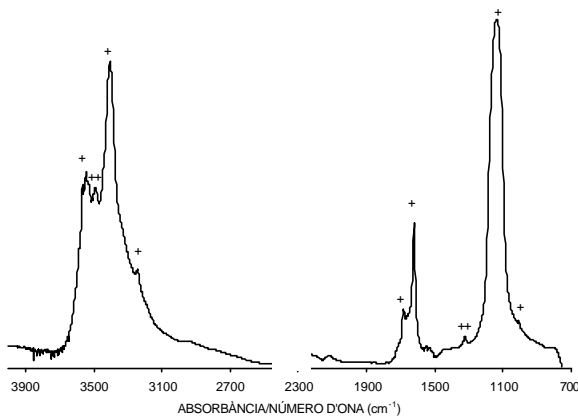
**microscòpia electrònica de rastreig**



Imatge d'electrons secundaris. *Secció transversal.*



Espectre EDS (25kV, 1nA) d'una partícula de la capa cromàtica de color groc.

**FTIR**

Espectre FTIR (microspectroscòpia FTIR, 125 scans, resolució 4 cm<sup>-1</sup>). Capa de preparació es determina guix (+) i oxalat de calci (++).

capes	guix	color	composició elemental	fases inorgàniques associades
capa0	<1µm		Ca,S	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O
capa1	<0.5µm	terros	Ca Ca,S	oxalat de calci CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O
capa2	20 µm	groc	Pb, Sn Fe (Al, Si, K)	2PbO·SnO <sub>2</sub> òxids de ferro, argila, feldspats
capa3		blanc	Ca,S	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O

fases	Pigment groc: 2PbO·SnO <sub>2</sub> pigment groc de plom i estany (tipus I) Pigment vermell: pigment terra Fe, Al, Si, K (òxids de ferro, argila, feldspats) Substrat de preparació: CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O guix
aglutinant	capa cromàtica: no determinat substrat de preparació: proteic

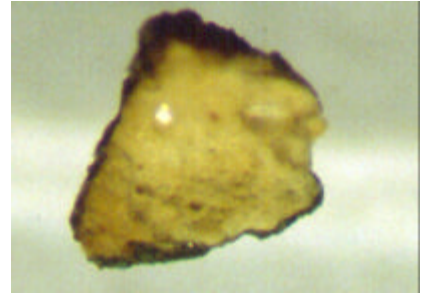
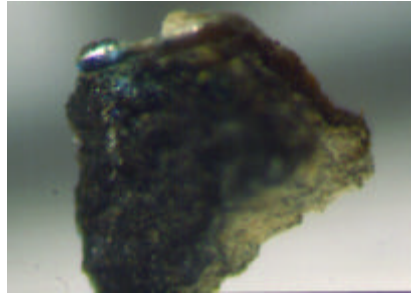
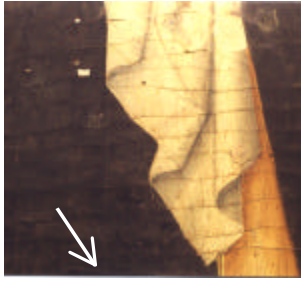
**observacions:**

La mostra de color groc extreta de la representació de la vestimenta del rei blanc de la taula de l'*Epifania*.

La primera capa té un to marró terrós, s'hi ha determinat guix i oxalat de calci, i un compost orgànic no determinat.

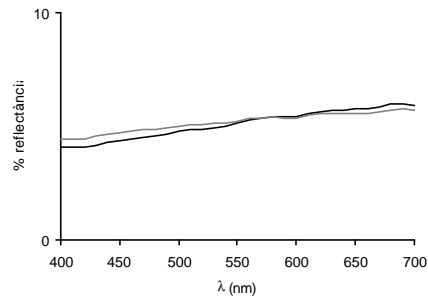
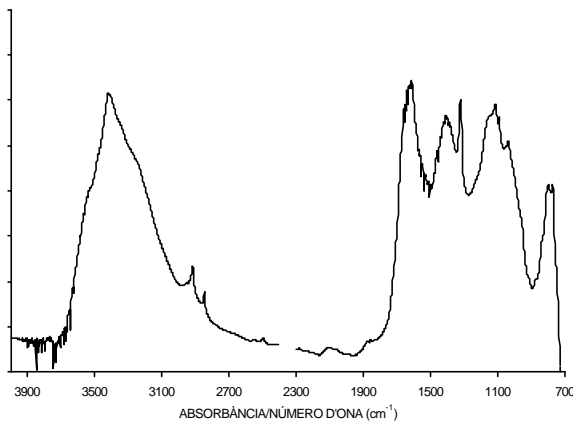
La capa cromàtica és formada per una mescla de pigments groc de plom i estany (tipus I), caracteritzat per difracció de raigs X, i un pigment terra vermell, aquest darrer en menor proporció.

El substrat de preparació és de guix amb poc aglutinant proteic, s'hi determina una petita proporció d'oxalat de calci.

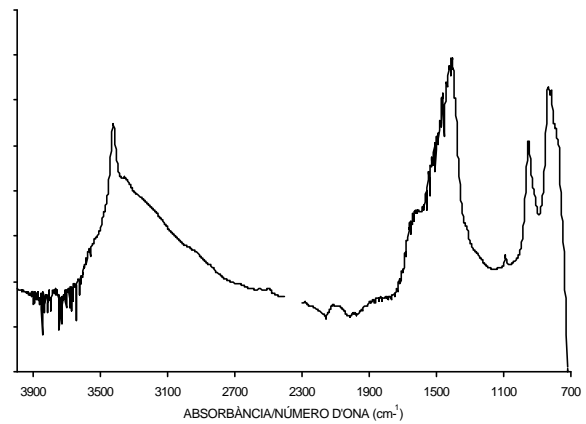
**MOSTRA H36**

Superfície.

Revers.

**FTIR**

Espectre FTIR (microespectroscòpia FTIR, 125 scans, resolució 4  $\text{cm}^{-1}$ ). Capa superficial gris-fosca. Espectre d'una zona vermell-terros: s'hi determina oxalat de calci amb un pic intens a  $1322 \text{ cm}^{-1}$ , quars, guix, calcita (?) i una substància orgànica ( $2918, 2849 \text{ cm}^{-1}$ ) que podria tractar-se cera (caracteritzada en punts propers).



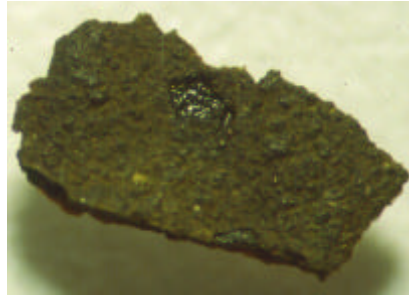
Espectre FTIR (microespectroscòpia FTIR, 125 scans, resolució 4  $\text{cm}^{-1}$ ). Atzurita.

**observacions:**

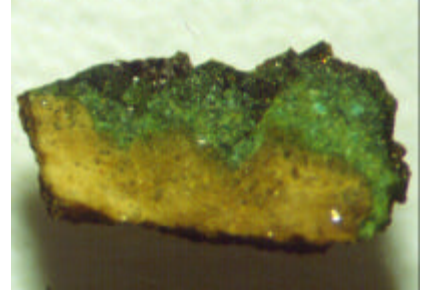
Mostra extreta del mantell blau de la Mare de Déu de la taula de l'Epifania.

Aquesta mostra es complementa amb la mostra H38.

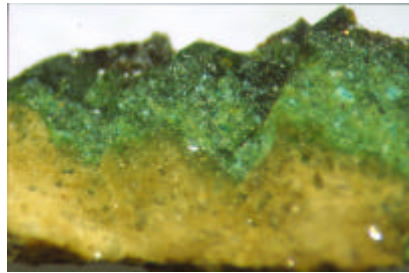
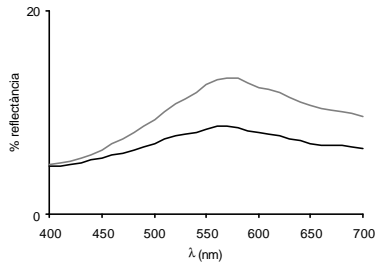
**MOSTRA H37**



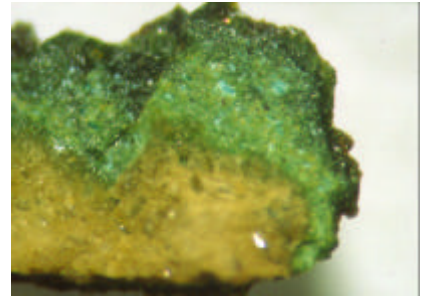
Superfície.



Revers.

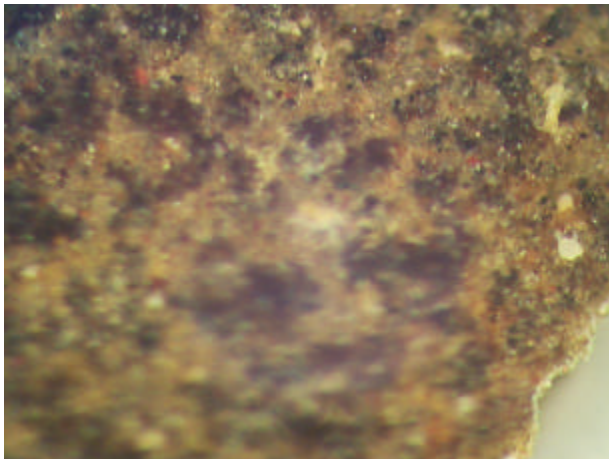


Detall del revers.

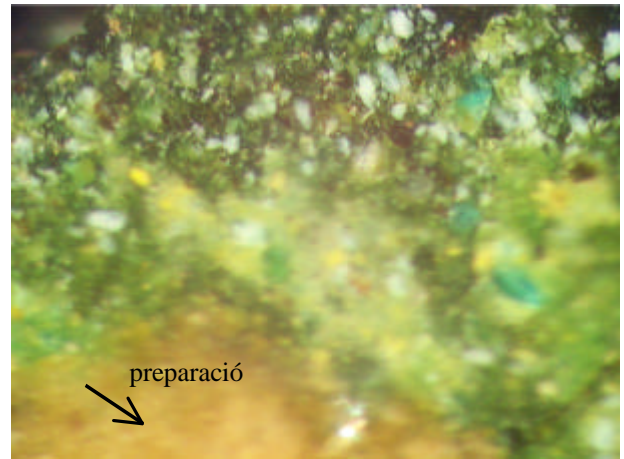


Detall del revers.

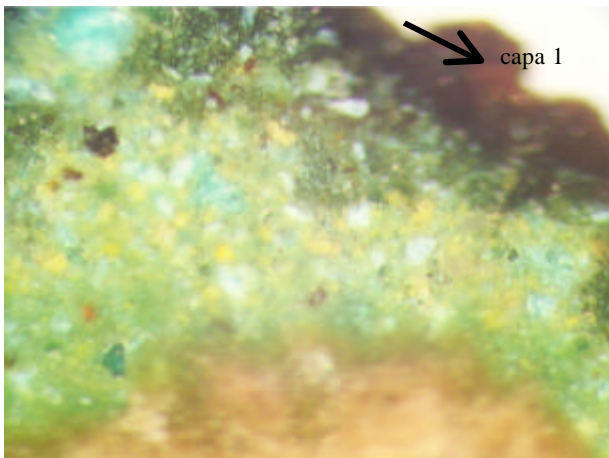
**microscòpia òptica**



*Cara superficial . S'hi observen deposicions i un color general marró terrós.*



*Revers. S'hi observa una capa de preparació enfosquida i les capes cromàtiques amb una gradació des d'un to més clar. Les partícules grogues són les majoritàries.*

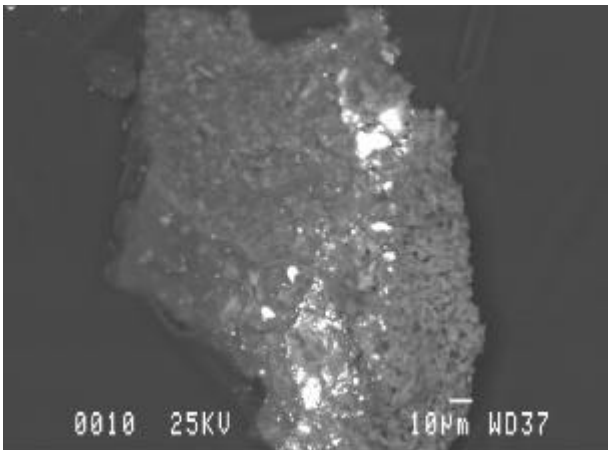


*Detall del revers. Hi ha una barreja de pigments, groc, verd i blanc. A sota s'hi observa la capa superficial de color terrós.*

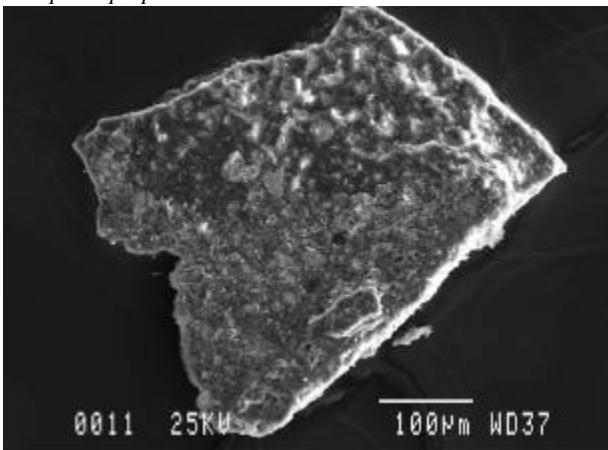
capa 0	.....
marró terrós capa 1	=====
verd fosc capa 2	=====
verd clar capa 3	=====
preparació capa 4	

Descripció de l'estratigrafia.

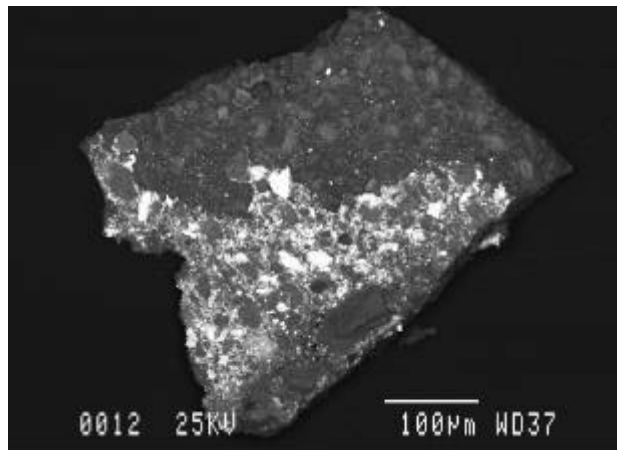
**microscòpia electrònica de rastreig**



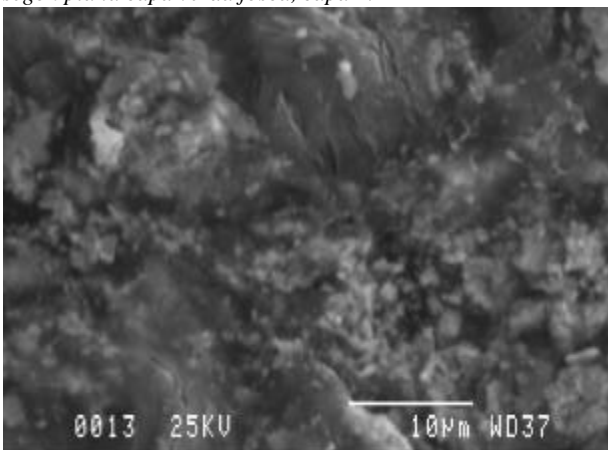
Imatge d'electrons retrodispersats. Fragment on s'hi observa tota l'estratigrafia, d'esquerra a dreta, de la capa superficial a la capa de preparació.



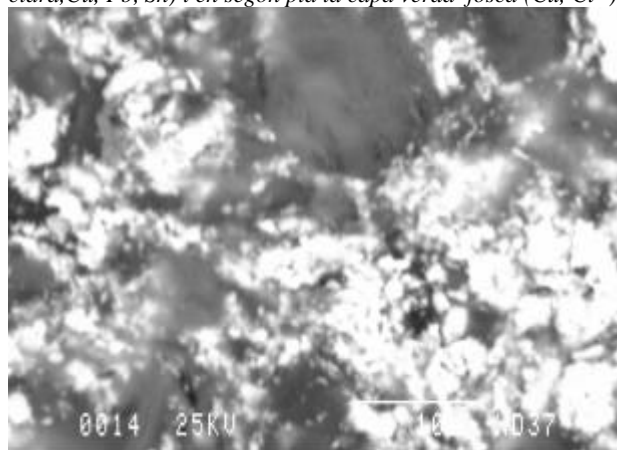
a) Imatge d'electrons secundaris. Fragment verd situat del revers, en primer pla hi ha la capa verda clara, capa 3, i en segon pla la capa verda fosca, capa 2.



b) Imatge d'electrons retrodispersats. Fragment verd situat del revers, en primer pla hi ha la capa verda clara (zona més clara, Cu, Pb, Sn) i en segon pla la capa verda fosca (Cu, Cl<sup>-</sup>)



a) Imatge d'electrons secundaris. Detall de la capa 3 de color verd.



b) Imatge d'electrons retrodispersats. Composició d'aquesta àrea Pb, Cu i Sn.

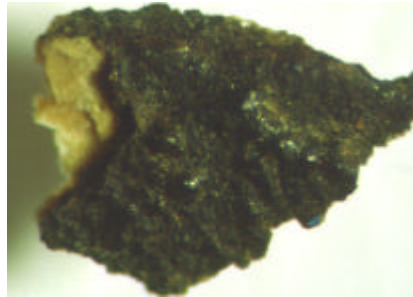
capes	gruix	color	composició elemental	fases inorgàniques associades
capa 0	<1µm			
capa1	~5µm	terrós	Ca, S Ca  Si, Al, K, Fe Cu (Cl↓)	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O CaCO <sub>3</sub> pols
capa2	10-15µm	verd fosc	Cu Cl, K, P (?)	fases no determinades
capa3	25-30µm	verd	Cu, Pb, Sn Pb	fases no determinades 2PbO·SnO <sub>2</sub> 2PbCO <sub>3</sub> ·Pb(OH) <sub>2</sub>
capa 4 preparació		blanc brut	Ca, S	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O
fases	pigment verd: Cu, Cu(Cl↓) fases no determinades pigment blanc: 2PbCO <sub>3</sub> ·Pb(OH) <sub>2</sub> cerussita/hidrocerussita pigment groc: 2PbO·SnO <sub>2</sub> substrat de preparació: CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O guix			
aglutinant	capa cromàtica (1): oli assecant (?) capa cromàtica (2/3): proteic (rovell d'ou o ou) substrat de preparació: proteic			

**observacions:**

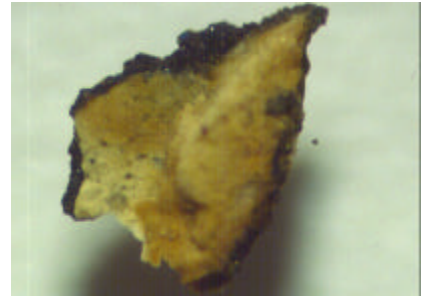
La mostra està extreta de la representació de la vestimenta del rei Gaspar de la taula de *l'Epifania*. La primera capa, de color terrós, s'hi ha determinat guix, oxalat de calci i calcita. També s'hi ha determinat Cu (Cl↓) associat al pigment verd, i un medi orgànic que molt probablement es pot associar a un oli assecant.

A la capa de color verd fosc es determina Cu, Cl, K i P (?). El K i el P es poden associar a l'aglutinant. La capa 3 es formada per una mescla de pigments; blanc de plom, pigment verd (Cu) i pigment groc de plom i estany (tipus I). En ambdues capes el medi aglutinant es relaciona a rovell d'ou.

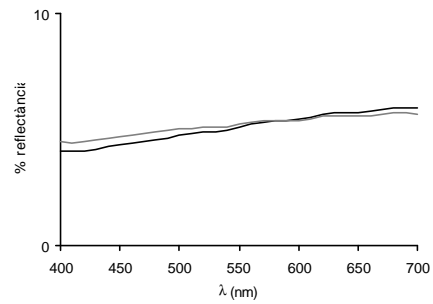
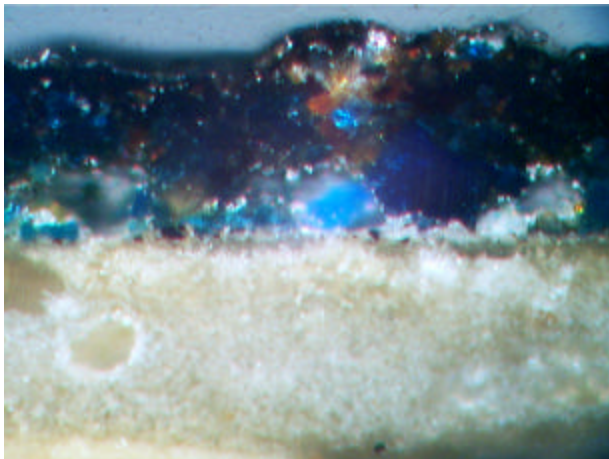
El substrat de preparació és de guix amb baixa proporció d'aglutinant proteic.

**MOSTRA H38**

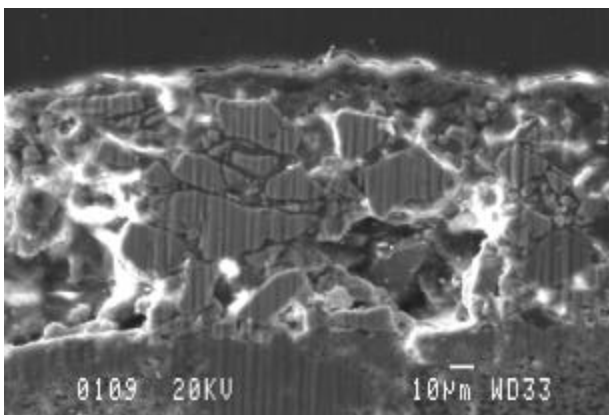
Superfície.



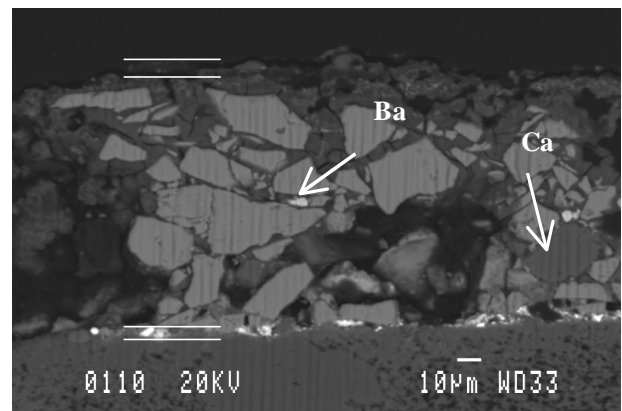
Revers.

**microscòpia òptica**

Secció transversal.

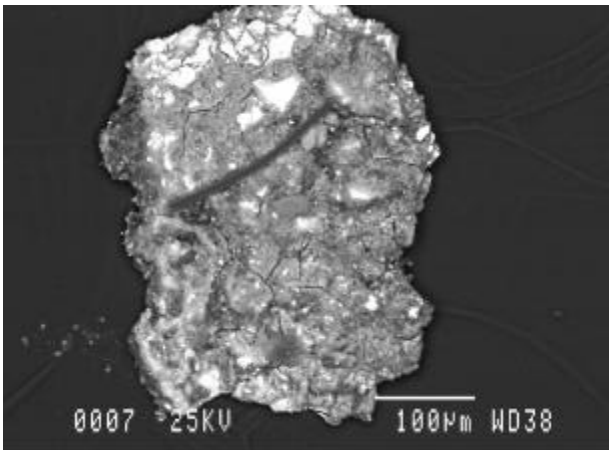
**microscòpia electrònica de rastreig**

Imatge d'electrons secundaris.

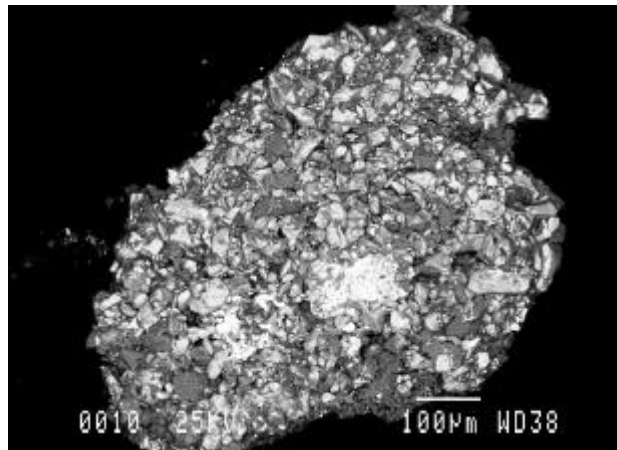


Imatge d'electrons retrodispersats. S'observen els espais intersticials de les partícules d'atzurita reomplerts. S'hi determinen partícules puntuals de Ba (associat a  $\text{BaSO}_4$ ) i Ca ( $\text{CaCO}_3$ ). La capa de preparació cromàtica és de molt gruix i discontinua.

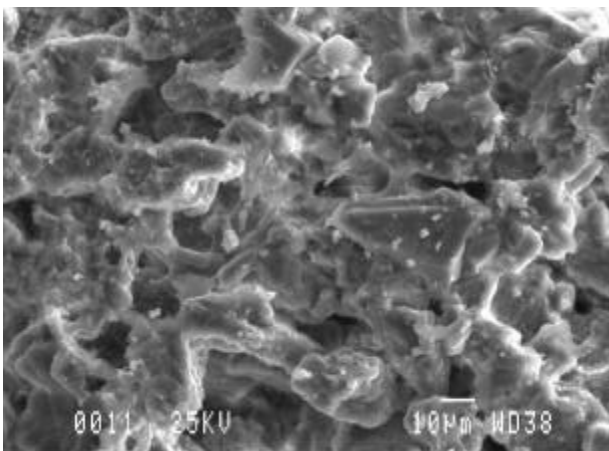




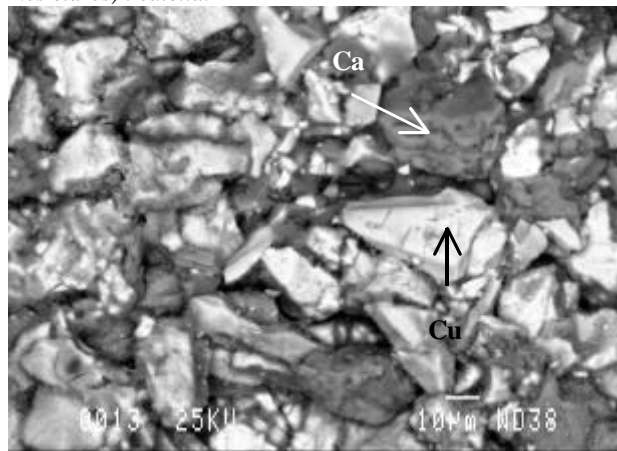
Imatge d'electrons retrodispersats. *Cara superficial.*



Imatge d'electrons retrodispersats. *Revers de la capa de pigment blava.* S'observa una mescla d'atzurita (partícules més clares) i calcita.

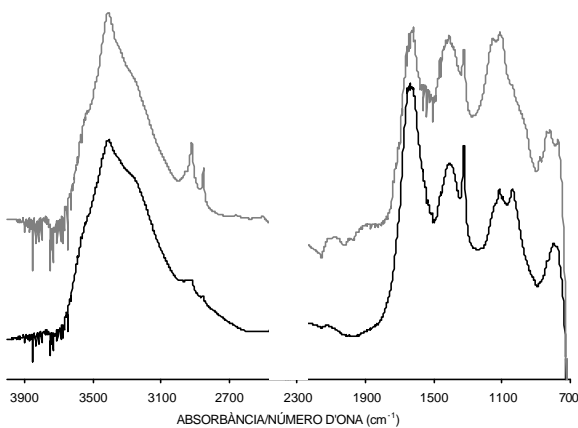


a) Imatge d'electrons secundaris. *Detall de la capa de pigment blava.*

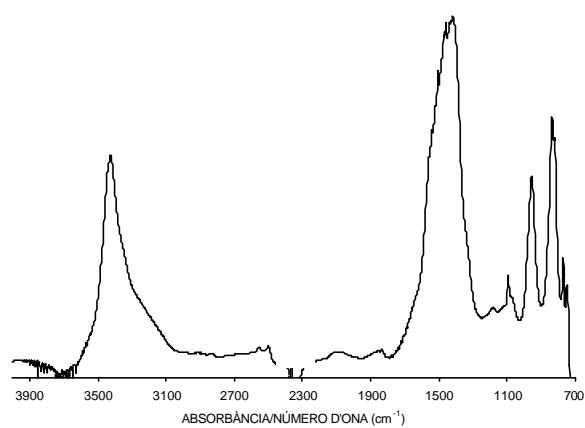


b) Imatge en electrons secundaris. *S'hi diferencien partícules d'atzurita i de calcita.*

### FTIR



Espectre FTIR (microespectroscòpia FTIR, 125 scans, resolució  $4\text{ cm}^{-1}$ ). *Capa 0-1: en gris àrea vermellova i partícules negres, en negre àrea vermellova.*



Espectre FTIR (microespectroscòpia FTIR, 125 scans, resolució  $4\text{ cm}^{-1}$ ). *Partícula d'atzurita (3426, 2550, 2499, 1500, 1456, 1417, 1092, 954, 836, 820, 770, 747  $\text{cm}^{-1}$ ).*

capes	gruix	color	composició elemental	fases inorgàniques associades
capa 0-1	irregular	terros-gris	Ca Ca, S Si Mg, Al, Si, K, Cl, Ca, Fe, Cu	oxalat de calci CaCO <sub>3</sub> calcita CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O SiO <sub>2</sub>
capa1	~ 80 µm	blau-negre	Cu Ca Ba	2CuCO <sub>3</sub> ·Cu(OH) <sub>2</sub> CaCO <sub>3</sub> BaSO <sub>4</sub>
capa2	<i>n.d.</i>	blanca +negre	Pb	PbCO <sub>3</sub> C amorf?
capa3 preparació		blanca	Ca, S	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O guix

fases	pigment blau: 2CuCO <sub>3</sub> ·Cu(OH) <sub>2</sub> atzurita ( compostos associats CaCO <sub>3</sub> calcita, BaSO <sub>4</sub> barita) pigment blanc: PbCO <sub>3</sub> cerussita pigment negre: C amorf? substrat de preparació: CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O guix
aglutinant	no determinat substrat de preparació: proteic

#### observacions:

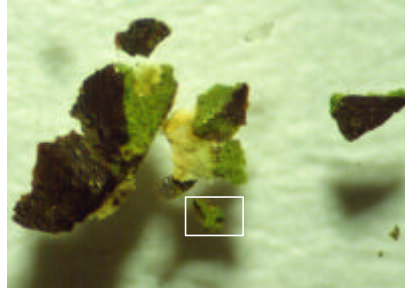
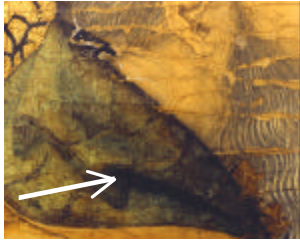
Mostra extreta d'una llacuna del mantell de la Mare de Déu de la taula de l'*Epifania*. (aquesta mostra es complementa amb la mostra H36).

La capa 0-1 és una capa de brutícia i/o vernís envellit. La zona on es presenta amb poc gruix, té una composició de guix i oxalat de calci característica de totes les mostres. A la zona on es presenta més gruixuda s'hi determina una barreja de materials i probablement correspon a brutícia superficial (pols depositada). La irregularitat de la capa cromàtica inferior fa que aquesta pel·lícula superficial s'hi integri parcialment, això en dificulta l'eliminació. D'altra banda s'ha determinat cera (hidrocarburs) en alguns punts de la capa superficial, cosa que es relaciona amb un tractament superficial d'alguna restauració anterior, substància que ha afavorit una consolidació (integració) de la pel·lícula de brutícia. És molt probable que en aquesta capa també hi hagi carbó amorf (vegeu alteracions dels blaus), s'observa negre amb microscòpia òptica.

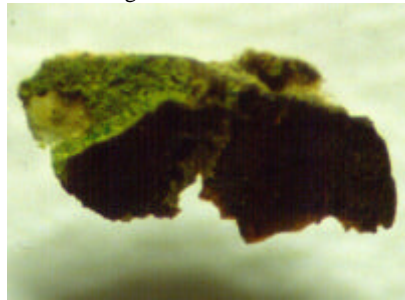
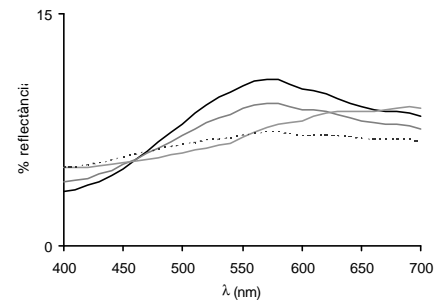
La capa 1 és formada bàsicament de partícules d'atzurita de dimensions grans i impureses de barita i calcita. Dins aquesta capa s'hi determina més proporció de K i Cl com més a la superfície (zona que s'observa més negra), que es relaciona amb l'aglutinant o compostos orgànics.

En aquesta mostra hi trobem una capa de preparació cromàtica (capa 2) que en la mostra preparada pel SEM té poc de gruix i discontinua. La composició d'aquesta capa, blanc de plom i partícules negres associades a negre de C, és semblant a la determinada en altres mostres de color blau. El seu poc gruix es relaciona amb una pèrdua de massa pictòrica tenint en compte que la mostra està extreta d'una llacuna i que correspon a una zona consolidada; no obstant això, els materials inorgànics es consideren originals.

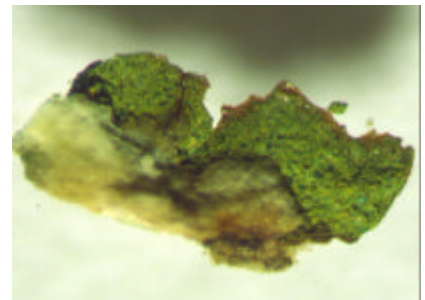
La preparació és de guix amb poc aglutinant proteic.

**MOSTRA H39**

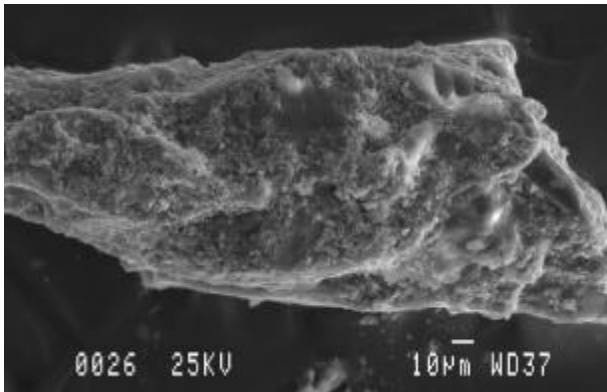
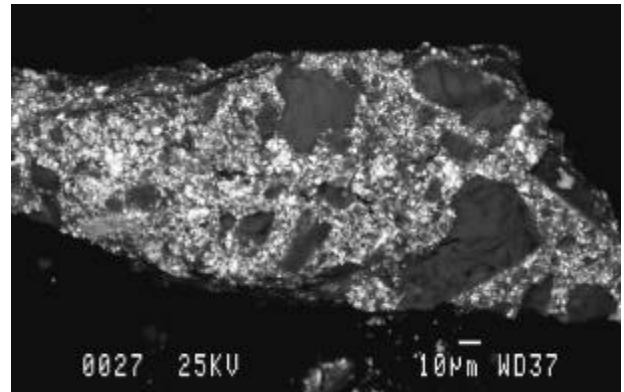
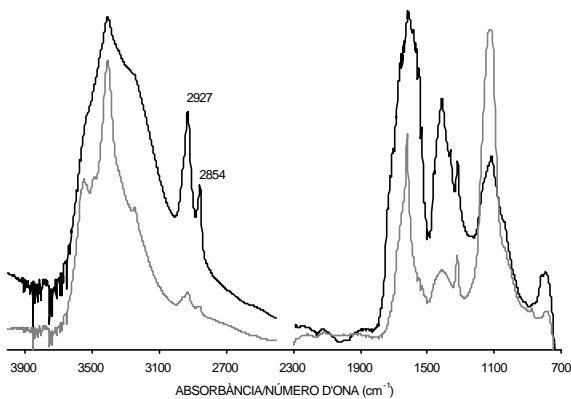
Diversos fragments.



Superfície.



Revers. A sota s'observa la capa superficial de color terrós.

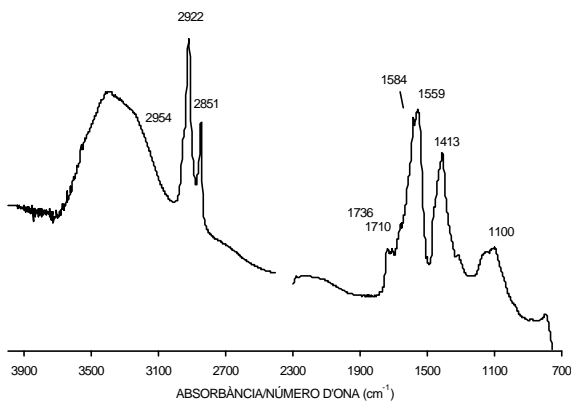
**microscòpia electrònica de rastreig**a) Imatge d'electrons secundaris. *Petit fragment de la capa de color verd posat del revers, a sota hi ha la capa més superficial d'un to terrós.*b) Imatge d'electrons retrodispersats. *A les partícules fosques, algunes de grans dimensions, s'hi ha determinat Cu i molt poc Cl, algunes, a 25kV, pràcticament no donen resposta de Cl. També es determinen partícules de Pb i Sn, les clares a la imatge.***FTIR**

Espectre FTIR (microespectroscòpia FTIR, 125 scans, resolució  $4\text{ cm}^{-1}$ ). En negre espectre de la capa superficial de color marró terrós i en gris espectre de les partícules clares de la mateixa capa.

En gris: es determina guix com a compost majoritari ( $3545, 3405, 3244, 1620, 1127 - 1143, 1118 - \text{cm}^{-1}$ ), oxalat de calci dihidratat (weddelita), banda intensa a  $1321\text{ cm}^{-1}$ , i calcita ( $876, 1413\text{ cm}^{-1}$ )

En negre: substància orgànica que es relaciona amb oli assecant (perfil i posició de les bandes de vibració stretching C-H,  $2927, 2853\text{ cm}^{-1}$ , dels grups alifàtics, les altres bandes d'absorció característiques com les  $1736, 1464, 1377, 1170\text{ cm}^{-1}$  queden parcialment sobreposades).

## 7. Resultats experimentals



Espectre FTIR (microespectroscòpia FTIR, 125 scans, resolució  $4\text{ cm}^{-1}$ ). Zona de color verd. La banda entre  $1560\text{-}1610\text{ cm}^{-1}$  es pot relacionar amb el pigment verdigris degut a una vibració stretching del grup acetat. Apareix una substància orgànica que ve definida per bandes C-H de grups alifàtics,  $2852, 2922\text{ cm}^{-1}$  (desplaçades respecte a l'espectre anterior) amb una esquena a  $2954\text{ cm}^{-1}$  i dues bandes a  $1736$  i  $1710\text{ cm}^{-1}$  associades a grups carbonil C=O, no es defineix clarament (queda sobreposada?) la banda  $1542\text{ cm}^{-1}$  de grups amida que relacionaria amb un medi proteic.

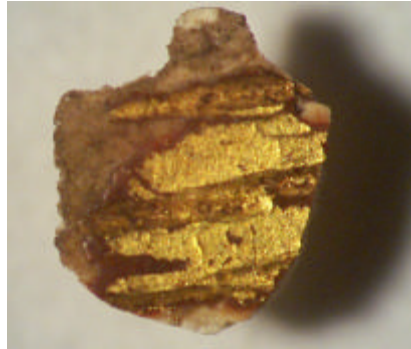
capes	gruix	color	composició elemental	fases inorgàniques associades
capa 1	pocs nm	marró terrós	Ca, S  (Si, K, Al, Fe, (Mg)) (Pb, Cu )	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{CaCO}_3$ pols
capa2	nd	verd	Cu Cu (Cl↓) Pb, Sn Pb (?)	fases no determinades fases no determinades $2\text{PbO} \cdot \text{SnO}_2$ $\text{PbCO}_3 / 2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$
capa 3	nd	blanc	no analitzat	

fases	pigment verd: Cu (Cl↓) fases no determinades pigment groc: $2\text{PbO} \cdot \text{SnO}_2$ pigment groc d'estany i plom (tipus I) (pigment blanc: $\text{PbCO}_3 / 2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ cerussita/hidrocerussita) substrat de preparació: $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ guix
aglutinant	capa superficial: oli assecant (?) capa cromàtica: no determinat

### observacions:

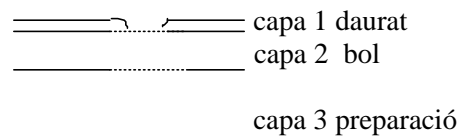
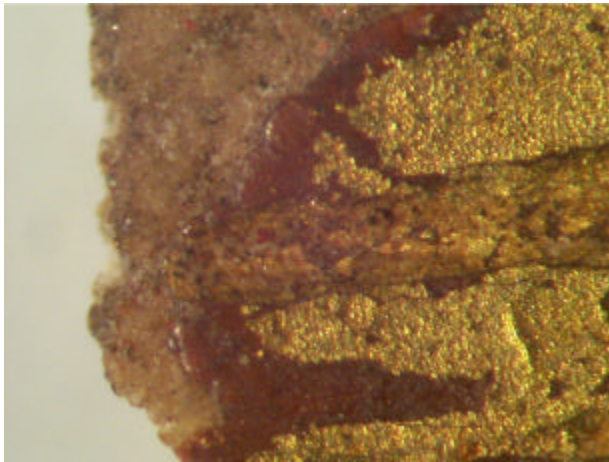
La mostra està extreta de la representació de la vestimenta del rei blanc de la taula de *l'Epifania*. Aquesta mostra es compara amb la mostra H34, es troba una correspondència amb la capa superficial marró terrós i la capa 2 per ambdues mostres.

**MOSTRA H40**



Superfície.

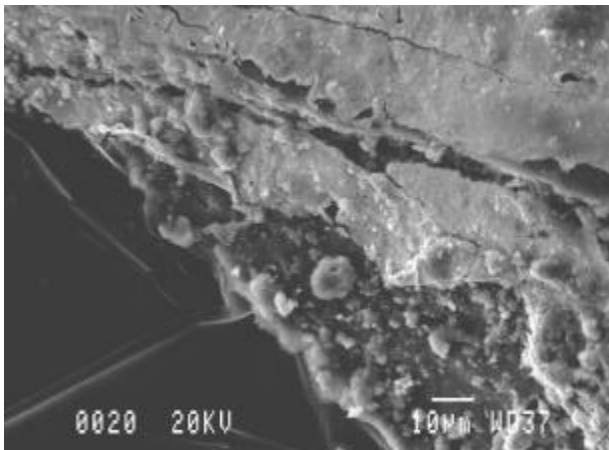
**microscòpia òptica**



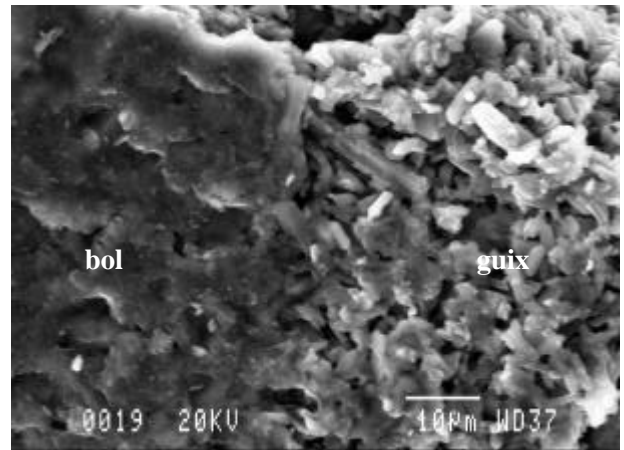
Descripció de l'estratigrafia.

*Cara superficial. En primer pla s'observa el daurat, en segon pla el bol i les incisions del cisellat.*

**microscòpia electrònica de rastreig**



Imatge d'electrons secundaris.



Imatge d'electrons retrodispersats.  
*Detall de la capa de preparació (a la dreta) i de la capa de preparació cromàtica (a l'esquerra)*

capes	gruix	color	composició elemental	fases inorgàniques associades
capa0	<1µm		Ca, S Ca	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O oxalat de calci
capa1	<i>n.d.</i>	daurat	Au (Cu↓↓)	Aliatge Au/Cu
capa2	<i>n.d.</i>	vermell	Al, Si, K, Ti, Fe	argiles, feldspats i òxids de ferro
capa3		blanc	Ca, S	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O

fases	daurat: Au (Cu↓↓), aliatge Au/Cu bol: Al, Si, K, Ti, Fe argiles, feldspats i òxids de ferro substrat de preparació: CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O guix
aglutinant	de la preparació cromàtica: proteic del substrat de preparació: proteic

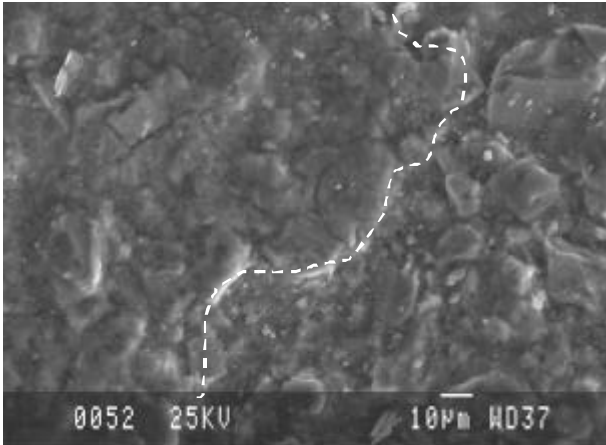
**observacions:**

La mostra està extreta de la taula de l'*Epifania*, en concret d'una àrea daurada (cisellat).

Es determinen dipòsits superficials de guix sobre la làmina d'or.

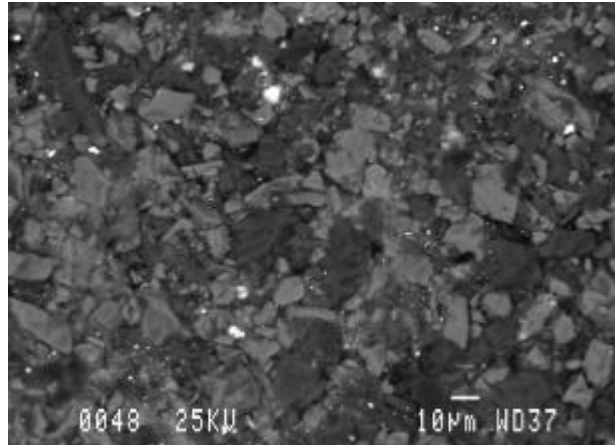
S'ha determinat or fi, Au amb molt baixa proporció de Cu. La capa de preparació cromàtica és de color vermell terrós (bol) amb la composició característica dels pigments terra emprats per aquesta funció, on s'ha determinat argila, feldspats i òxids de ferro. En aquesta capa s'hi determina un aglutinant proteic.

A la capa de preparació s'ha determinat guix i un aglutinant de naturalesa proteica.

**MOSTRA H41/H42****microscòpia electrònica de rastreig**

Imatge d'electrons secundaris.

La línia discontinua indica la frontera entre la capa 0 i la capa 1.



Imatge d'electrons retrodispersats.

Detall de la capa cromàtica, capa 1. S'observa una barreja de partícules d'atzurita (les majoritàries), de calcita i puntualment de barita (les més clares a la imatge).

capes	gruix	color	composició elemental	fases inorgàniques associades
capa0	<1µm	terros	Ca, S Ca Al, Si, K, Fe	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O oxalat de calci SiO <sub>2</sub> , argiles
capa1	<i>n.d.</i>	blau- negre	Cu Ca Ba	2CuCO <sub>3</sub> ·Cu(OH) <sub>2</sub> CaCO <sub>3</sub> BaSO <sub>4</sub>
capa2	<i>n.d.</i>	blanc+ negre	Pb (P)	PbCO <sub>3</sub>  C amorf(?)
capa3		blanc	Ca, S	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O

fases	<p>pigment blau: 2CuCO<sub>3</sub>·Cu(OH)<sub>2</sub> atzurita ( compostos associats CaCO<sub>3</sub> calcita, BaSO<sub>4</sub> barita)</p> <p>pigment blanc: PbCO<sub>3</sub> cerussita</p> <p>pigment negre: C amorf(?)</p> <p>substrat de preparació: CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O guix</p>
aglutinant	<p>capa cromàtica: proteic</p> <p>de la preparació cromàtica: proteic (rovell d'ou)</p> <p>del substrat de preparació: proteic</p>

**observacions:**

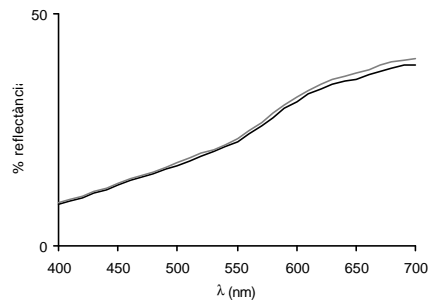
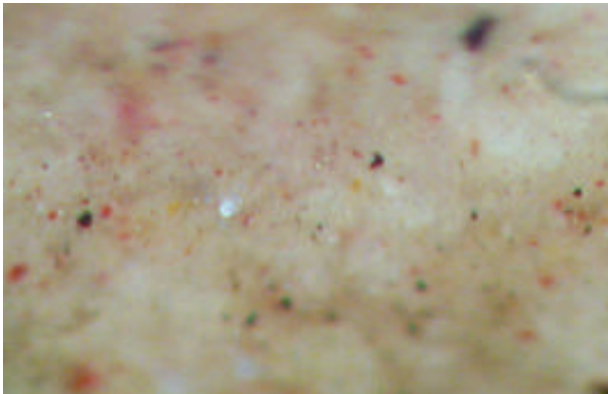
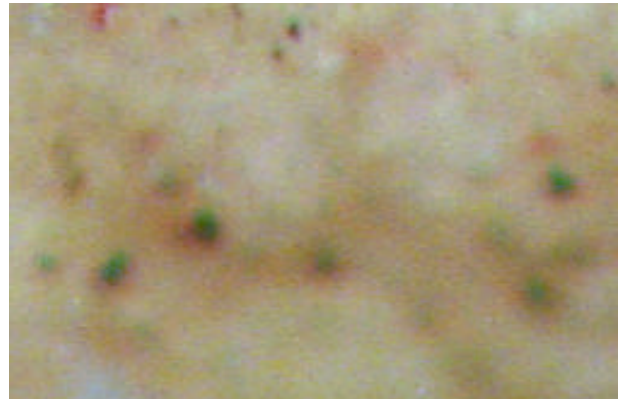
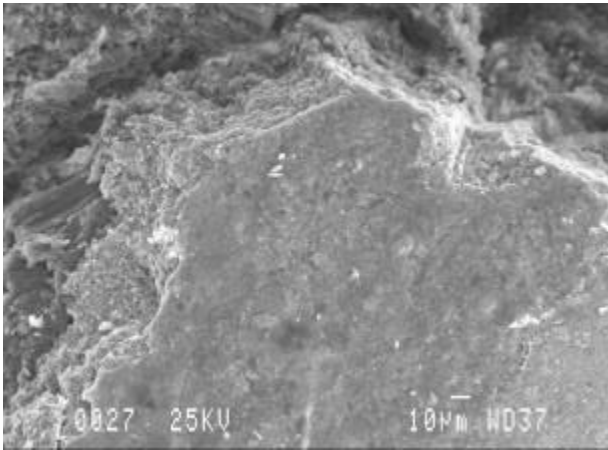
La mostra està extreta de la taula de l'*Epifania*, de la vestimenta del rei Melcior.

Es determinen dipòsits superficials de guix, argiles, quars i oxalat de calci.

La capa 1 és formada bàsicament de partícules d'atzurita i impureses de calcita i barita. En aquesta capa s'hi determina una baixa proporció d'aglutinant proteic. La capa 2 presenta una composició de blanc de plom i partícules negres associades a negre de C, és semblant a la determinada en altres mostres de color blau. El medi aglutinant es relaciona a rovell d'ou.

A la capa de preparació s'ha determinat guix i un aglutinant de naturalesa proteica.



**MOSTRA H43****microscòpia òptica***Detall de la cara superficial.**Detall, s'observen partícules verdes.***microscòpia electrònica de rastreig***Imatge d'electrons secundaris. Estratigrafia.*

capes	gruix	color	composició elemental	fases inorgàniques associades
capa0	<1µm			CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O
capa1	<i>n.d.</i>	carnació	Pb Hg, S Cu, Cu(Cl↓) Pb, Sn	PbCO <sub>3</sub> /2PbCO <sub>3</sub> ·Pb(OH) <sub>2</sub> HgS 2PbO·SnO <sub>2</sub>
capa2		blanc	Ca, S	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O

## 7. Resultats experimentals

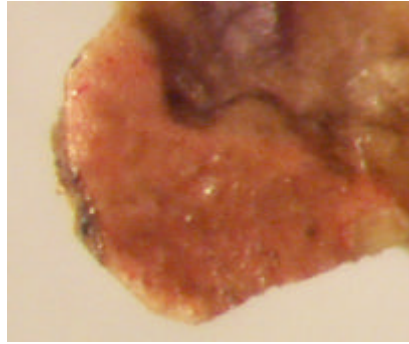
fases	pigment blanc: $\text{PbCO}_3$ / $2\text{PbCO}_3\cdot\text{Pb}(\text{OH})_2$ cerussita/hidrocerussita pigment vermell: HgS cinabri pigment verd: Cu, $\text{Cu}(\text{Cl})$ fases no determinades pigment groc: $2\text{PbO}\cdot\text{SnO}_2$ pigment groc d'estany i plom (tipus I) substrat de preparació: $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ guix
aglutinant	<i>n.d.</i>

### observacions:

La mostra està extreta de la taula de l'*Epifania*, en concret d'una àrea de color carnació on es representa el peu del nen Jesús.

La capa cromàtica és una matriu de blanc de plom amb partícules de cinabri, pigment groc d'estany i plom (tipus I) i pigment verd de Cu.

El substrat de preparació és de guix.

**MOSTRA H44**

Superfície. S'observa que la mostra està extreta d'un clivellat (presenta la preparació fosca de deposicions de pols)

**microscòpia òptica**

Detall de la superfície.

capes	gruix	color	composició elemental	fases inorgàniques associades
capa0	<1µm			CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O oxalat de calci
capa1	<i>n.d.</i>	rosat	Pb Hg,S	PbCO <sub>3</sub> / 2PbCO <sub>3</sub> ·Pb(OH) <sub>2</sub> HgS
capa2	<i>n.d.</i>	blanc	Ca,S	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O

fases	pigment blanc: PbCO <sub>3</sub> / 2PbCO <sub>3</sub> ·Pb(OH) <sub>2</sub> cerussita/hidrocerussita pigment vermell: HgS cinabri substrat de preparació: CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O guix
aglutinant	<i>n.d.</i>

**observacions:**

La mostra està extreta de la taula de l'*Epifania*, en concret d'una àrea de color rosat on es representa la cara de sant Josep.

La capa cromàtica és una matriu de blanc de plom amb partícules de cinabri.

El substrat de preparació és de guix.

## 7.2. MOSTREIG DEL RETAULE DE SANT ABDÓ I SANT SENÉN

Nombre de mostres: 21

Relació de mostres:

### Taula de sant Abdó i sant Senén

presa de mostra 1998

12: HT12 siena

18: HT18 vermell terrós (bol)

19: HT19 verd clar

20: HT20 verd fosc

21: HT21 carmí



**Taula del martiri de sant  
Cosme i sant Damià**

presa de mostra 1998

1: HT1 verd

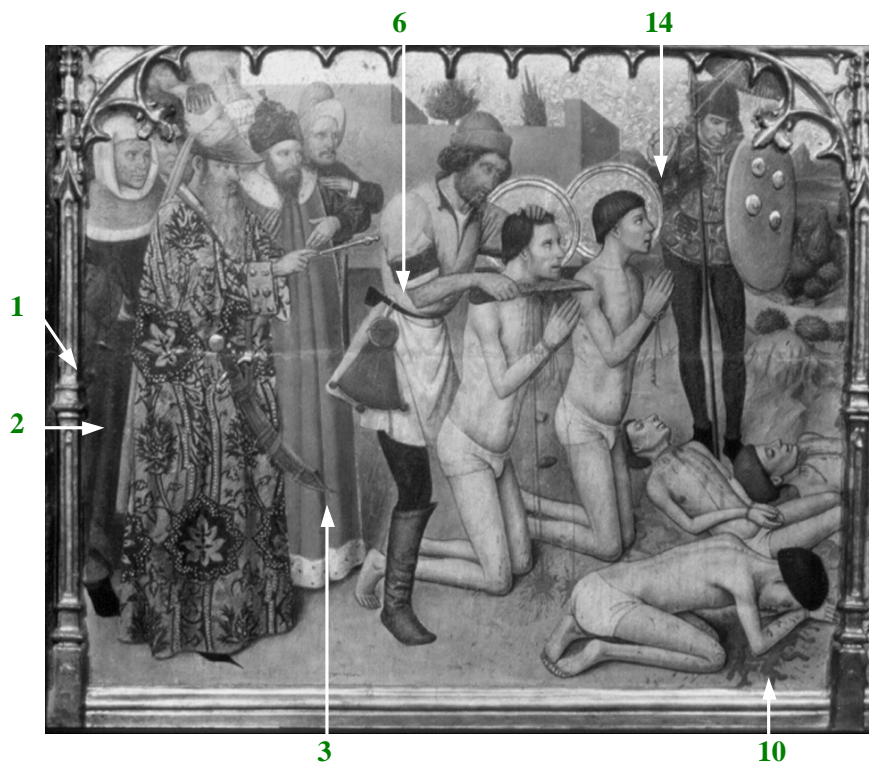
2: HT2 verd

3: HT3 vermell

6: HT6 groc

10: HT10 vermell

14: HT14 negre (plata alterada)



**Taula dels sants metges Cosme  
i Damià**

presa de mostra 1998

4: HT4 blau

5: HT5 carmí



**Taula de l'episodi del miracle pòstum**

presa de mostra 1998

7: HT7 taronja ocre

8: HT8 verd

16: HT16 daurat



**Taula de la decapitació de sant Abdó i sant Senén**

presa de mostra 1998

13: HT13 lila

17: HT17 blau

22: HT22 blau (guardapols)



**Taula del'arribada de les  
reliquies de sant Abdó sant  
Senén al monestir d'Arles**

presa de mostra 1998  
11: HT11 blau



11

**MOSTRA HT1**

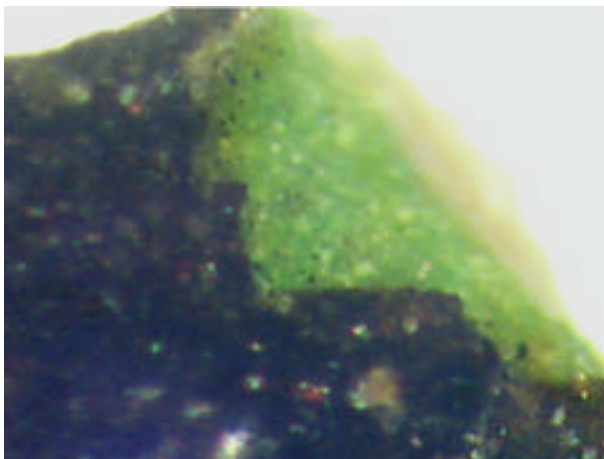


Superfície.

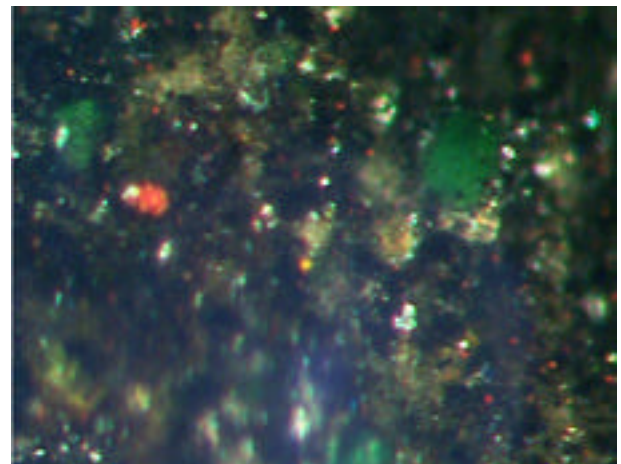


Revers.

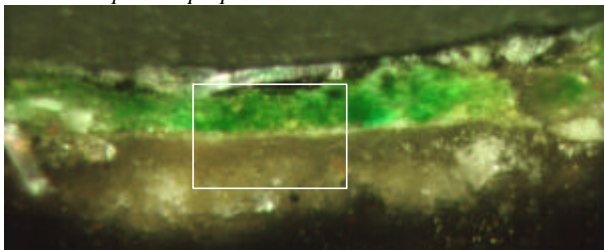
**microscòpia òptica**



*Cara superficial. S'observen les capes més internes; capa 2 verda i la cpa 3 de preparació.*



*Detall de la capa superficial.*

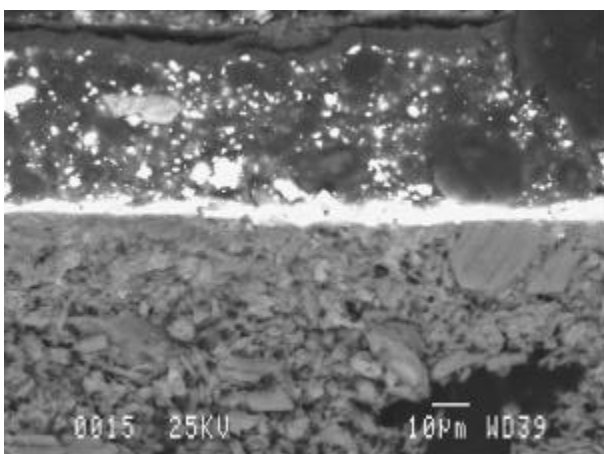


*Secció transversal (la mostra ha quedat mal preparada i presenta mala adherència entre la mostra i la reïna).*

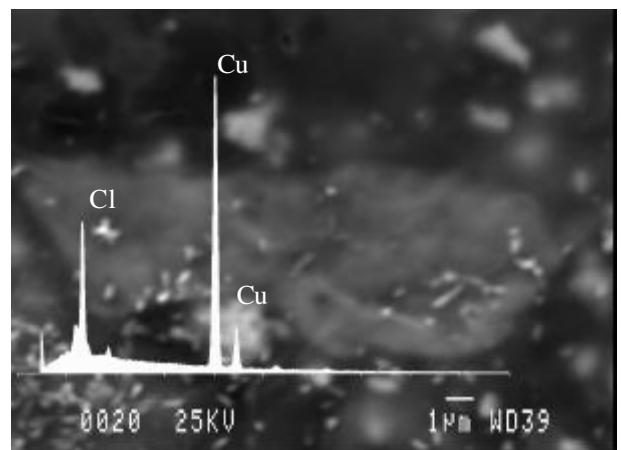
- ===== capa 1 negre
- ===== capa 2 verd
- ===== capa 3 blanc
- ===== capa 4 preparació

Descripció de l'estratigrafia

**microscòpia electrònica de rastreig**

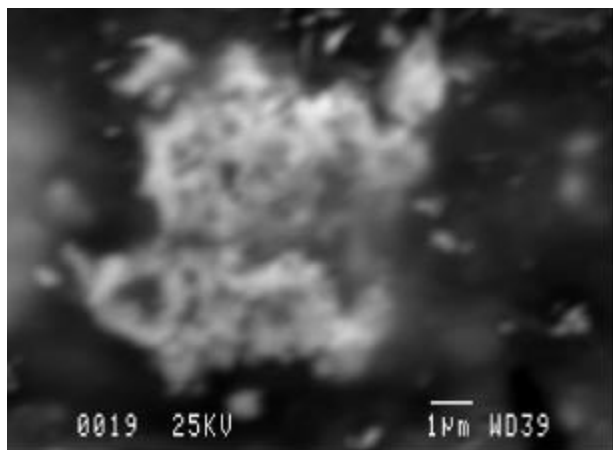


*Imatge d'electrons secundaris. Secció transversal, detall de la capa 2, 3 i preparació.*

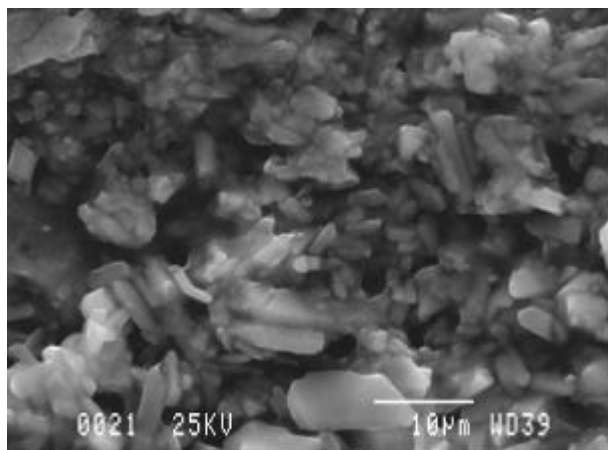


*Imatge d'electrons secundaris. Secció transversal, partícula Cu i Cl.*





Imatge d'electrons secundaris. Secció transversal, partícula Pb i Sn.



Imatge d'electrons retrodispersats. Secció transversal. Capa de preparació, partícules de  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

capes	guix	color	composició elemental	fases inorgàniques associades
capa0	<1µm			oxalat de calci $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
capa 1	5-10 µm	negre	-- (Cu)	C amorf
capa2	~ 40 µm	verd	Cu (Cl) Pb, Sn (P, Ca)	$\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ $2\text{PbO} \cdot \text{SnO}_2$ oxalat de calci
capa3	~ 5 µm	blanc	Pb	$\text{PbCO}_3 / 2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$
capa4 preparació		blanc	Ca, S	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

fases	pigment negre: C amorf, negre de carbó (?) pigment verd: Cu (Cl) [ $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ atacamita i altres fases no identificades ] pigment groc: $2\text{PbO}_2 \cdot \text{SnO}_2$ groc de plom i estany (tipus I) pigment blanc: $\text{PbCO}_3 / 2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ cerussita/hidrocerussita substrat de preparació: $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ guix
aglutinant	aglutinant de les capes cromàtiques: no determinat aglutinant del substrat de preparació: proteic

### observacions:

Mostra extreta del vestit, verd fosc, d'un personatge representat a la taula del *martiri de sant Cosme i sant Damià*. El punt d'extracció correspon a una llacuna, és per això que una zona de la mostra està enfosquida i contaminada a causa de la deposició de pols. Del mateix vestit procedeix la mostra HT2, d'un verd més clar, la informació de les dues mostres es complementa.

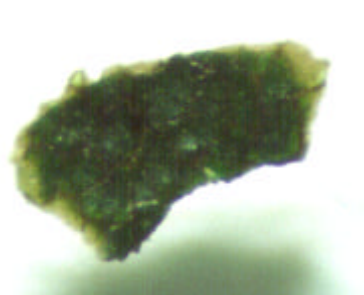
Hi ha una primera capa molt fosca formada per una mescla de pigment negre, que és el majoritari, associat a negre de carbó, pigment verd i algunes partícules de color vermell (no caracteritzades), en aquesta capa també s'hi ha determinat guix. Les bandes d'absorció IR, 2927, 2858 i  $1383 \text{ cm}^{-1}$  es relacionen amb un medi orgànic no identificat. Per sota queda la capa cromàtica verda obtinguda per barreja de pigment verd,  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$  atacamita i altres fases no identificades, i pigment groc de plom i estany (tipus I). La darrera capa cromàtica, la més interna, és formada només per pigment blanc de plom (carbonat de plom/ carbonat bàsic de plom).

La preparació és de guix amb poc aglutinant.

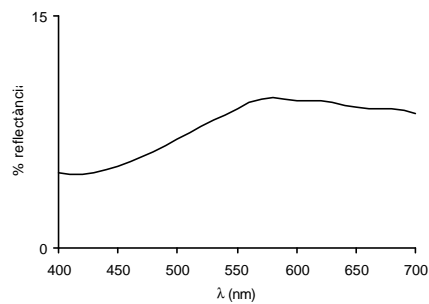
**MOSTRA HT2**



Superfície.



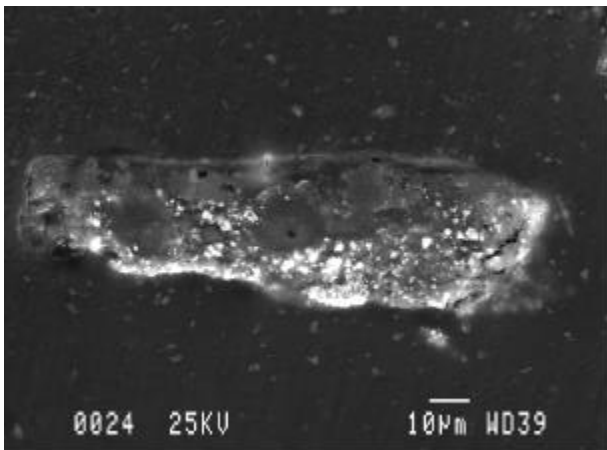
Revers. La capa blanca correspon a una capa de pigment blanc (vegeu mostra HT1) i potser a restes de la preparació de guix.



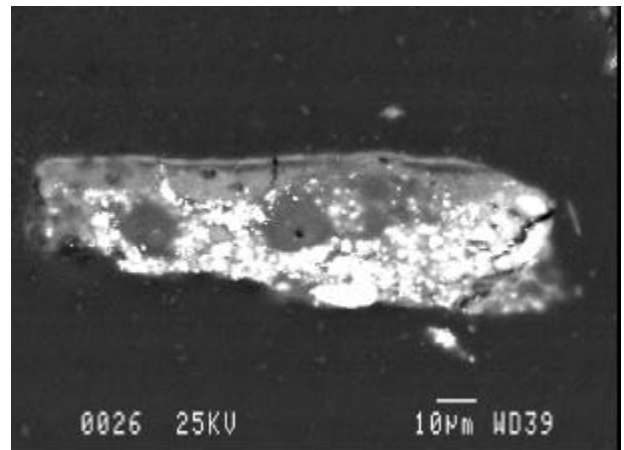
- ===== capa 1 verd
- ===== capa 2 verd
- ===== capa 3 blanc
- ===== capa 4 preparació

Descripció de l'estratigrafia

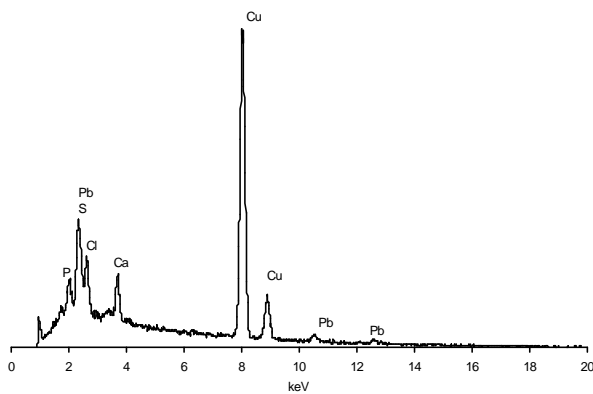
**microscòpia electrònica de rastreig**



a) Imatge d'electrons secundaris. Secció transversal de les capes cromàtiques verdes.

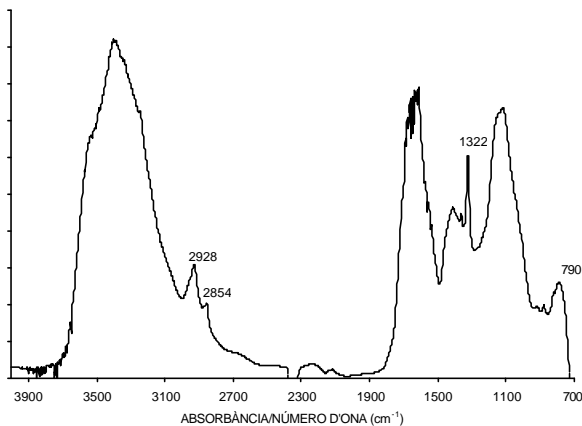


b) Imatge d'electrons retrodispersats.

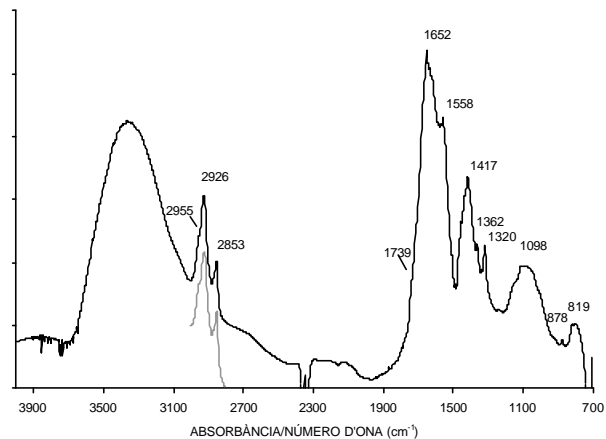


Espectre EDS (25kV i 1n A) de la capa 2.

## FTIR



Espectre FTIR (Microespectroscòpia FTIR, 125 scans,  $4\text{cm}^{-1}$  resolució). Capa superficial zona de color vermellós.



Espectre FTIR (Microespectroscòpia FTIR, 125 scans,  $4\text{cm}^{-1}$  resolució). Zona de color verd de la capa 1 (capa 2). La banda entre  $1560\text{-}1610\text{ cm}^{-1}$  es pot relacionar amb el pigment "verdigris" per causa de la vibració stretching del grup acetat. Apareix una substància orgànica que ve definida per bandes C-H de grups alifàtics,  $2853, 2926\text{ cm}^{-1}$  i una esquena a  $1739\text{ cm}^{-1}$  que pot relacionar-se amb un medi oli assecant. La banda a  $1320\text{ cm}^{-1}$  es relaciona amb oxalat de calci. En gris capa 2.

capes	gruix	color	composició elemental	fases inorgàniques associades
capa0	$< 1\ \mu\text{m}$	vermell-terrós		$\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ oxalat de calci
capa1	$< 10\ \mu\text{m}$	verd	Cu (Cl) (S (Pb), Ca)	$\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
capa2	$\sim 15\ \mu\text{m}$	verd clar	Pb, Sn Cu (Cl) (P, Ca)	$2\text{PbO} \cdot \text{SnO}_2$ $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
capa3	$\sim 5\ \mu\text{m}$	blanc	Pb	$\text{PbCO}_3 / 2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$
capa 4 preparació		blanc		

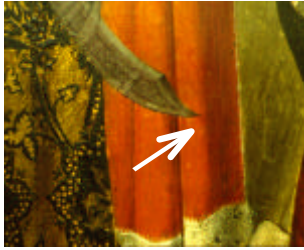
fases	pigment groc: $2\text{PbO}_2 \cdot \text{SnO}_2$ pigment verd: Cu (Cl) [ $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ atacamita, acetat de coure i altres fases no identificades] pigment blanc: $\text{PbCO}_3 / 2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ cerussita/hidrocerussita
aglutinant	aglutinant de les capes cromàtiques: oli assecant i rovell d'ou (o ou) substrat de preparació: no determinat

**observacions:**

Mostra extreta del vestit, verd fosc, d'un personatge representat a la taula del *martiri de sant Cosme i sant Damià*.(vegeu mostra HT1). El punt d'extracció, de la vora d'una llacuna, correspon a una zona de verd clar. Es distingeixen dues capes cromàtiques de color verd, la primera amb major percentatge d'aglutinant (oli assecant?), i només pigment verd,  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$  atacamita, acetat de coure i altres fases no identificades, i la segona amb una important proporció de pigment groc de plom i estany, (tipus I) on es determina un medi proteic que molt probablement es pot relacionar amb rovell d'ou o ou, tenint en compte que s'hi ha determinat fòsfor. Hi ha una capa de preparació cromàtica blanca de carbonat de plom /carbonat bàsic de plom.

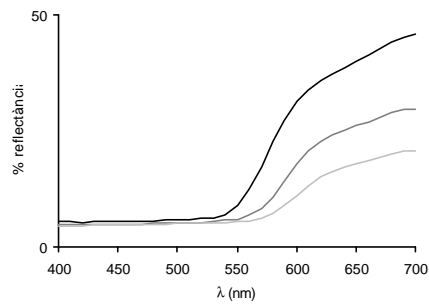
A la capa superficial hi apareix guix i oxalat de calci. A totes les capes s'ha determinat oxalat de calci, a la capa verda més interna apareix una banda centrada a  $1319\text{ cm}^{-1}$  relacionat amb la fase monohidratada.

**MOSTRA HT3**

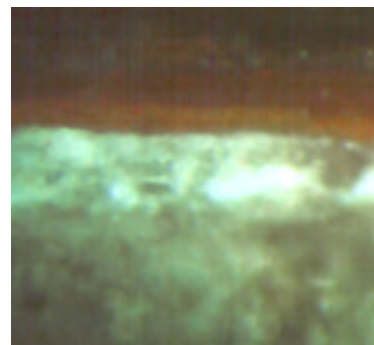
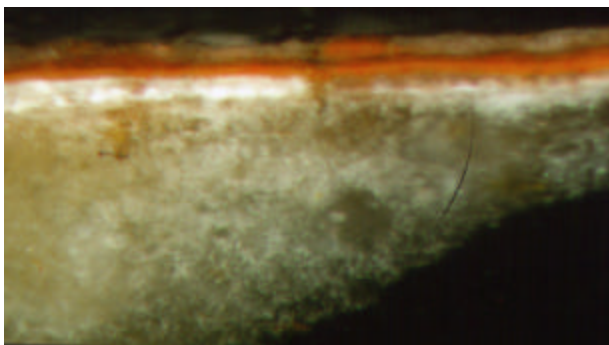


Superfície.

Revers.



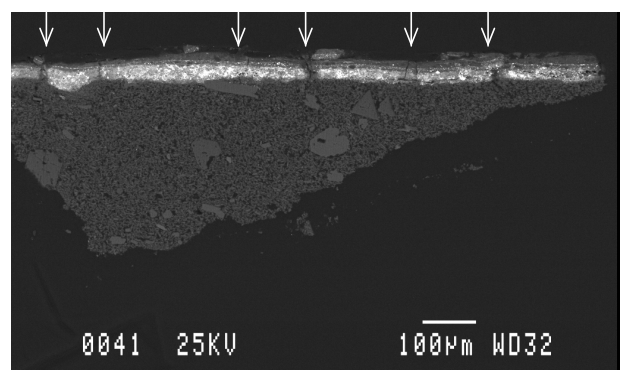
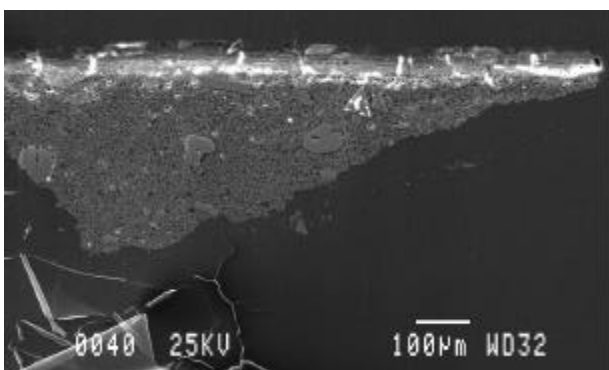
**microscòpia òptica**



- 1 .....
- 2 carmí
- 3 vermell
- 4 blanc
- 5 preparació

Secció transversal.

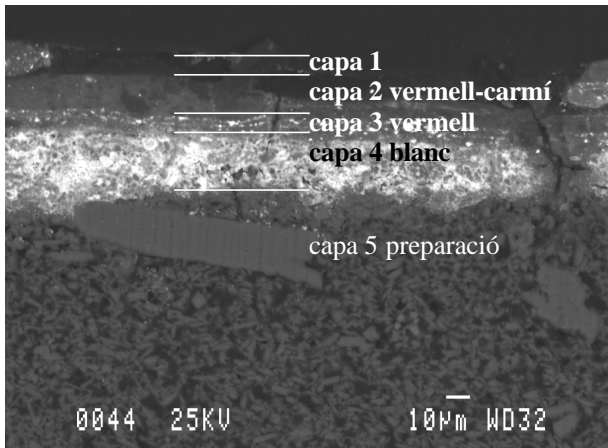
**microscòpia electrònica de rastreig**



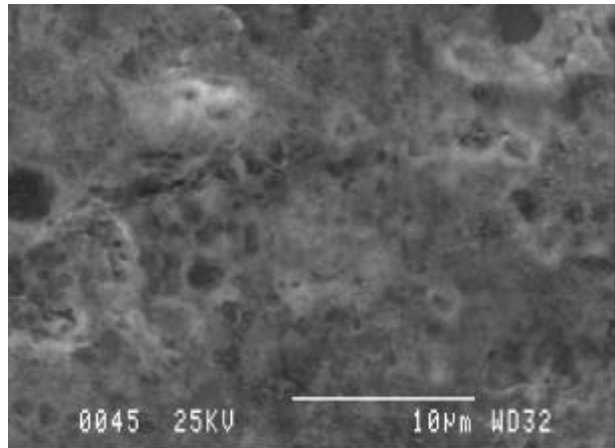
a) Imatge d'electrons secundaris. *Secció transversal.*

b) Imatge d'electrons retrodispersats. *Les capes cromàtiques presenten clivelles a distàncies entre elles que oscil·la entre 100 i 400 nm.*

## 7. Resultats experimentals

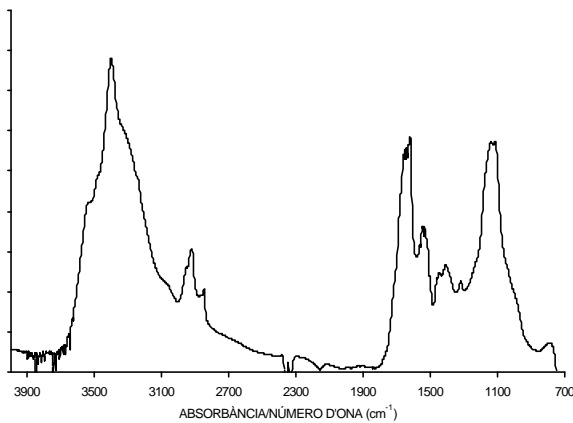


Imatge d'electrons retrodispersats. *Descripció de les capes.*

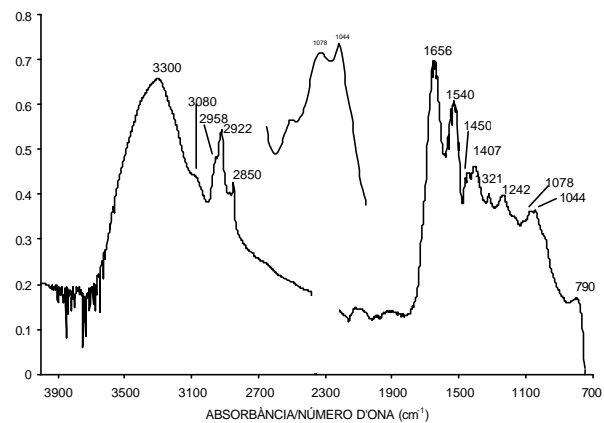


Imatge d'electrons retrodispersats. *Detall de la capa cromàtica blanca, s'hi determina Pb.*

### FTIR



Espectre FTIR (Microespectroscòpia FTIR, 125 scans, resolució  $4\text{cm}^{-1}$ ). *Capa 1* (guix, oxalat de calci i medi proteïc),



Espectre FTIR (Microespectroscòpia FTIR, 125 scans, resolució  $4\text{cm}^{-1}$ ). *Espectre de la capa carmí. S'hi determinen compostos proteics relacionat amb clara d'ou (?) associat al pigment i a rovell d'ou (o ou) medi aglutinant. El doblet a 1078 i 1044  $\text{cm}^{-1}$  suggereix la presència d'àcid carmínic. Això no obstant, caldrien assaigs més específics per corroborar-ho.*

capes	gruix	color	composició elemental	fases inorgàniques associades
capa1	<math><10\mu\text{m}</math>		Ca, S	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ oxalat de calci
capa2	$\sim 20\mu\text{m}$	vermell-carmí	(Pb, S, Ca, Cl)	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ( $\text{PbCO}_3/2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ ) oxalat de calci
capa3	<math><10\mu\text{m}</math>	vermell	Hg, S Pb Ca (P)	HgS $\text{PbCO}_3/2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ oxalat de calci
capa4	$\sim 25\mu\text{m}$	blanc	Pb (P)	$\text{PbCO}_3/2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$
capa 5 preparació		blanc	Ca, S	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

fases	pigment vermell: pigment laca (elements associats Ca) pigment vermell: HgS cinabri pigment blanc: $PbCO_3/2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$ cerussita/hidrocerussita substrat de preparació: $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ guix
aglutinant	aglutinant capes cromàtiques: proteic aglutinant substrat de preparació: proteic

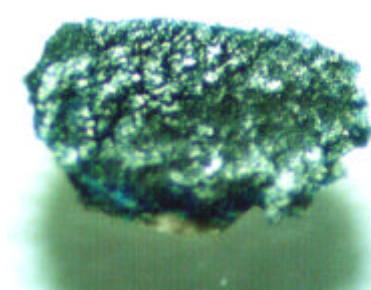
**observacions:**

Mostra extreta de la *taula del martiri de sant Cosme i sant Damià*. Hi ha una primera capa en que s'hi caracteritza guix i oxalat de calci. A la capa 2 s'identifica un pigment carmí del que no s'ha determinat la composició, probablement es tracta d'un pigment laca, un alt percentatge de medi proteic, i també s'hi ha caracteritzat sulfat de calci, que pot estar relacionat amb el pigment laca. El vermell de la capa 3 és aconseguit per mescla de sulfur de mercuri (cinabri), un pigment carmí (pigment laca?) i blanc de plom (cerussita/hidrocerussita). Hi ha una capa (4) de preparació cromàtica amb pigment blanc de plom. A les capes cromàtiques vermelles s'hi determina aglutinant proteic, que es relaciona a rovell d'ou (o ou); per altra banda, també un medi proteic queda directament relacionat amb el pigment carmí (pigment laca?). Aquesta substància proteica pot ser originària del pigment (d'origen animal), però el fet de presentar moltes semblances amb l'espectre de la clara d'ou suggereix que el pigment laca pot haver estat prèviament tractat amb aquest medi.

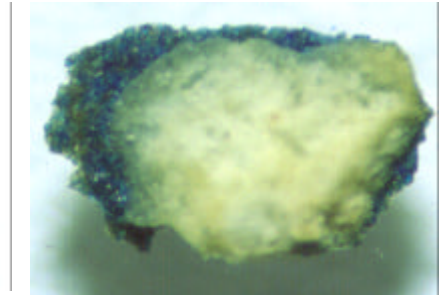
El substrat de preparació és de guix amb escàs medi proteic.

Aquesta mostra presenta la mateixa seqüència de capes que la mostra HT10, però amb diferents gruixos.

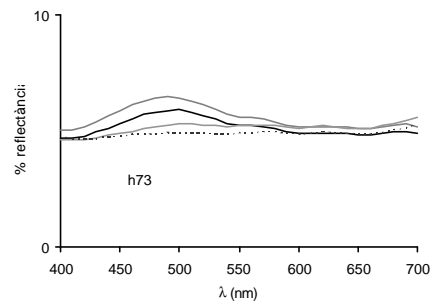
**MOSTRA HT4**



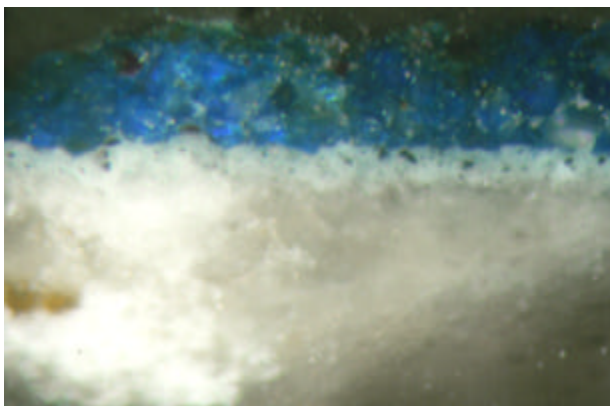
Superfície.



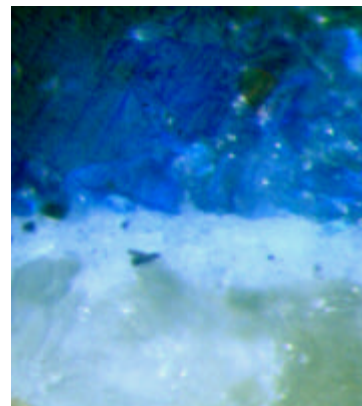
Revers.



**microscòpia òptica**



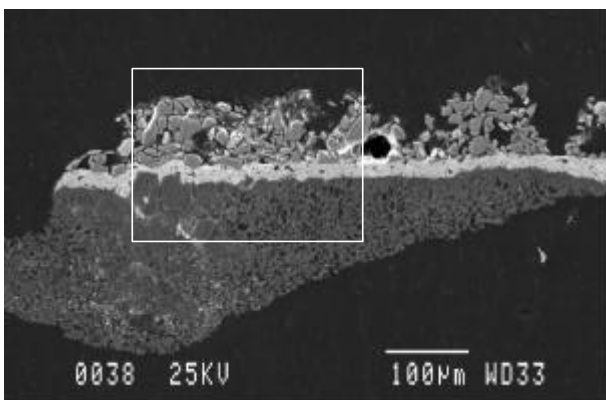
*Secció transversal.*



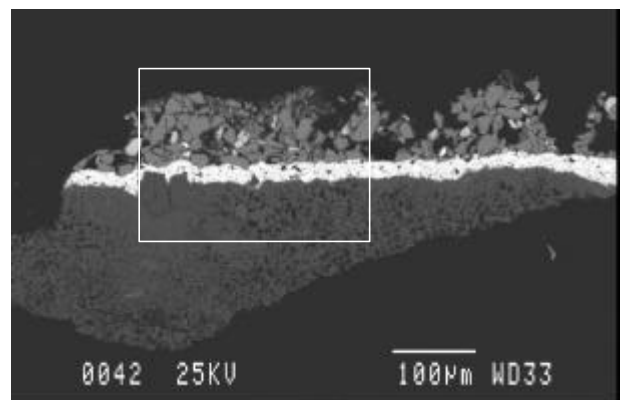
Descripció de l'estratigrafia.

- .....
- capa 1 blau
- 
- capa 2 blanc i partícules negres
- 
- capa 3 preparació

**microscòpia electrònica de rastreig**

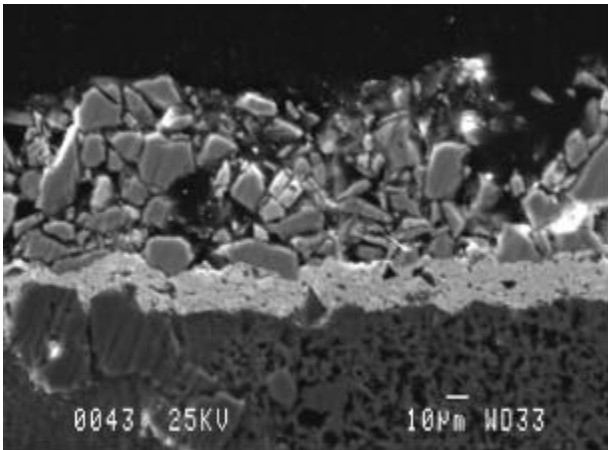


a) Imatge d'electrons secundaris. *Secció transversal.*

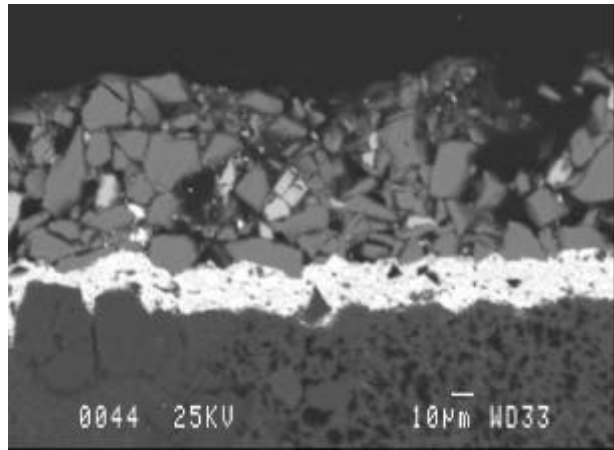


b) Imatge d'electrons retrodispersats.



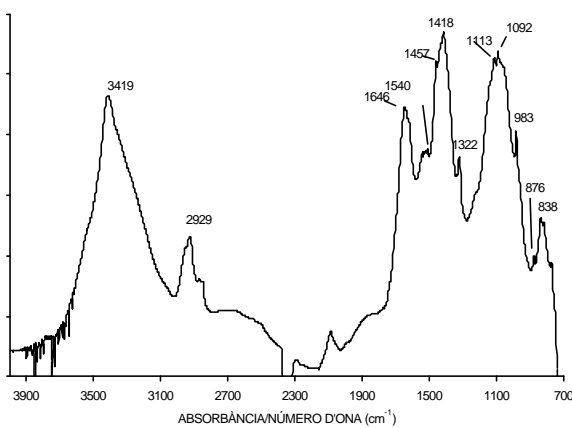


a) Imatge d'electrons secundaris. Secció transversal.

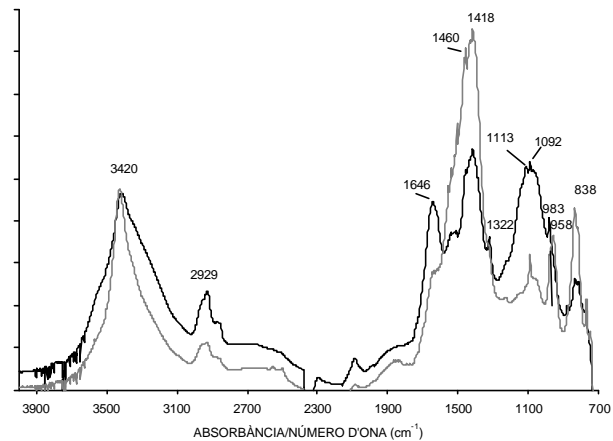


b) Imatge d'electrons retrodispersats. S'observa una pel·lícula superficial discontinua que omple les cavitats més superficials de la capa cromàtica blava de partícules d'atzurita. La capa cromàtica blava conté algunes impureses de Ba i S associat a sulfat de bari (partícules més contrastades a la imatge). Per sota d'aquesta capa n'hi ha una altra de blanc de plom amb partícules negres associat a negre de carbó. A la preparació s'hi ha determinat guix amb impureses de partícules de Ca i Mg associat a carbonats.

**FTIR**



Espectre FTIR (Microespectroscòpia FTIR, 125 scans, resolució 4cm-1). Espectre de la capa cromàtica. S'hi determina atzurita i barita i un medi aglutinant proteic.



Espectre FTIR (Microespectroscòpia FTIR, 125 scans, resolució 4cm-1). Espectre de la capa cromàtica. S'hi determina atzurita i barita i un medi aglutinant proteic, en gris espectre d'una partícula d'atzurita.

capes	gruix	color	composició elemental	fases inorgàniques associades
capa0	<1µm		(Al, Si, K, Ca, Fe, Cu)	oxalat de calci argiles
capa1	~ 70µm	blau	Cu (Ba, S)	2CuCO <sub>3</sub> ·Cu(OH) <sub>2</sub> BaSO <sub>4</sub> oxalat de calci
capa2	< 20 µm	blanc	Pb (P?)	PbCO <sub>3</sub> /2PbCO <sub>3</sub> ·Pb(OH) <sub>2</sub>
capa3 preparació		blanc	Ca, S	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O

fases	pigment blau: $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ atzurita impuresa $\text{BaSO}_4$ barita pigment blanc: $\text{PbCO}_3/2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ cerussita/hidrocerussita pigment negre: probablement negre de carbó substrat de preparació: $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ guix impuresa $(\text{Ca}, \text{Mg})\text{CO}_3$ dolomita
aglutinant	de la capa cromàtica blava: proteic , probablement cola animal de la capa cromàtica blanca: proteic rovell d'ou o ou? de la preparació: proteic

**observacions:**

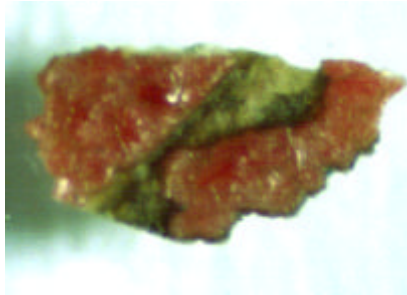
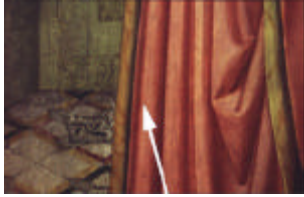
Mostra extreta de la taula *dels sants metges Cosme i Damià*, en concret de la vestimenta de color blau de sant Cosme.

En aquesta mostra es troba en superfície una capa, capa 0 poc definida, de característiques semblants a la determinada en altres mostres de la mateixa composició (banda FTIR a  $1322 \text{ cm}^{-1}$  associable a oxalat de calci i a  $1033 \text{ cm}^{-1}$  assignable a Si-O)

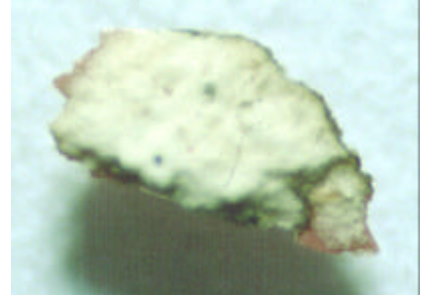
La capa 1 correspon a una capa cromàtica de color blau formada per partícules d'atzurita de dimensions de fins a  $20 \mu\text{m}$ . En aquesta capa s'hi han determinat partícules de sulfat de bari associat a una impuresa d'origen natural. El medi proteic determinat es relaciona amb cola animal. En aquesta capa també s'hi determina oxalat de calci. Per sota d'aquesta capa hi ha una preparació cromàtica d'un to gris aconseguit per una dispersió de partícules negres en una matriu blanca de blanc de plom (cerussita i hidrocerussita).

La capa de preparació és de guix aglutinat amb un medi proteic.

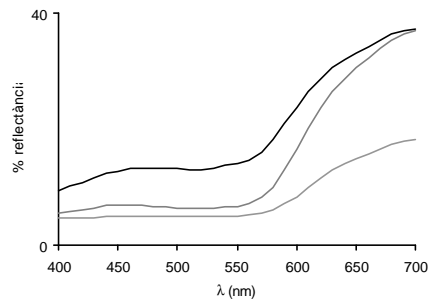
**MOSTRA HT5**



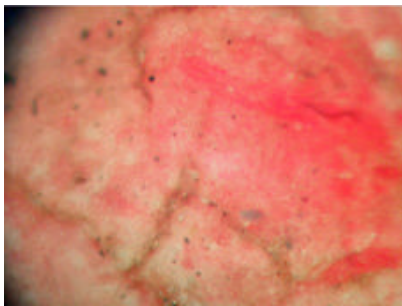
Superfície.



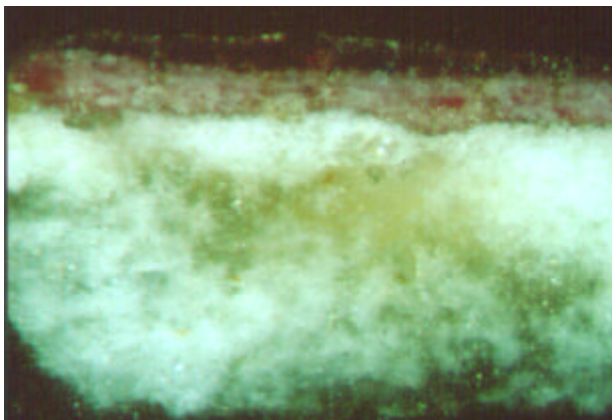
Revers.



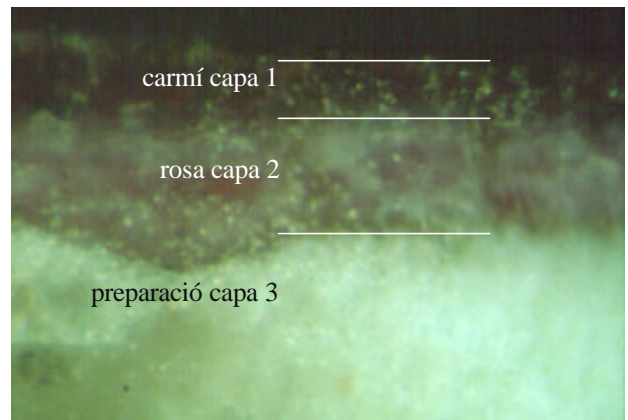
**microscòpia òptica**



*Capa superficial*

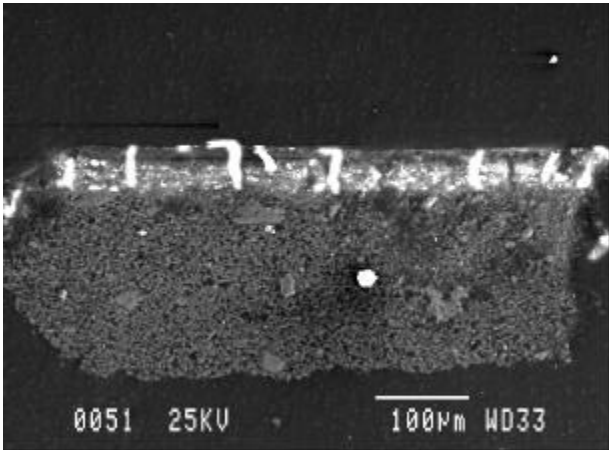


*Secció transversal.*

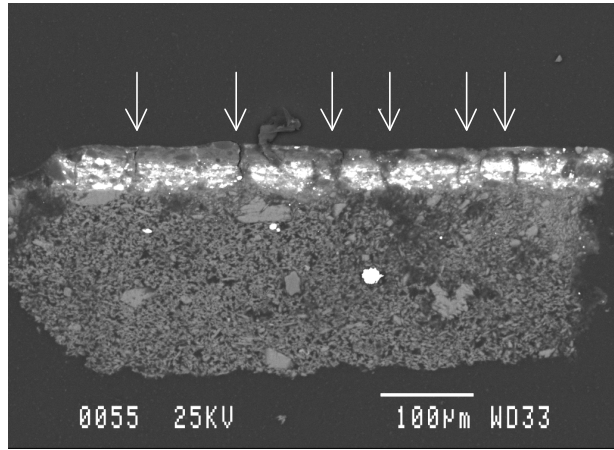


Descripció de l'estratigrafia.  
*Secció transversal, detall de les capes cromàtiques.*

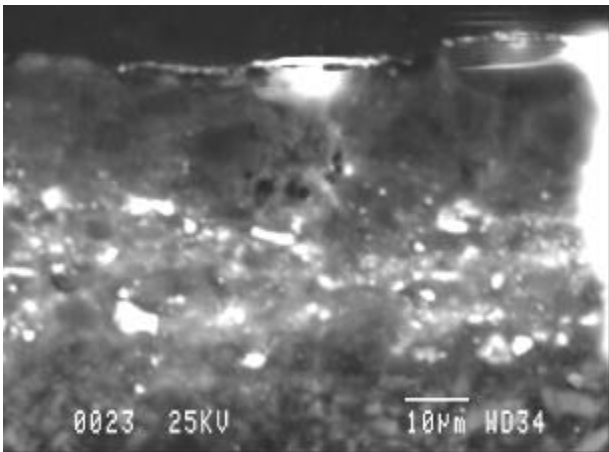
**microscòpia electrònica de rastreig**



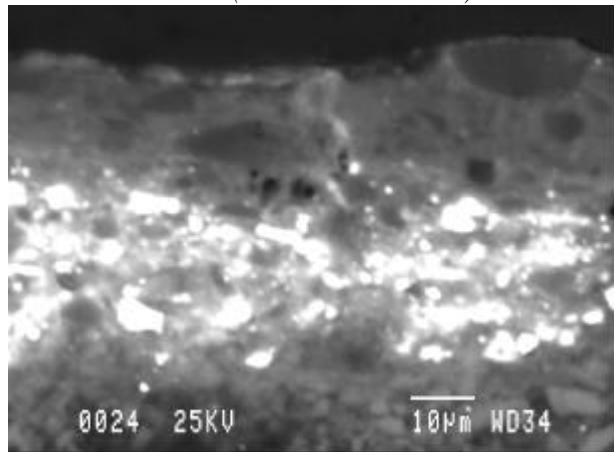
a) Imatge d'electrons secundaris. Secció transversal.



b) Imatge d'electrons retrodispersats. Les fletxes indiquen la distribució de clivelles (intervalls de 40-110 nm).

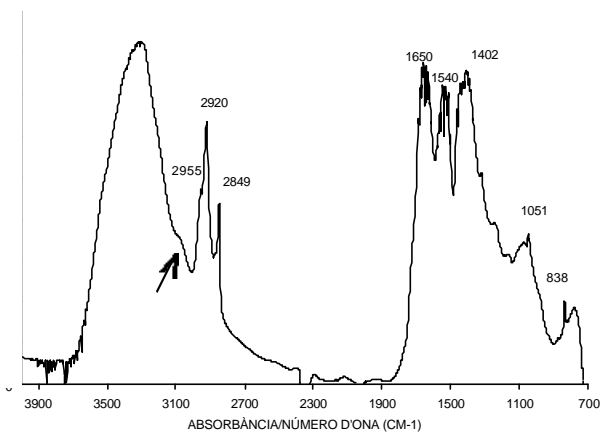


Imatge d'electrons secundaris. Detall de les capes cromàtiques.



Imatge d'electrons retrodispersats. Detall de les capes cromàtiques.

**FTIR**



Espectre FTIR (Microespectroscòpia FTIR, 125 scans, resolució  $4\text{cm}^{-1}$ ). Capa 2 carmí-rosat. S'hi determina cerussita ( $838, 1051, \sim 1400\text{ cm}^{-1}$ ) i un medi aglutinant proteic ( $2955, 2920, 2849, \sim 1650, 1540\text{ cm}^{-1}$ ).

capes	gruix	color	composició elemental	fases inorgàniques associades
capa0	<1µm		Ca,S	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O oxalat de calci
capa1	20-30µm	carmí	(Si) Ca, S  Pb (Al, S, P, Cl, K)	SiO <sub>2</sub> CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O oxalat de calci PbCO <sub>3</sub> /2PbCO <sub>3</sub> ·Pb(OH) <sub>2</sub>
capa2	20-30µm	vermell	Pb (P, Ca)	PbCO <sub>3</sub> /2PbCO <sub>3</sub> ·Pb(OH) <sub>2</sub>
capa3 preparació		blanc	Ca, S	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O

fases	pigment vermell: pigment laca (elements associats Al, Ca) pigment blanc: PbCO <sub>3</sub> /2PbCO <sub>3</sub> ·Pb(OH) <sub>2</sub> cerussita/hidrocerussita substrat de preparació: CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O guix
aglutinant	aglutinant de les capes cromàtiques: proteic (rovell d'ou o ou) aglutinant del substrat de preparació: proteic

**observacions:**

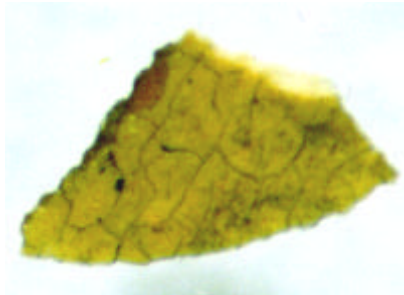
Mostra estreta de la taula *dels sants metges Cosme i Damià*, en concret de la vestimenta de color carmí-rosat.

La capa 1 correspon a una veladura, capa que ofereix transparència, obtinguda amb un pigment laca vermell-carmí que conté un compost proteic, mesclat amb un alt percentatge d'aglutinant proteic que es relaciona a rovell d'ou (o ou) i una petita proporció de blanc de plom. La capa 2 és una capa cromàtica rosada obtinguda amb els mateixos compostos que la capa 1, però augmentant notablement la relació de pigment blanc, carbonat de plom/carbonat bàsic de plom, cosa que li dóna un color menys saturat i alhora més opac. A les dues capes cromàtiques s'hi ha determinat P, cosa que reforça que el medi aglutinant es tracti de rovell d'ou.

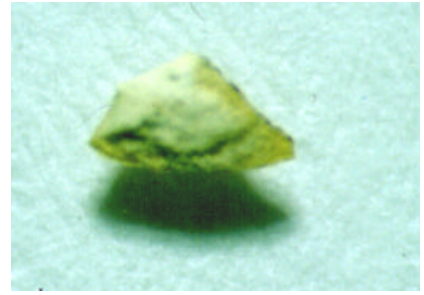
Del pigment laca no se n'ha determinat la composició però probablement va associat a l'element Ca i Al. L'anàlisi per FTIR d'una partícula vermella dóna resposta de medi proteic (amb un espectre semblant al de la clara d'ou).

A la capa de preparació es determina guix aglutinat amb un medi proteic.

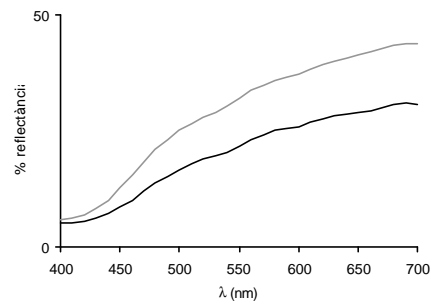
**MOSTRA HT6**



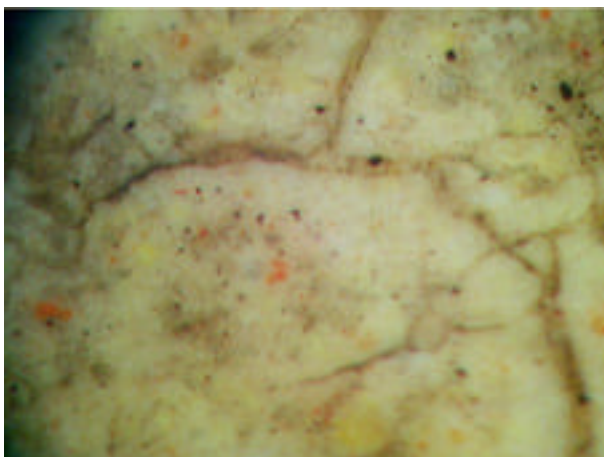
Superfície.



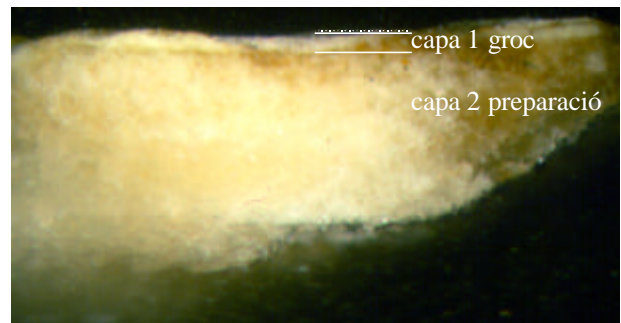
Revers.



**microscòpia òptica**

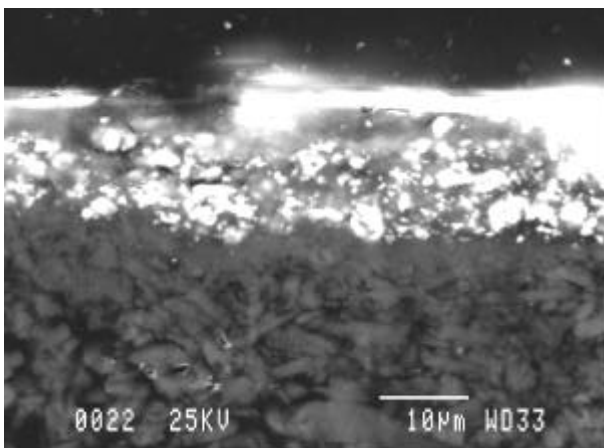


*Cara superficial.*

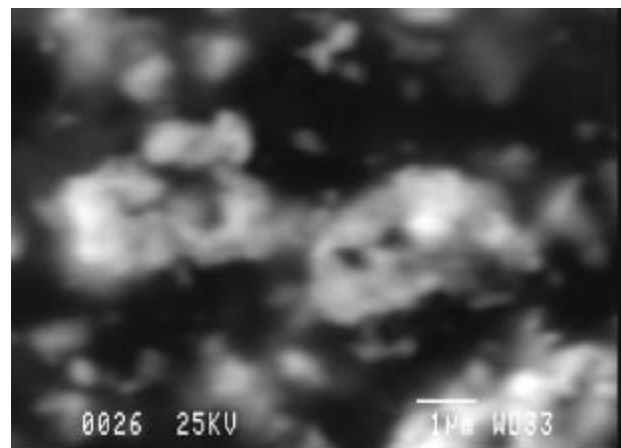


*Secció transversal.*

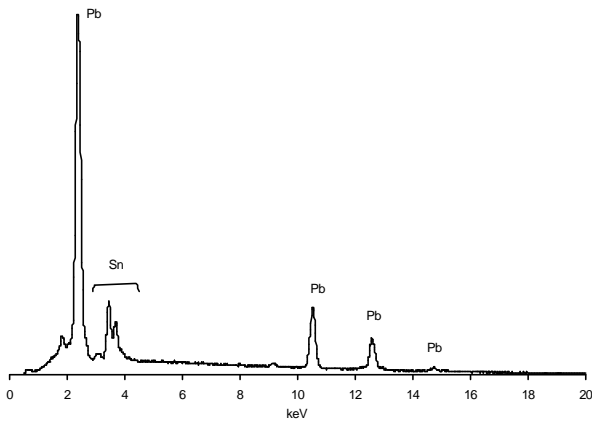
**microscòpia electrònica de rastreig**



*Imatge d'electrons secundaris. Secció transversal, capa cromàtica i part de la preparació.*



*Imatge d'electrons secundaris. Detall de la capa cromàtica, partícules de  $2PbO \cdot SnO_2$ .*



Espectre EDS (25kV, 1nA). Capa cromàtica de color groc.

capes	guix	color	composició elemental	fases inorgàniques associades
capa0	<1µm		Ca, S	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O oxalat de calci
capa1	~15µm	groc	Pb, Sn Pb	2PbO·SnO <sub>2</sub> PbCO <sub>3</sub> /2PbCO <sub>3</sub> ·2Pb(OH) <sub>2</sub>
capa2 preparació		blanc	Ca, S	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O

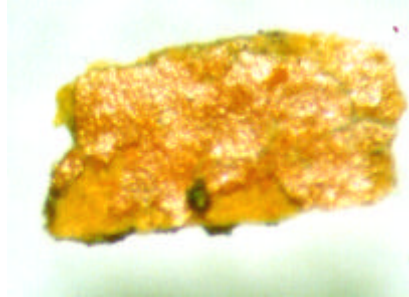
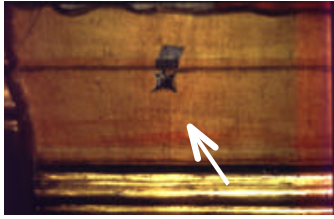
fases	pigment groc: 2PbO·SnO <sub>2</sub> pigment blanc: PbCO <sub>3</sub> /2PbCO <sub>3</sub> ·2Pb(OH) <sub>2</sub> cerussita/hidrocerussita substrat de preparació: CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O guix
aglutinant	no determinat

**observacions:**

La mostra pertany a la taula *de la decapitació de sant Abdó i sant Senén*, i és de color groc.

En superfície es determina Ca i S que, juntament amb les dades de difracció de raigs X, es relaciona amb oxalat de calci i guix. Presenta una única capa cromàtica amb mescla de dos pigments; pigment groc de plom i estany (tipus I) i pigment blanc de plom, també caracteritzats per difracció de raigs X. El substrat de preparació és de guix. Per les dimensions de la mostra no s'ha realitzat l'anàlisi amb l'espectroscòpia d'infraroigs.

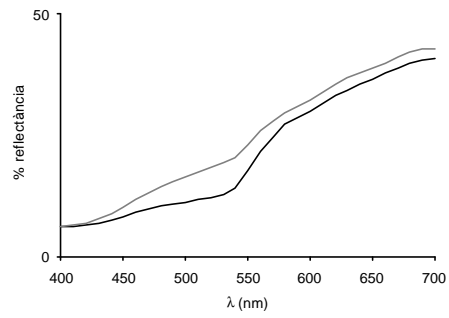
**MOSTRA HT7**



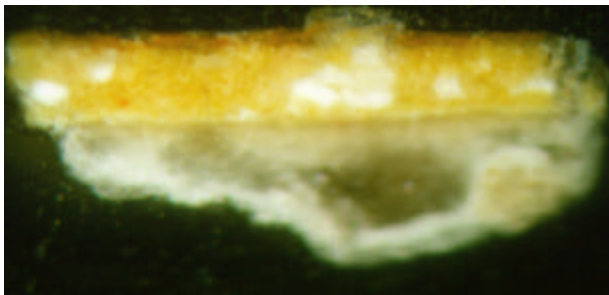
Superfície.



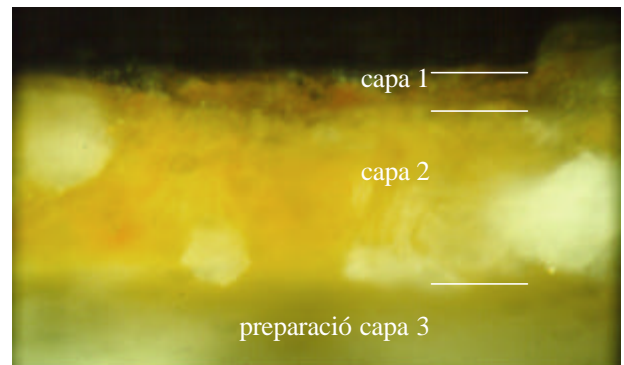
Revers.



**microscòpia òptica**

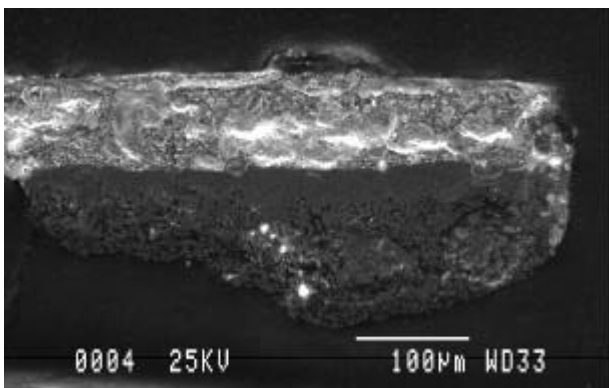


*Secció transversal.*

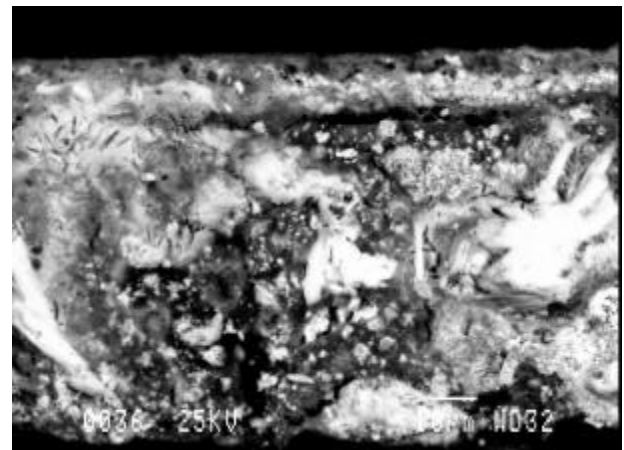


*Detall de les capes cromàtiques.*

**microscòpia electrònica de rastreig**

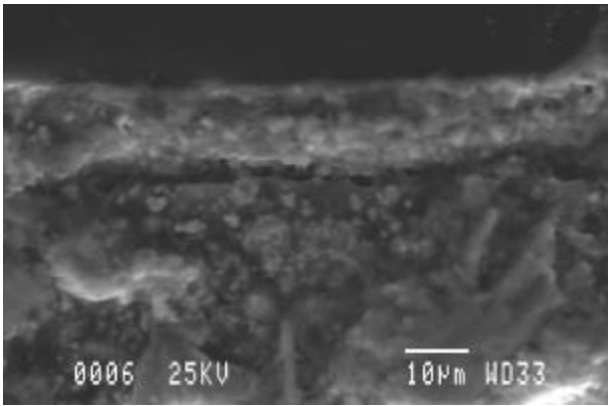


*Secció transversal. a) Imatge d'electrons secundaris.*

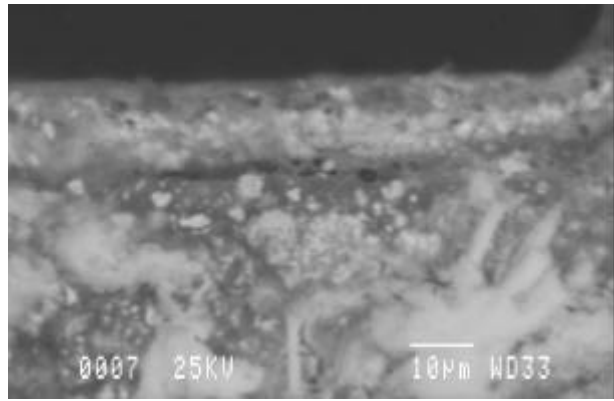


*Imatge d'electrons retrodispersats. Detall de les capes cromàtiques.*



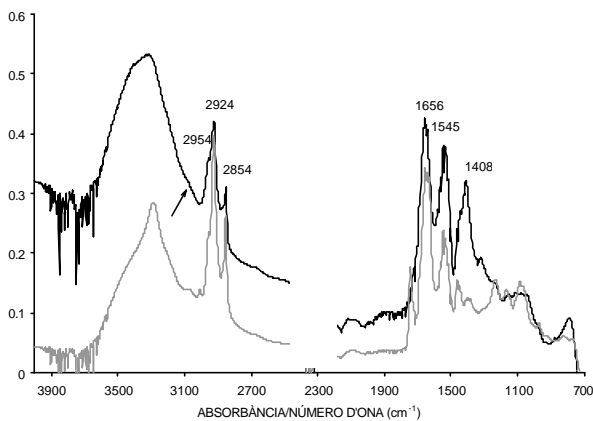


Imatge d'electrons secundaris. Detall de les capes cromàtiques.



Imatge d'electrons retrodispersats. Detall de les capes cromàtiques.

### FTIR



Espectre FTIR (Microspectroscòpia FTIR, 125 scans, 4cm<sup>-1</sup> resolució). En negre espectre de la capa cromàtica groga (capa 2) i en gris espectre de referència de rovell d'ou envellit dos anys.

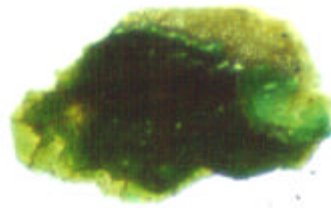
capes	guix	color	composició elemental	fases inorgàniques associades
capa0				
capa1	> 10 µm	taronja	Pb (Cl)	PbCO <sub>3</sub>
capa2	~70 µm	groc	Pb, Sn Pb	2PbO·SnO <sub>2</sub> PbCO <sub>3</sub>
capa3		blanc	Ca, S	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O
preparació				

fases	pigment vermell: pigment laca? no determinat pigment groc: 2PbO·SnO <sub>2</sub> pigment groc de plom i estany (tipus I) pigment blanc: PbCO <sub>3</sub> cerussita substrat de preparació: CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O guix
aglutinant	aglutinant capes cromàtiques: proteic (rovell d'ou o ou) substrat de preparació: proteic

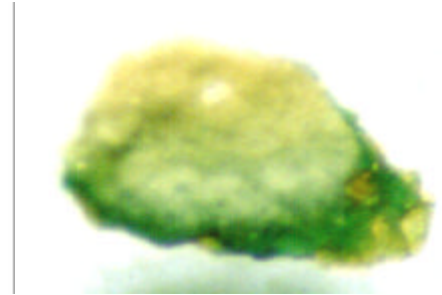
### observacions:

La mostra està extreta de la taula de l'episodi del miracle pòstum (de sant Cosme i sant Damià), de color taronja. Es diferencien dues capes cromàtiques, la més interna i de més guix de color groc, en la qual s'ha determinat pigment groc de plom i estany (tipus I) i carbonat de plom com a pigment blanc. Per sobre d'aquesta capa se'n troba una altra d'un to més proper al vermell obtingut barrejant a la mescla anterior un pigment de color carmí (no determinat). El medi aglutinant proteic es relaciona amb rovell d'ou o ou. La capa de preparació és de guix aglutinada amb medi proteic.

**MOSTRA HT8**

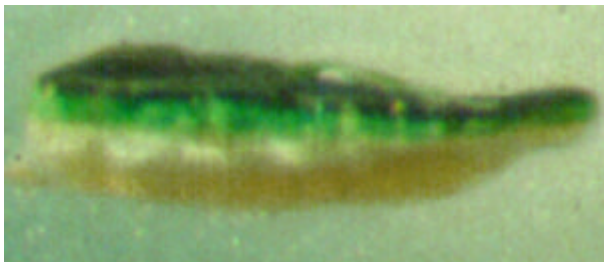


Superfície.

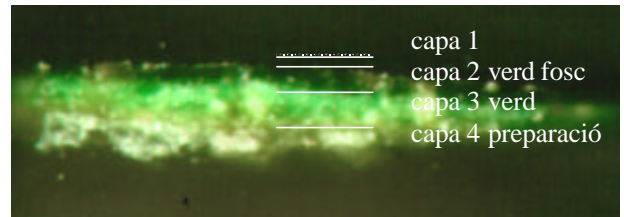


Revers.

**microscòpia òptica**

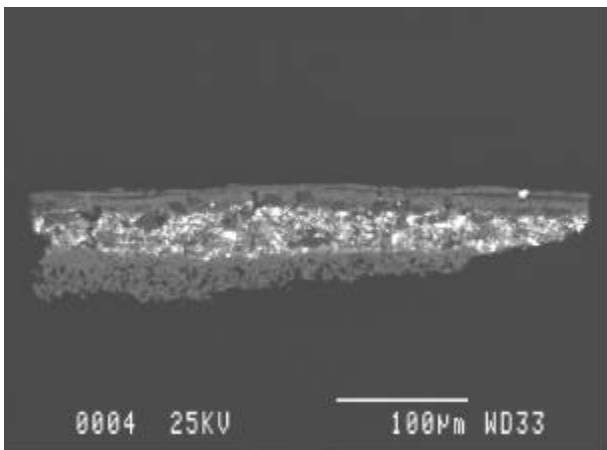


*Secció transversal.*

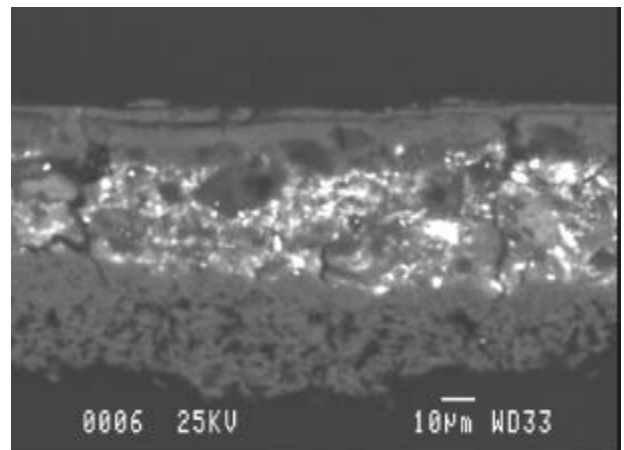


Descripció de l'estratigrafia.

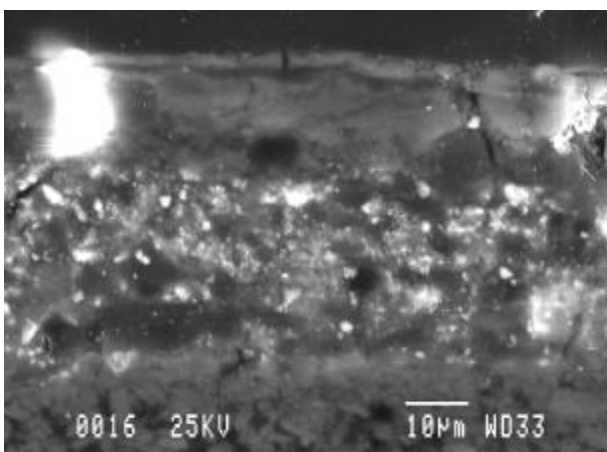
**microscòpia electrònica de rastreig**



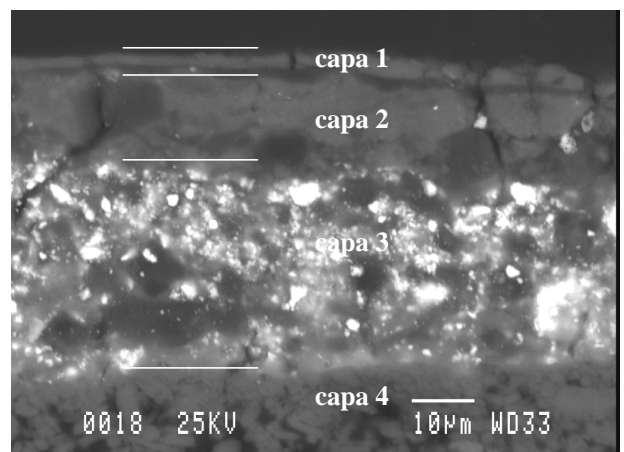
Imatge d'electrons retrodispersats. *Secció transversal.*



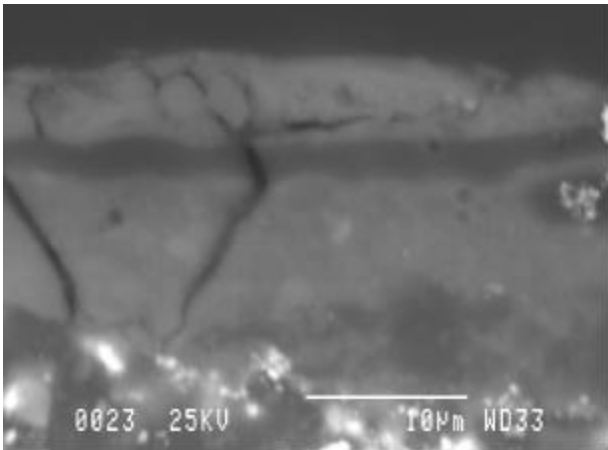
Imatge d'electrons retrodispersats. *Secció transversal.*



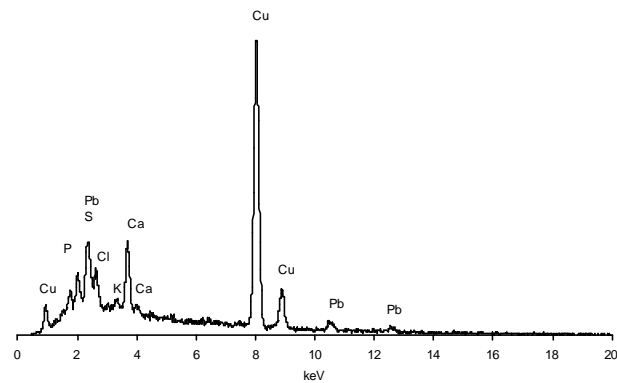
Imatge d'electrons retrodispersats. *Secció transversal, detall capes cromàtiques.*



Imatge d'electrons retrodispersats. *Secció transversal, detall capes cromàtiques.*

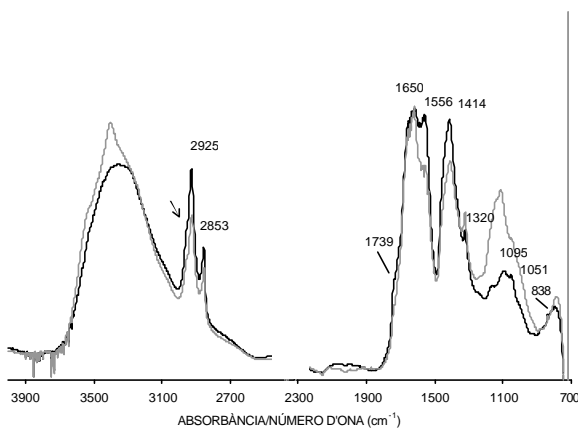


Imatge d'electrons retrodispersats. Secció transversal, detall capes cromàtiques.



Espectre EDS de la capa 2 (25kV, 1nA.).

## FTIR



Espectre FTIR. (Microspectroscòpia FTIR, 125 scans,  $4\text{ cm}^{-1}$ ). En negre espectre de la capa 2/3.  $\text{PbCO}_3$  ( $838, 1051\text{ cm}^{-1}$ ),  $2\text{PbCO}_3\cdot\text{Pb(OH)}_2$  ( $850, 1046\text{ cm}^{-1}$ ), la banda a  $1414\text{ cm}^{-1}$   $\text{PbCO}_3$  i  $2\text{PbCO}_3\cdot\text{Pb(OH)}_2$ , aglutinant ( $2925, 2853, 1739, 1650, 1550\text{ cm}^{-1}$ ). La banda a  $\sim 1560\text{ cm}^{-1}$  pot ser indicativa de la presència d'acetat de coure (verdigris). També s'hi determina oxalat de calci. En gris, zona marró de la capa superficial: s'hi determina més proporció de guix i oxalat de calci.

capes	guix	color	composició elemental	fases inorgàniques associades
capa0	$<1\mu\text{m}$		Ca Ca, S Si, Al, K, Fe,	oxalat de calci $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ argiles
capa1	$\sim 2.5\mu\text{m}$	verd-marró	Ca Si (Al, K, Fe) (Cu, Cl↓), Pb(S?)	oxalat de calci $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ argiles
capa2	$\sim 15\mu\text{m}$	verd	Cu (Cl↓) Pb (Ca, P, Cl, K, S?)	fases no determinades $\text{PbCO}_3 / 2\text{PbCO}_3\cdot\text{Pb(OH)}_2$ oxalat de calci
capa3	$30-40\mu\text{m}$	verd	Cu (Cl↓) Pb	fases no determinades $\text{PbCO}_3 / 2\text{PbCO}_3\cdot\text{Pb(OH)}_2$
capa 4 preparació		blanc	Ca, S	$\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

fases	pigment blanc: $\text{PbCO}_3 / 2\text{PbCO}_3\cdot\text{Pb(OH)}_2$ cerussita/ hidrocerussita pigment verd: acetats de Cu i altres fases no determinades substrat de preparació: $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ guix
-------	--

---

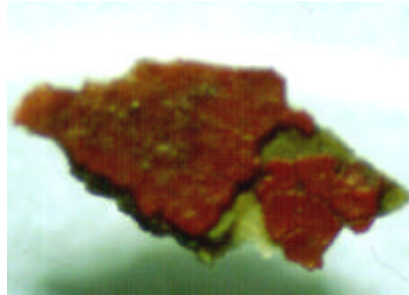
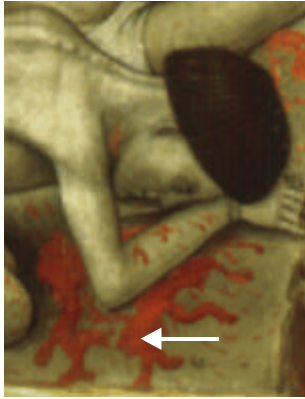
aglutinant	aglutinant capes cromàtiques: proteic (rovell d'ou o ou) substrat de preparació: proteic
------------	---

**observacions:**

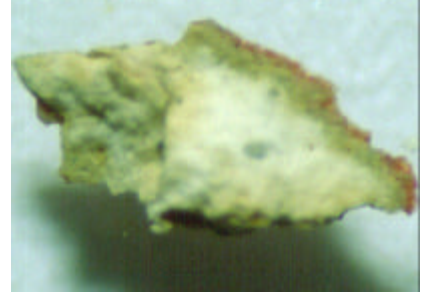
La mostra està extreta de la taula *de l'episodi del miracle pòstum (de sant Cosme i sant Damià)*.

La capa 1 és de molt poc gruix i en secció s'observa d'un color verd virat cap a marró. S'hi ha determinat una composició semblant a la capa 2, però amb elevada proporció de guix i major proporció d'oxalat de calci. La capa 2 majoritàriament és constituïda d'un pigment verd de coure (mescla de fases) i un petit percentatge de blanc de plom. La capa 3 respecte la capa 2, augmenta la proporció de blanc de plom. La presència de P i l'espectre d'infraroig indiquen que l'aglutinant es pot tractar de rovell d'ou o ou. La capa de preparació és de guix i aglutinant proteic.

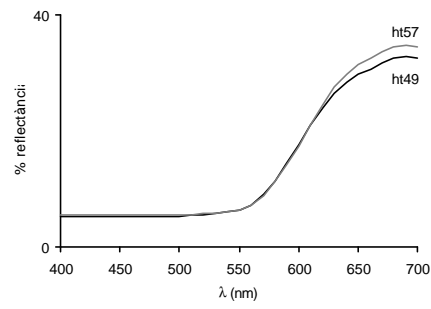
**MOSTRA HT10**



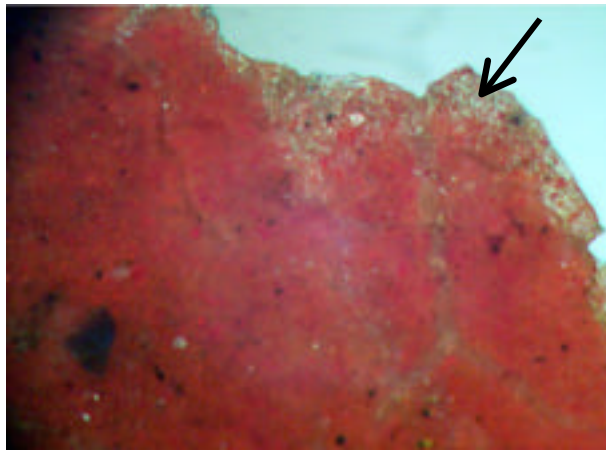
Superfície.



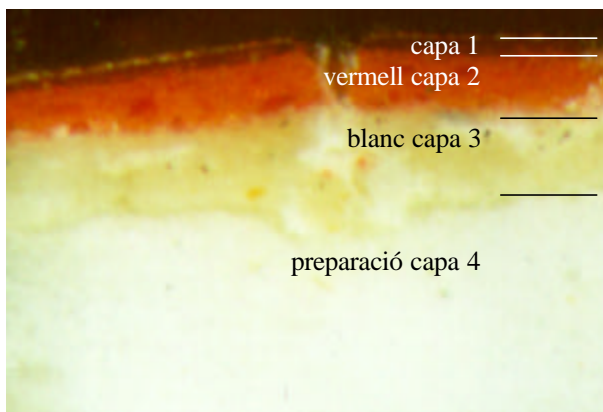
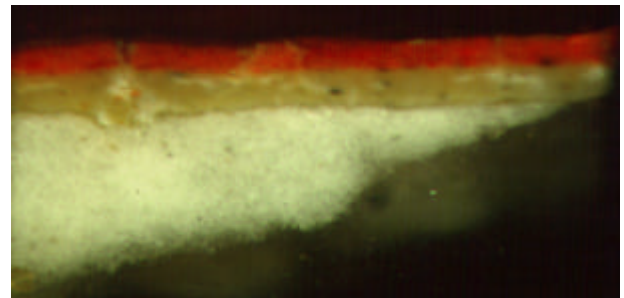
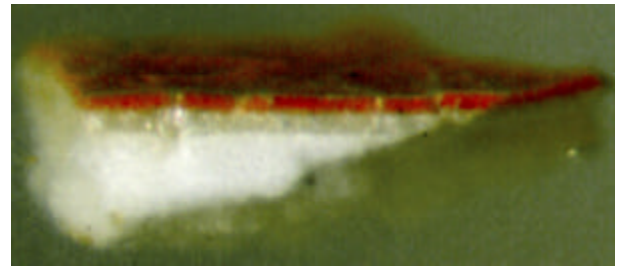
Revers.



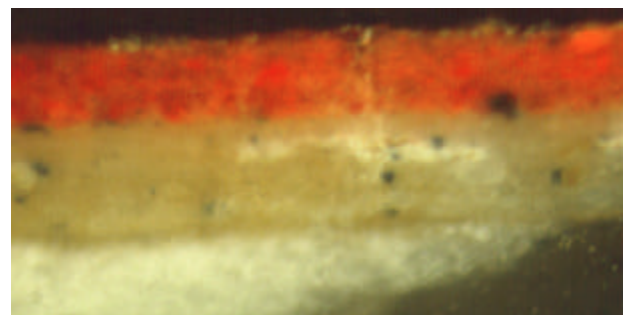
**microscòpia òptica**



*Cara superficial.*

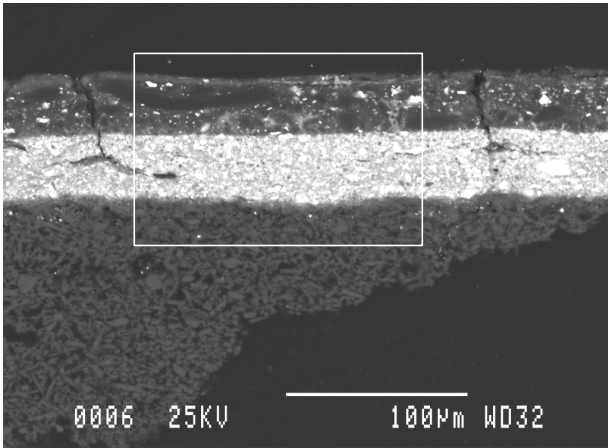


Descripció de l'estratigrafia.

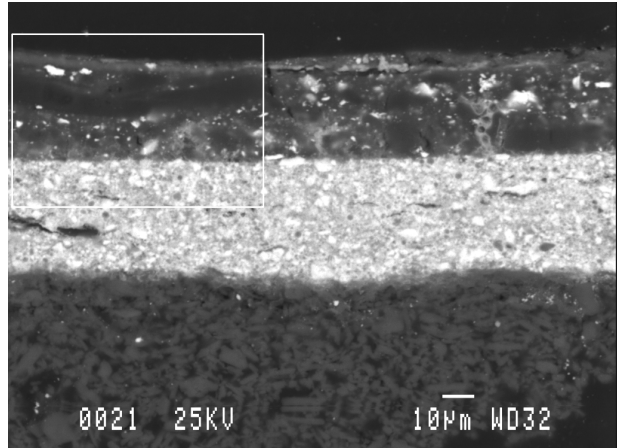


*Secció transversal.*

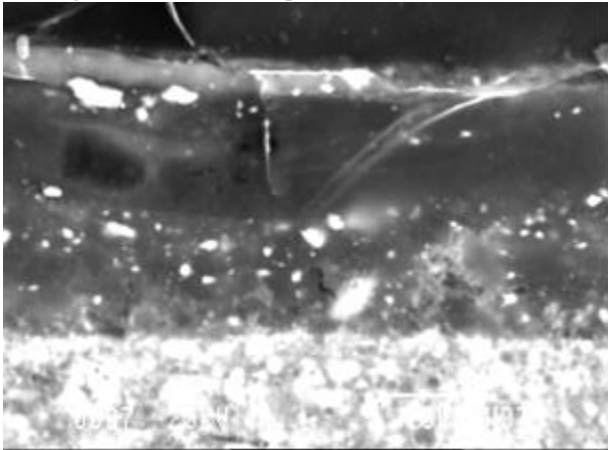
**microscòpia electrònica de rastreig**



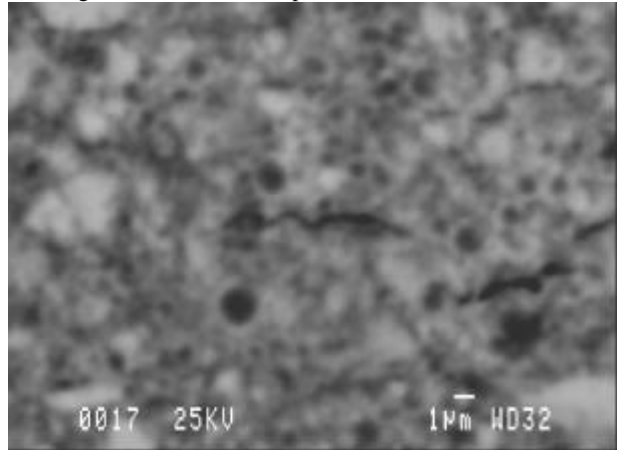
a) Imatge d'electrons retrodispersats. *Secció transversal.*



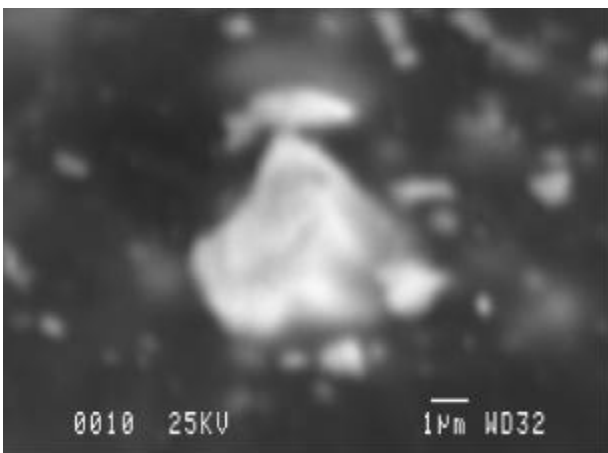
b) Imatge d'electrons retrodispersats.



Imatge d'electrons secundaris.

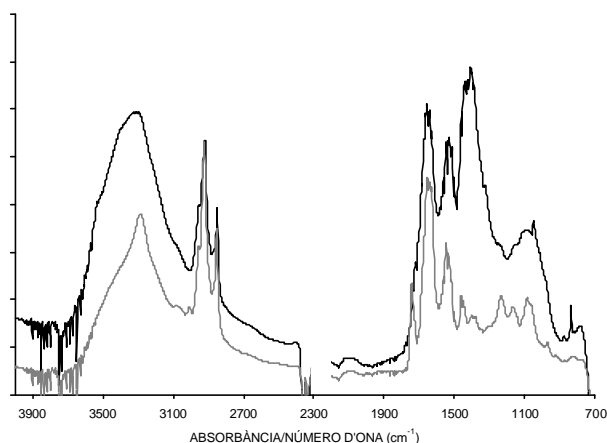


Imatge d'electrons secundaris. *Detall de la capa cromàtica blanca.*



Imatge d'electrons secundaris. *Partícula de HgS.*

## FTIR



Espectre FTIR (microespectroscòpia FTIR, 125 scans, resolució 4 cm<sup>-1</sup>). En negre, capa cromàtica vermella. S'hi determina cerussita/hidrocerussita i un medi orgànic, es compara amb l'espectre de referència (en gris) de rovell d'ou amb dos anys d'envelliment.

capes	gruix	color	composició elemental	fases inorgàniques associades
capa0	<1 μm		(Ca, S)	
capa1	2-5 μm	vermell	(Hg, S) (Pb)	HgS PbCO <sub>3</sub>
capa2	~30 μm	vermell	Hg, S Pb Fe, Si, Al, Mg, K, Ca Al, Ca, S?, P, Cl, (K)	HgS PbCO <sub>3</sub> òxids de ferro, argiles
capa 3	~40 μm	blanc	Pb	PbCO <sub>3</sub>
capa3 preparació		blanc	Ca, S	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O

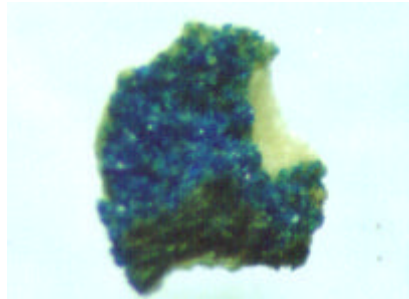
fases	pigment vermell: HgS cinabri pigment vermell: pigment laca (elements associats Al, K, S i Ca) pigment vermell: pigment terra (argila, feldspats i òxids de ferro) pigment blanc: PbCO <sub>3</sub> cerussita substrat de preparació. CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O guix
aglutinant	aglutinant capes cromàtiques: proteic (rovell d'ou o ou) aglutinant del substrat de preparació: proteic

**observacions:**

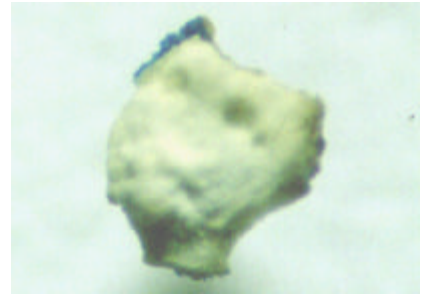
Mostra extreta de color vermell de la taula *del martiri de sant Cosme i sant Damià*, en concret de la representació d'un basal de sang. La capa cromàtica vermella presenta una mescla de materials, blanc de plom, cinabri, òxids de ferro (pigment terra) i un pigment laca (partícules arrodonides amb poca resposta a l'anàlisi EDS, s'hi determina S, Ca i Al). La capa 1 presenta més proporció d'aglutinant però de composició semblant a la capa 2. A la capa 3, de color blanc, s'hi determina carbonat de plom.

La capa de preparació és de guix amb una petita proporció d'aglutinant proteic.

**MOSTRA HT11**



Superfície.

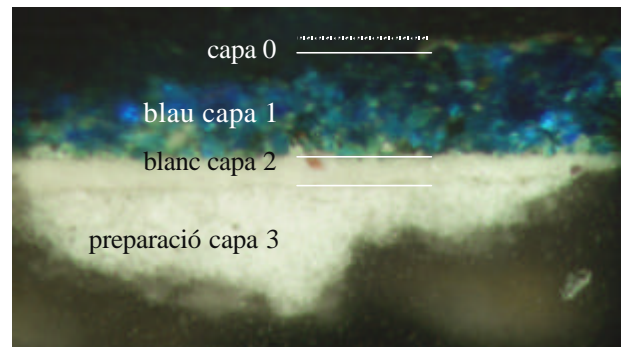


Revers.

**microscòpia òptica**

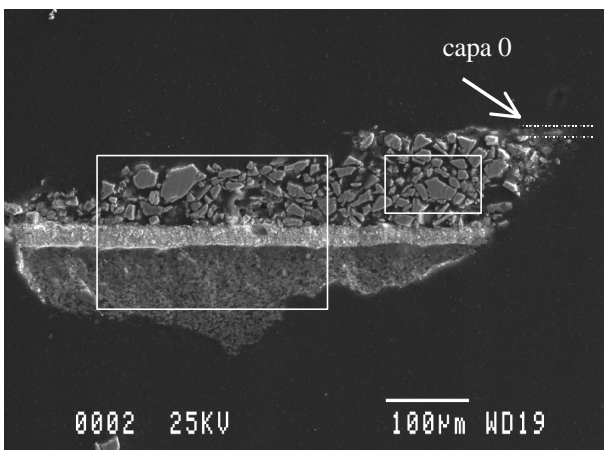


*Cara superficial.*

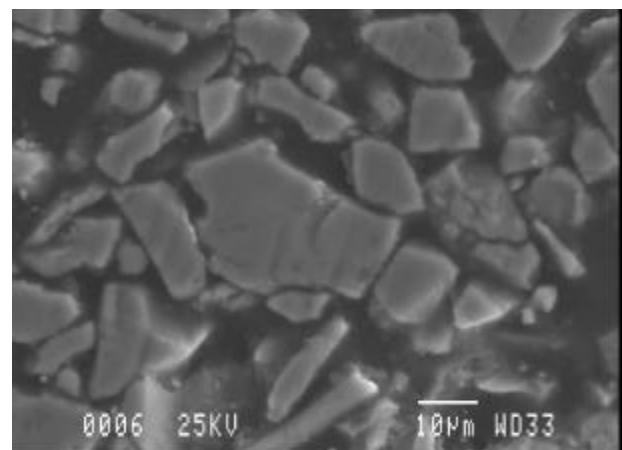


Descripció de l'estratigrafia.

**microscòpia electrònica de rastreig**



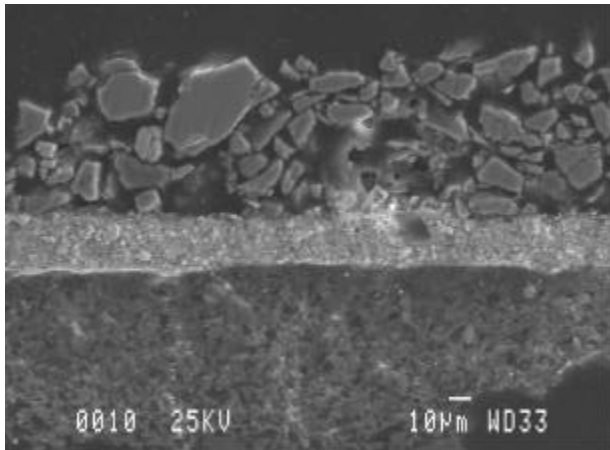
Imatge d'electrons secundaris. Secció transversal. En aquesta secció només hi ha un petit fragment de la capa més superficial, capa 0, l'anàlisi dona poca resposta AL, Si, K, Ca, Fe, Cu.



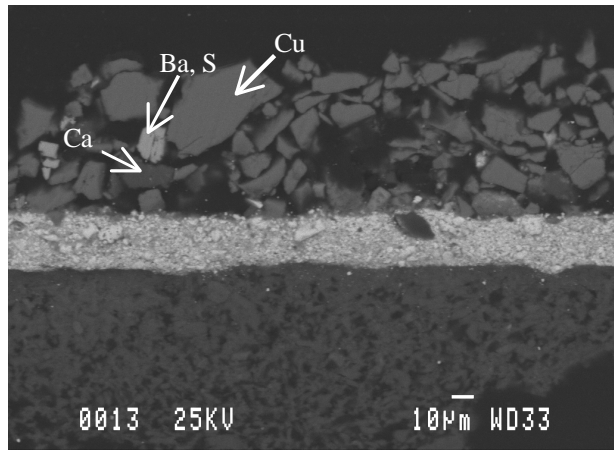
Imatge d'electrons secundaris. Detall de la capa cromàtica blava, es determinen partícules d'atzurita i alguna impuresa puntual de calcita i de barita.



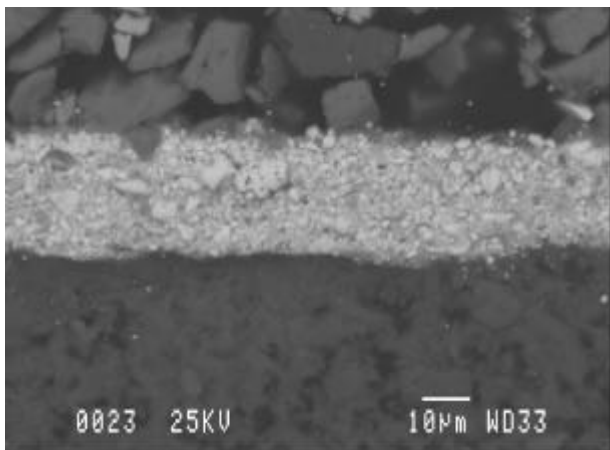
7. Resultats experimentals



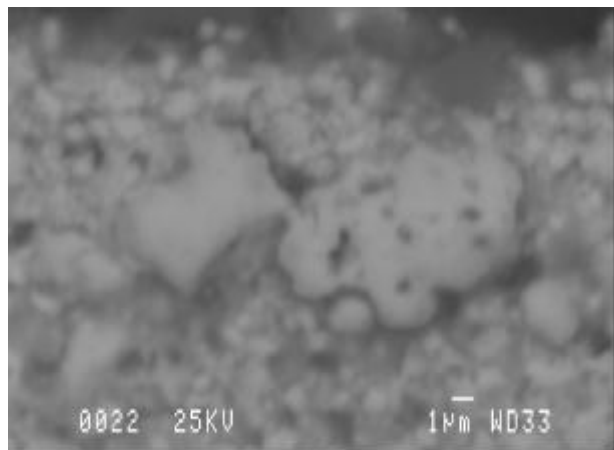
Imatge d'electrons secundaris. Detall de la secció.



Imatge d'electrons retrodispersats. Detall de la secció.



Imatge d'electrons retrodispersats. Detall de la capa blanca de composició cerussita/hidrocerussita.



Imatge d'electrons retrodispersats. Detall de partícules de pigment de la capa blanca de composició cerussita/hidrocerussita.

capes	gruix	color	composició elemental	fases inorgàniques associades
capa0	<1µm		(AL, Si, K, Ca, Fe, Cu)	argiles (pols atmosfèrica) oxalat de calci
capa1	~100 µm	blau	Cu (Ba, S) (Ca)	2CuCO <sub>3</sub> ·Cu(OH) <sub>2</sub> BaSO <sub>4</sub> CaCO <sub>3</sub>
capa2	~25 µm	blanc	Pb	PbCO <sub>3</sub> /2PbCO <sub>3</sub> ·PbCO <sub>3</sub>
capa3 preparació		blanc	Ca, S	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O

fases	pigment blau: 2CuCO <sub>3</sub> ·Cu(OH) <sub>2</sub> atzurita impureses CaCO <sub>3</sub> calcita i BaSO <sub>4</sub> barita pigment blanc: PbCO <sub>3</sub> /2PbCO <sub>3</sub> ·PbCO <sub>3</sub> cerussita/hidrocerussita substrat de preparació: CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O guix
aglutinant	de la capa cromàtica blava: proteic (cola animal) de la capa cromàtica blanca: proteic (rovell d'ou o ou) de la preparació: proteic

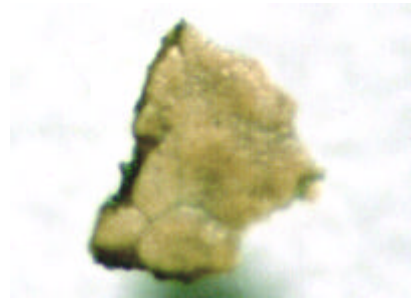
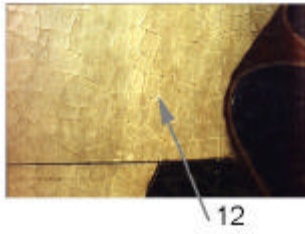
**observacions:**

La mostra, de color blau, està extreta de la taula de *l'arribada de les relíquies de sant Abdó i sant Senén a Arles*.

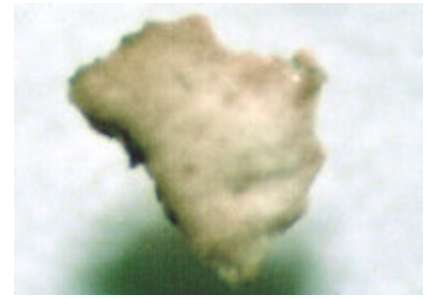
Les partícules d'atzurita estan aglutinades en un medi proteic. L'espectre d'infraroig és molt coincident amb l'espectre de referència de cola animal (amb dos anys d'envelliment). Juntament amb l'atzurita, s'hi ha determinat calcita i barita, ambdós compostos corresponen a impureses d'origen natural.

El pigment blanc de plom de la capa 2 està aglutinat amb un medi proteic que es relaciona amb rovell d'ou o ou (per EDS es determina P).

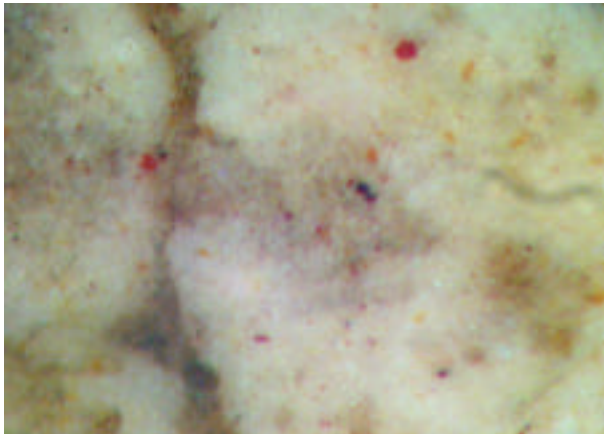
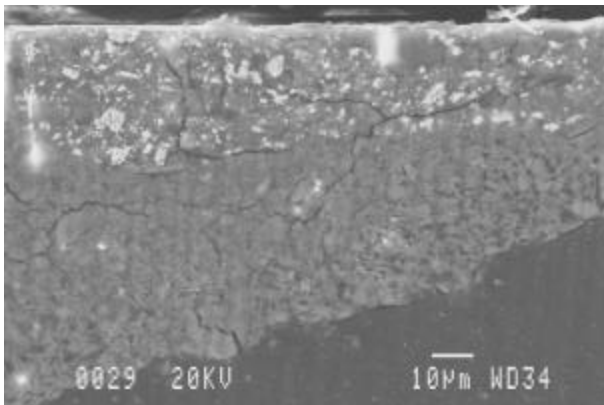
El substrat és de guix i aglutinant proteic en baixa proporció.

**MOSTRA HT12**

Superfície.



Revers.

**microscòpia òptica***Detall de la cara superficial.***microscòpia electrònica de rastreig***Imatge d'electrons secundaris. Secció transversal.*

capes	gruix	color	composició elemental	fases inorgàniques associades
capa0	< 1µm		Ca, S Ca	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O oxalat de calci Ca CO <sub>3</sub>
capa1	25-40µm	ocre	Pb, Sn Pb Fe (Ca, P)	2PbO·SnO <sub>2</sub> PbCO <sub>3</sub> /2PbCO <sub>3</sub> ·Pb(OH) <sub>2</sub> òxids de ferro
capa2		blanc	Ca, S	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O

fases	pigment groc: $2\text{PbO}\cdot\text{SnO}_2$ pigment groc de plom i estany (tipus I) pigment blanc: $\text{PbCO}_3/2\text{PbCO}_3\cdot\text{Pb}(\text{OH})_2$ cerussita/hidrocerussita pigment vermell: òxids de ferro substrat de preparació: $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ guix
aglutinant	aglutinant capa cromàtica: proteic (rovell d'ou o ou) aglutinant capa de preparació: proteic

**observacions:**

La mostra està extreta de la taula central dedicada a *sant Abdó i sant Senén*, en concret de la zona on es representa l'enrajolat del terra.

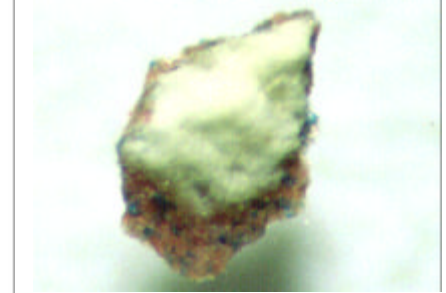
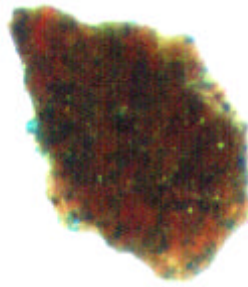
El color que s'observa és d'una tonalitat ocre clar. La capa cromàtica està formada per una mescla de pigment groc de plom i estany (tipus I), blanc de plom i una discreta dispersió de partícules vermelles d'òxid de ferro. El medi aglutinant proteic es relaciona amb rovell d'ou o ou.

La capa de preparació és de guix i aglutinant proteic en baixa proporció.

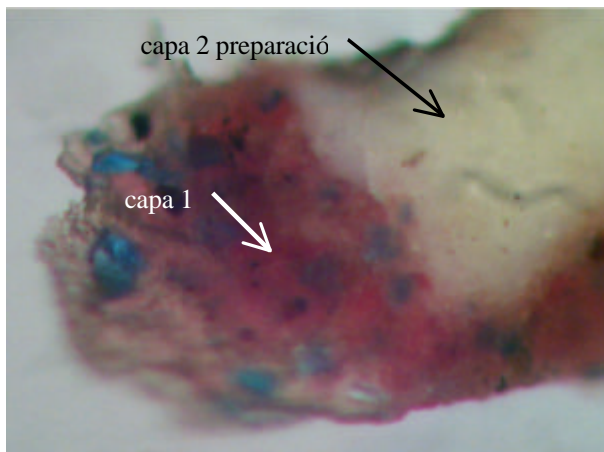
Aquesta mostra es pot comparar amb la mostra HC9/HC11.

**MOSTRA HT13**

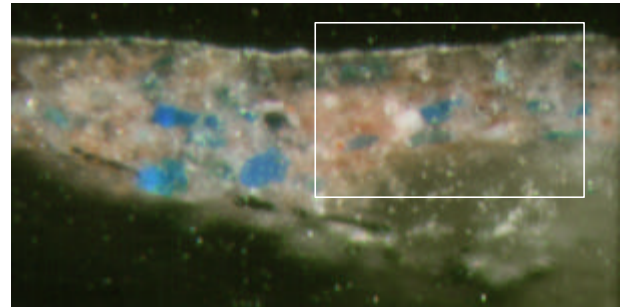
Superfície.



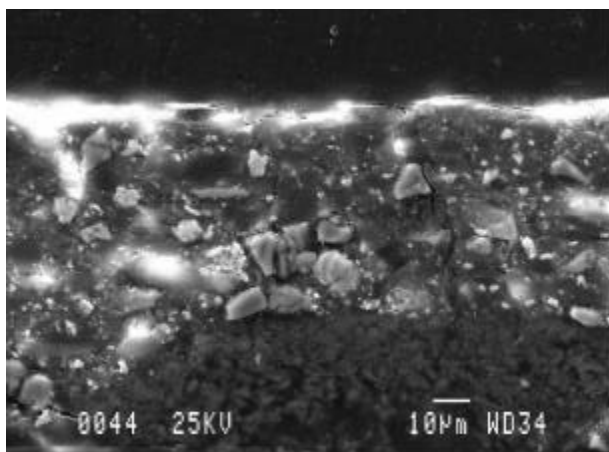
Revers.

**microscòpia òptica**

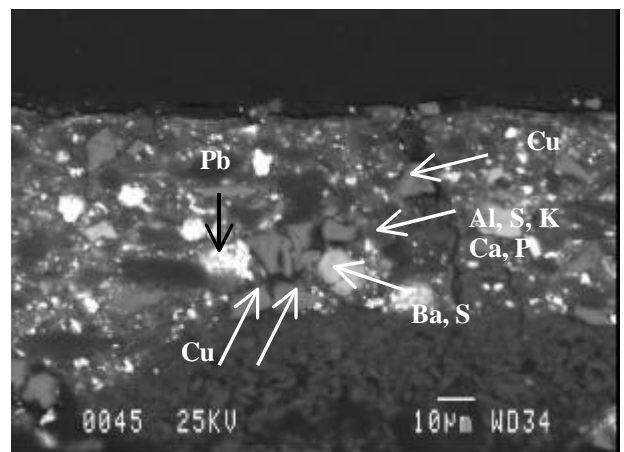
Revers de la mostra on s'observen la capa cromàtica i la preparació blanca. A la capa 1 de tonalitat rosada s'hi observen partícules blaves ben definides.



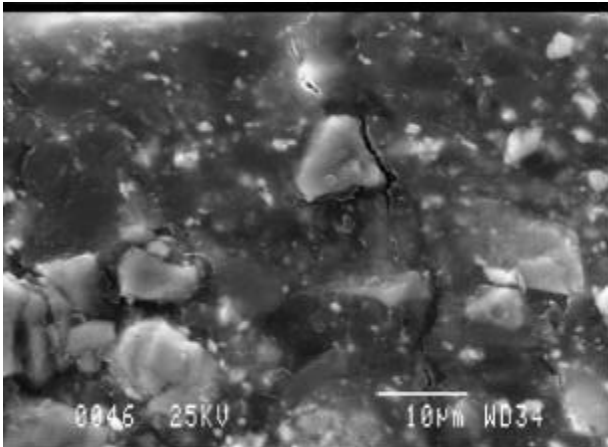
Secció transversal. Detall de la capa cromàtica, a la banda dreta apareix la capa de preparació.

**microscòpia electrònica de rastreig**

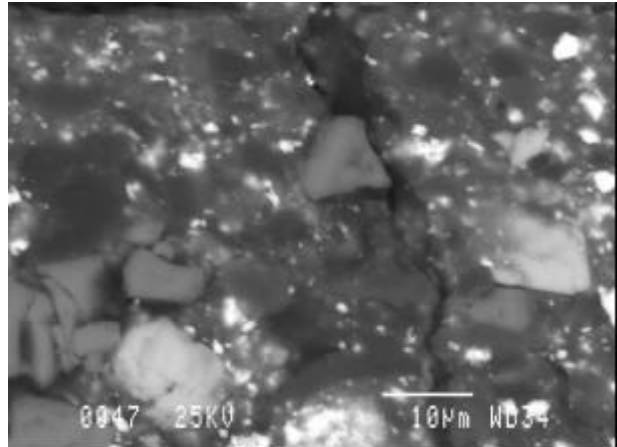
Imatge d'electrons secundaris. Secció transversal.



Imatge d'electrons retrodispersats. Secció transversal de la capa cromàtica. És una capa molt heterògena s'hi determinen partícules amb composició de Pb, Cu, partícules amb poca resposta Al, S, K (P, Ca) i puntualment partícules amb composició Ba, S.



Imatge d'electrons secundaris

Imatge d'electrons retrodispersats. *Detall.*

capes	guix	color	composició elemental	fases inorgàniques associades
capa0	< 1 µm			CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O oxalat de calci
capa1	50-90µm	lila	Pb Cu Al, S, K (Ca, P) (Ca) (Ba, S)	PbCO <sub>3</sub> /2PbCO <sub>3</sub> ·Pb(OH) <sub>2</sub> 2CuCO <sub>3</sub> ·Cu(OH) <sub>2</sub> CaCO <sub>3</sub> BaSO <sub>4</sub>
capa2 preparació		blanc	Ca, S	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O

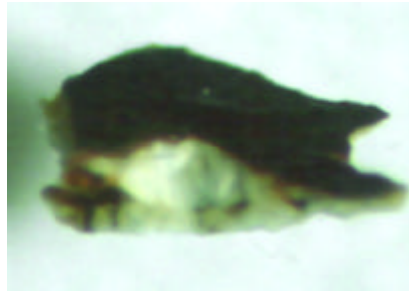
fases	pigment vermell: pigment laca (elements associats Al, S, K, Ca) pigment blanc: PbCO <sub>3</sub> /2PbCO <sub>3</sub> ·Pb(OH) <sub>2</sub> cerussita/hidrocerussita pigment blau: 2CuCO <sub>3</sub> ·Cu(OH) <sub>2</sub> atzurita (impureses associades CaCO <sub>3</sub> calcita, BaSO <sub>4</sub> barita) substrat de preparació: CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O guix
aglutinant	no determinat

**observacions:**

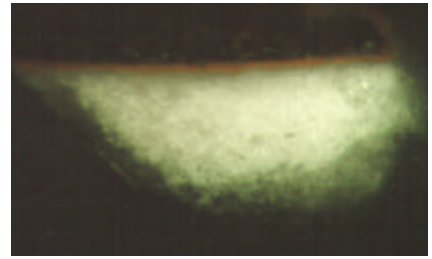
Mostra extreta de color lila/ porpra de la taula de *la decapitació dels dos sants màrtirs*.

La capa cromàtica està constituïda per una barreja de partícules blaves i vermelles que donen el color lila observat. Es troba pigment blanc de plom, atzurita (amb impureses de barita, i calcita) i pigment vermell, pigment laca. Els elements Al, S i K s'associen a alum, sulfat (doble) d'alumini i potassi, relacionat amb el procés d'obtenció del pigment laca. El P es relaciona amb el medi aglutinant.

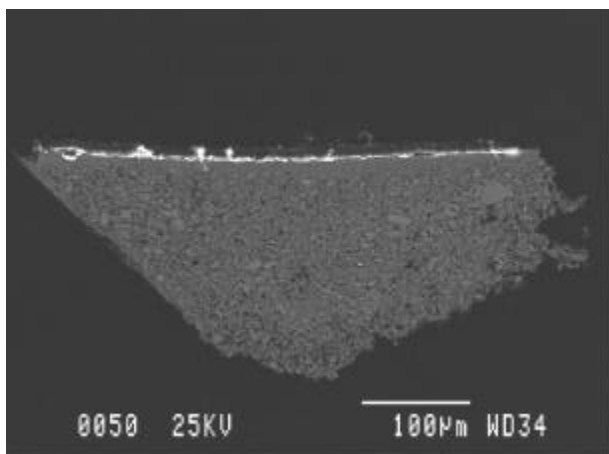
A la capa de preparació s'hi determina guix.

**MOSTRA HT14**

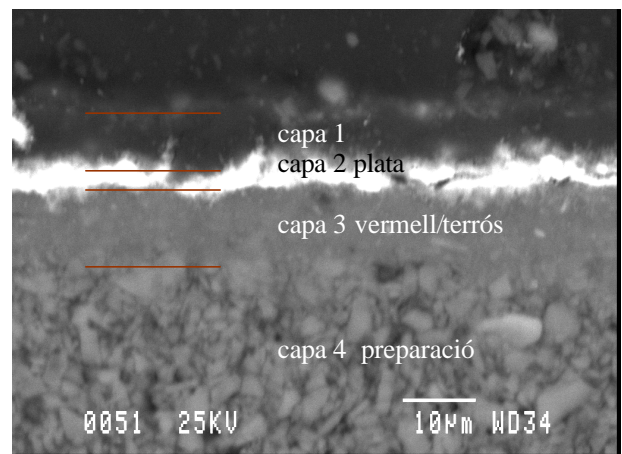
Superfície.



Secció transversal.

**microscòpia electrònica de rastreig**

Imatge d'electrons retrodispersats. Secció transversal

Imatge d'electrons retrodispersats. Secció transversal  
Descripció de l'estructura de capes.

capes	gruix	color	composició elemental	fases inorgàniques associades
capa0	< 1µm		Ca, S	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O
capa1		negre	( P, S, Cl, Ag, Ca)	Ag <sub>2</sub> S
capa2			Ag (Cl)	Ag AgCl (?)
capa3		vermell	Fe, Al, Si, Ca, Ti, K (?)	argila, òxids de ferro, quars
capa 4		blanc	Ca, S	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O

fases	veladura: (P, S, Cl, Ag, Ca) làmina metàl·lica: Ag Ag <sub>2</sub> S /Ag (Cl) preparació cromàtica: Fe, Al, Si, Ca, Ti, K (?) (argila, feldspats, quars i òxids de ferro) substrat de preparació: CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O guix
aglutinant	<i>n.d.</i>

**observacions:**

Mostra extreta de la representació d'una armadura d'un soldat de la taula *del martiri de sant Cosme i sant Damià*.

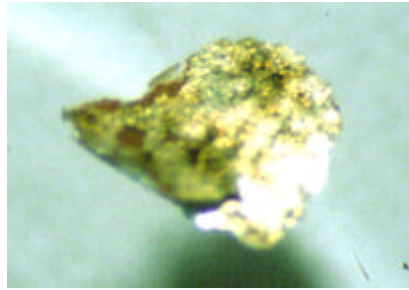
La capa 1 correspon a una capa de protecció de la làmina metàl·lica. En aquesta capa es determina una petita proporció de Ag i S que es relaciona amb l'alteració de la làmina metàl·lica a  $\text{Ag}_2\text{S}$ .

La làmina metàl·lica, capa 2, està aplicada sobre una preparació cromàtica vermella, bol.

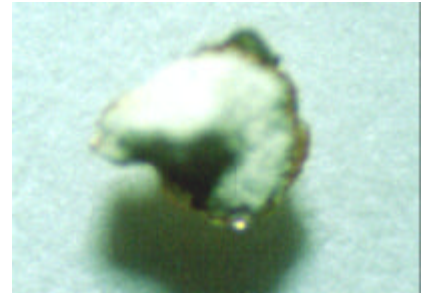
Al substrat de preparació s'hi determina guix.



**MOSTRA HT15**



Superfície.

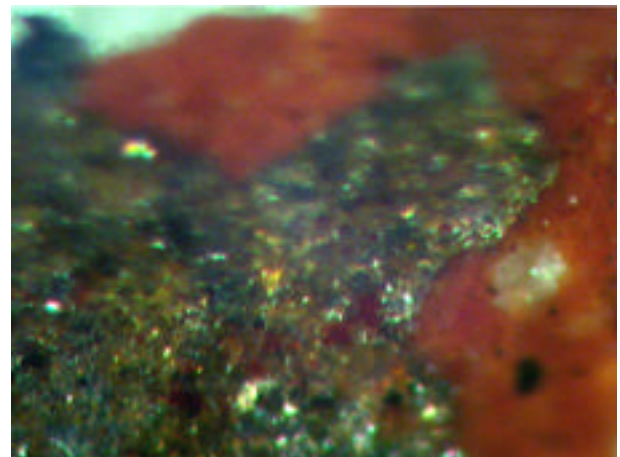


Revers.

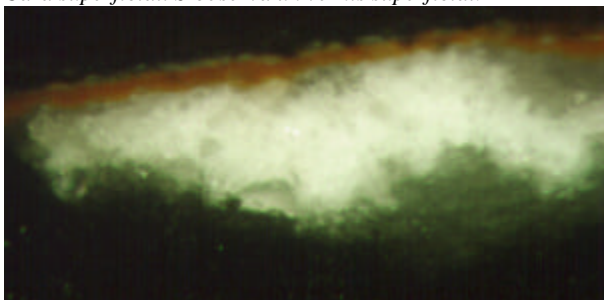
**microscòpia òptica**



*Cara superficial. S'observa un vernís superficial.*



*Cara superficial*

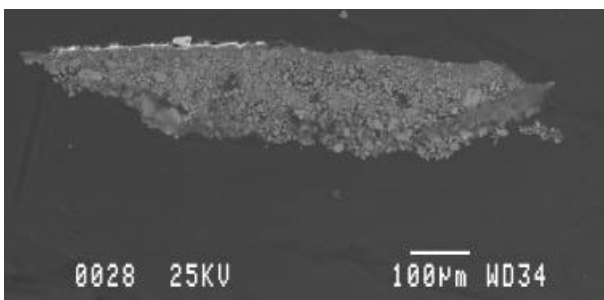


*Secció transversal.*

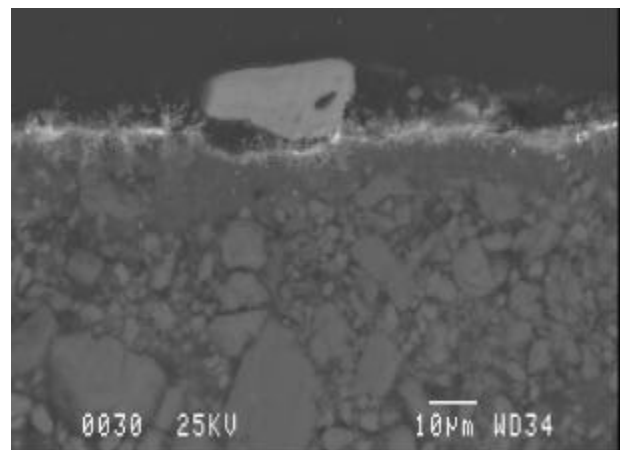
- ===== capa 0
- ===== capa 1
- capa 2 vermell-terros
- capa 3 preparació

Descripció de l'estratigrafia.

**microscòpia electrònica de rastreig**



Imatge d'electrons retrodispersats. *Secció transversal*



Imatge d'electrons retrodispersats. *Detall de la secció transversal*

7. Resultats experimentals

capes	gruix	color	composició elemental	fases inorgàniques associades
capa0			Ca, S	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O
capa1	1µm		Ag (Cl)	Ag
capa2	<10µm	vermell	Fe, Al, Si, K, Ti	quars, argila , feldspats, òxids de ferro
capa3		blanc	Ca Ca, S	CaCO <sub>3</sub> CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O

fases	làmina metàl·lica: Ag pigment terra: Fe, Al, Si, K, Ti argila , feldspats, òxids de ferro substrat de preparació: CaCO <sub>3</sub> calcita CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O guix
aglutinant	<i>n.d.</i>

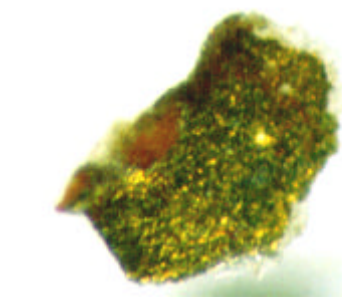
**observacions:**

La mostra està extreta del guardapols. Es tracta d'una làmina de plata tractada superficialment per simular or.

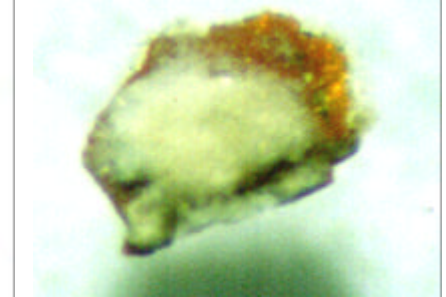
Preparació cromàtica vermella, bol, de composició argila, feldspats, òxids de ferro.

La capa de preparació és una mescla de calcita i guix.

**MOSTRA HT16**

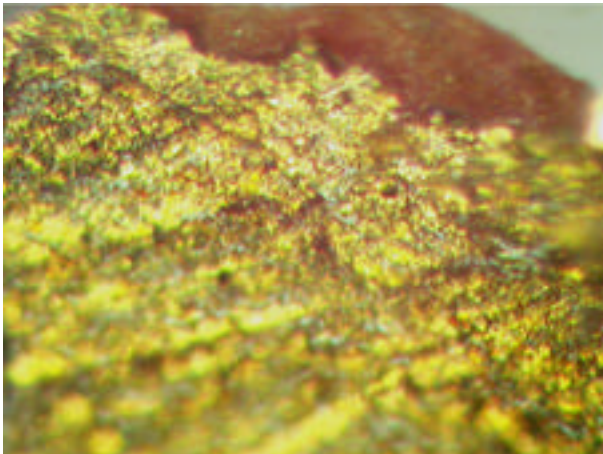


Superfície.

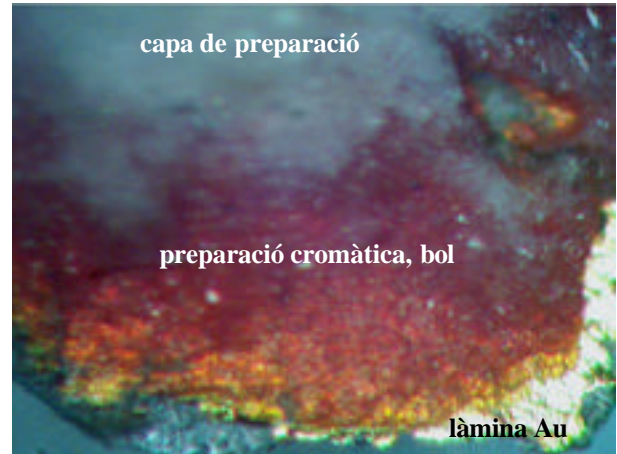


Revers.

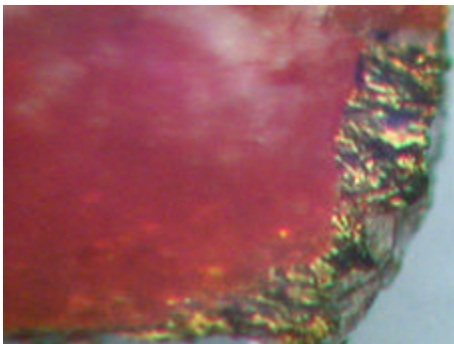
**microscòpia òptica**



Superfície.



Revers.

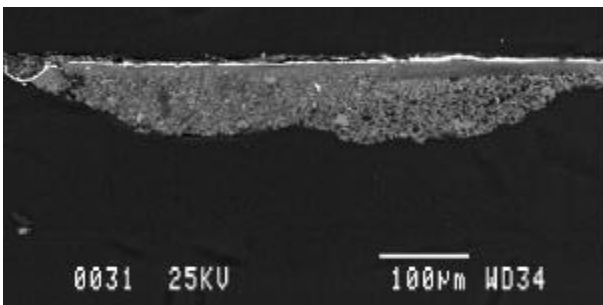


Revers.

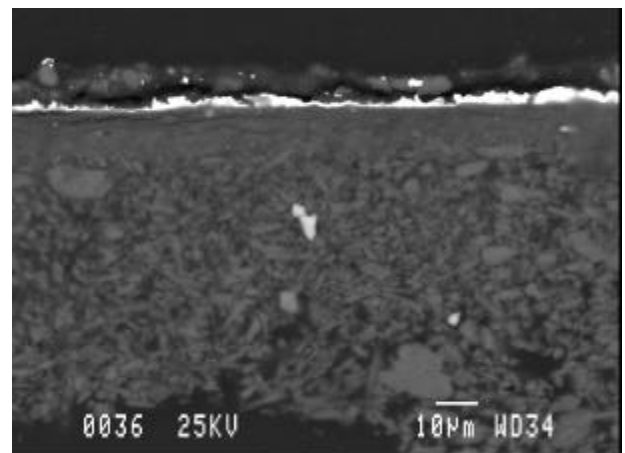


Secció transversal.

**microscòpia electrònica de rastreig**



Imatge d'electrons retrodispersats. Secció transversal.



Imatge d'electrons retrodispersats. Secció transversal.

capes	gruix	color	composició elemental	fases inorgàniques associades
capa0	<5µm		Ca (Mg, Si, Al, K, S, Ca, Fe) ---	CaCO <sub>3</sub> oxalat de calci pols atmosfèrica
capa1	1-2 µm	daurat	Au	Au
capa2	~ 10 µm	vermell- terrós	Al, Si, Fe (K, Ca, Ti)	argila(caolinita), òxids de ferro
capa3 preparació		blanc	Ca, S	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O

fases	daurat: Au preparació cromàtica: Al, Si, Fe (K, Ca, Ti), caolinita, feldspats i òxids de ferro substrat de preparació: CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O guix
aglutinant	aglutinant preparació cromàtica: proteic aglutinant substrat de preparació: proteic

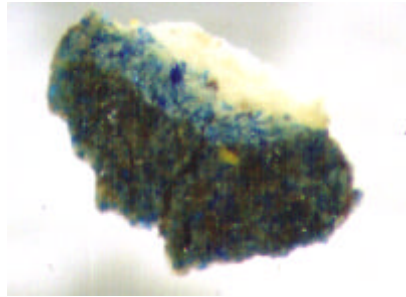
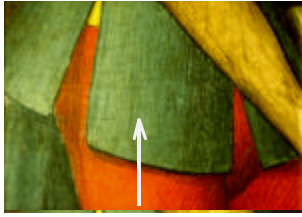
**observacions:**

Daurat extret de la taula *del miracle pòstum*.

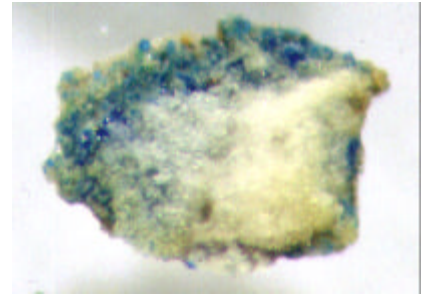
La mostra presenta una capa superficial en què es determina CaCO<sub>3</sub> calcita, oxalat de calci, (Mg, Si, Al, K, S, Ca, Fe) i un compost orgànic no determinat (vernís envellit?) per sobre de la làmina d'or fi. Per sota de làmina d'or hi ha una capa que correspon a una preparació cromàtica de color vermell-terrós (bol) amb la composició característica de pigments terra emprats per aquesta funció, on s'ha determinat argila, feldspats i òxid de ferro. L'aglutinant per aquesta capa és proteic.

El substrat de preparació és de guix i aglutinant proteic en baixa proporció.

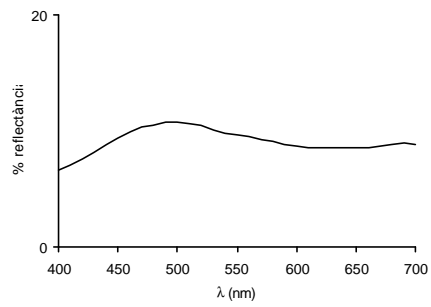
**MOSTRA HT17**



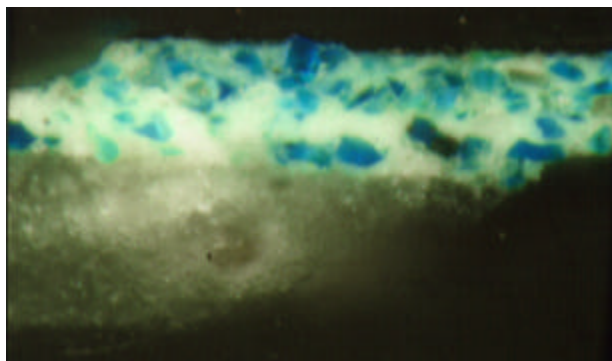
Superfície.



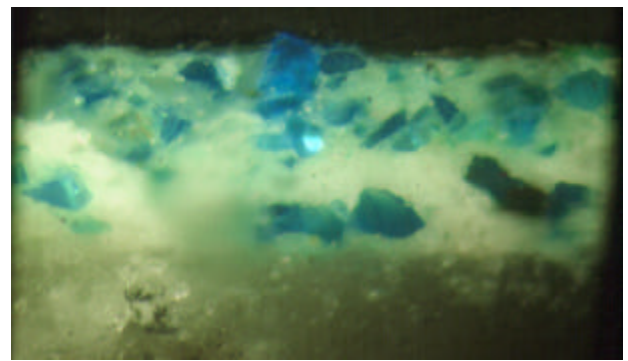
Revers.



**microscòpia òptica**

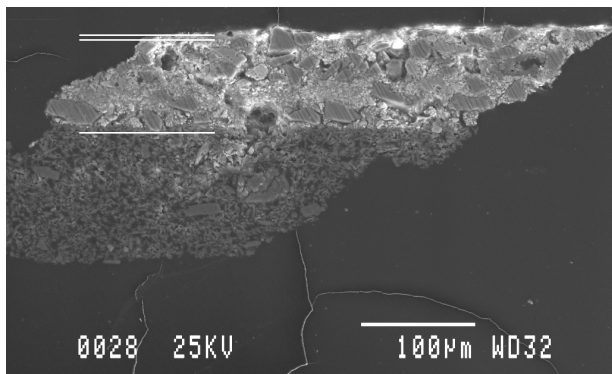


*Secció transversal.*

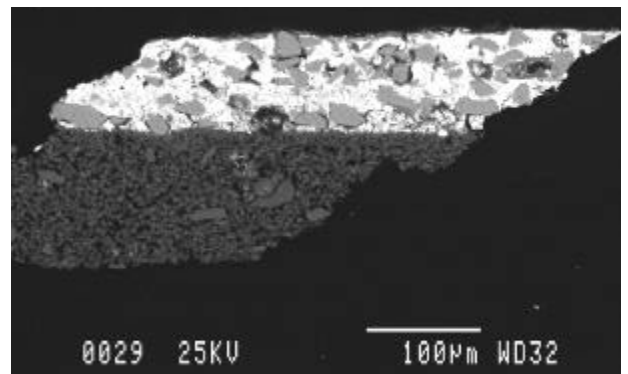


*Secció transversal. Detall de la capa cromàtica.*

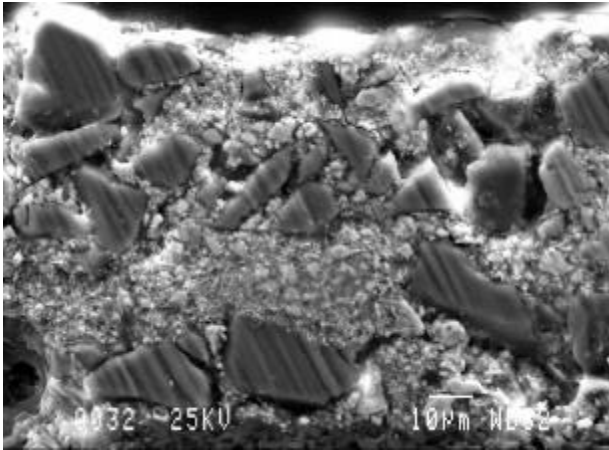
**microscòpia electrònica de rastreig**



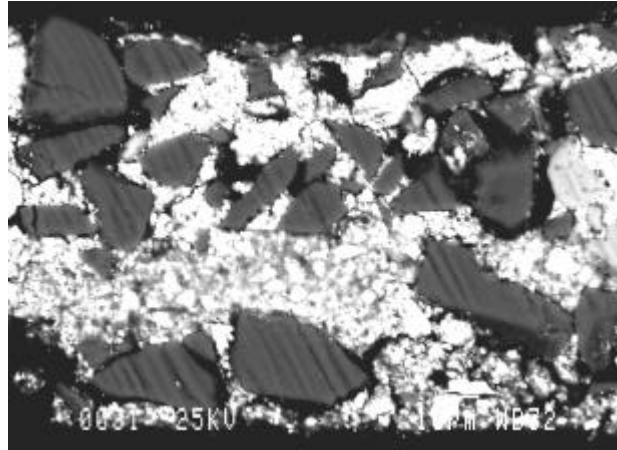
Imatge d'electrons secundaris. *Secció transversal.*



Imatge d'electrons retrodispersats. *Secció transversal.*

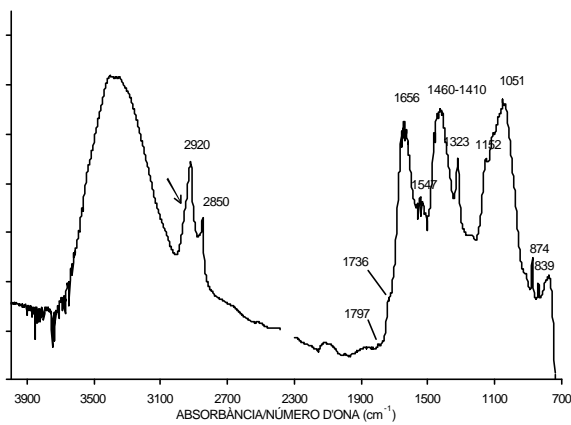


Imatge d'electrons secundaris. Detall de la capa cromàtica.

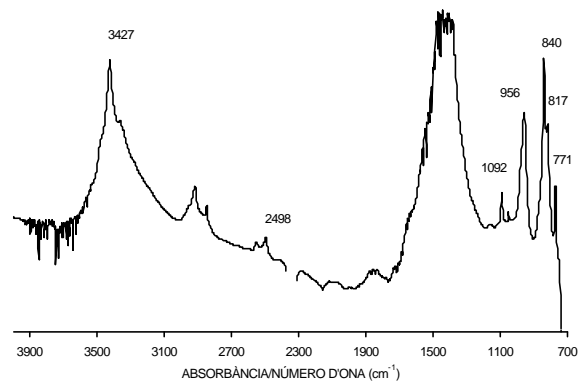


Imatge d'electrons retrodispersats. Detall de la capa cromàtica. S'han determinat partícules d'atzurita en una matriu de blanc de plom.

**FTIR**



Espectre FTIR. (Microespectroscòpia FTIR, 125 scans,  $4\text{cm}^{-1}$ )  
Àrea sense partícules d'atzurita. *Cerussita* ( $839, 1051, 1100, 1410\text{ cm}^{-1}$ ) *calcita* ( $874, 1429, 1797\text{ cm}^{-1}$ ), *oxalat de calci* ( $1620-1640, 1323, 780\text{ cm}^{-1}$ ) *aglutinant* ( $2920, 2850, 1736?, 1656, 1547\text{ cm}^{-1}$ ).



Espectre FTIR d'una partícula d'atzurita. (Microespectroscòpia FTIR, 125scans,  $4\text{cm}^{-1}$ ).

capes	guix	color	composició elemental	fases inorgàniques associades
capa 0-1	~2 µm			$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ oxalat de calci
capa 2	~140 µm	blau	Pb Cu Ca	$\text{PbCO}_3/2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ $\text{CaCO}_3$ oxalat de calci
capa3 preparació		blanc	Ca, S	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

fases	pigment blanc: $\text{PbCO}_3/2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ cerussita/ hidrocerussita pigment blau: $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ atzurita impuresa $\text{CaCO}_3$ calcita substrat de preparació: $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ guix
aglutinant	aglutinant capa cromàtica: no determinat aglutinant substrat de preparació: proteic

**observacions:**

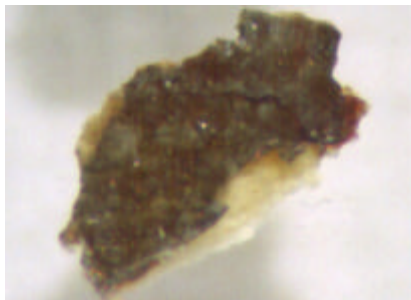
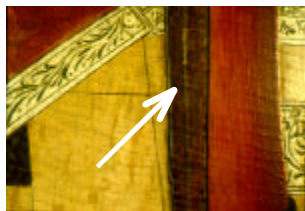
Mostra de color blau extreta del vestit del botxí representat a la taula de *la decapitació dels dos màrtirs, sant Abdó i sant Senén*.

La capa cromàtica està constituïda per un pigment blau d'atzurita amb una dimensió de partícula d'entre 10 i 30  $\mu\text{m}$  distribuït en una matriu de pigment blanc de plom. Juntament amb l'atzurita s'ha determinat una petita proporció de calcita, associat a una impuresa d'origen natural del pigment. Amb FTIR s'ha determinat un aglutinant proteic. Així ho indiquen les bandes a 1656 i 1547  $\text{cm}^{-1}$ . La banda aguda dèbil a 1736  $\text{cm}^{-1}$  tant pot provenir de l'hydrocerussita com pot indicar la presència d'àcids grassos (si es tracta de rovell d'ou o ou).

La preparació de guix presenta una petita proporció d'aglutinant proteic.

El fet que el color s'observa d'un to verd és a causa de l'engrogiment general que s'observa en totes les taules, i que es discuteix en el capítol d'estudi del color.

**MOSTRA HT18**

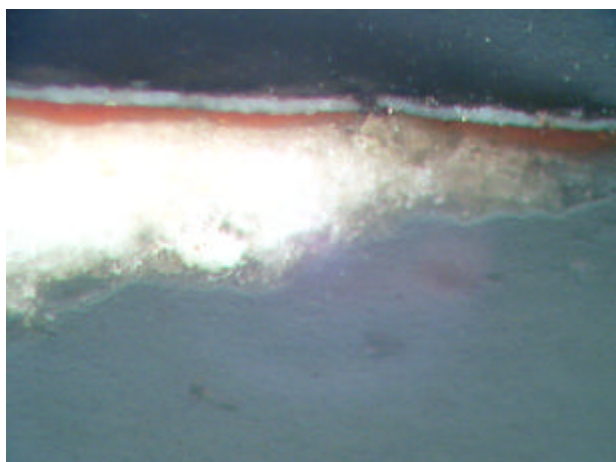


Superfície.

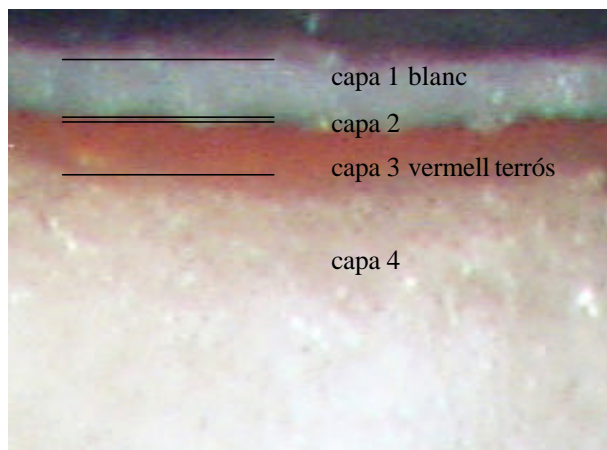


Revers.

**microscòpia òptica**

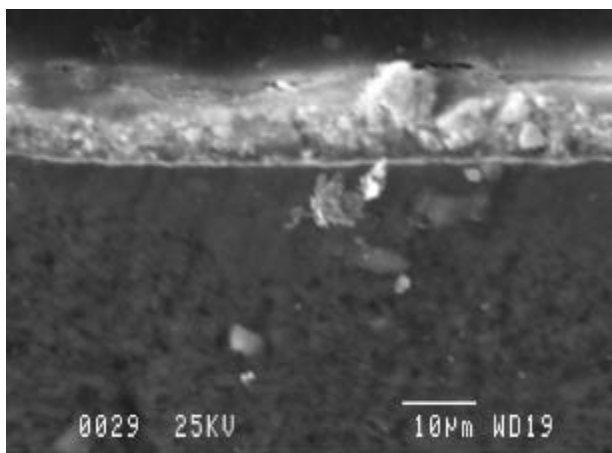


*Secció transversal.*

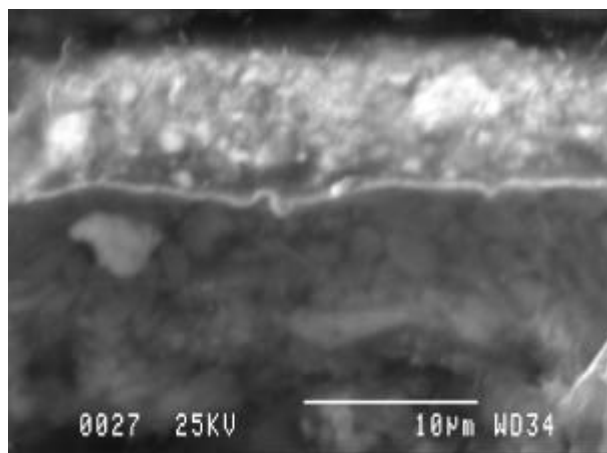


*Descripció de l'estratigrafia.*

**microscòpia electrònica de rastreig**



Imatge d'electrons secundaris.  
*Secció transversal.*



Imatge d'electrons secundaris.  
*Secció transversal.*



capes	gruix	color	composició elemental	fases inorgàniques associades
capa 0				<i>n.d.</i>
capa 1	10µm	blanc	Pb	PbCO <sub>3</sub>
capa 2	1µm		Ag (S, Cl)	Ag, (AgS)
capa 3	10µm	vermell	Al, Si, Fe, Ca, Cl, K?)	argila, feldspats i òxids de ferro (oxalat de calci)
capa 4 preparació		blanc	Ca, S	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O

fases	pigment blanc: PbCO <sub>3</sub> cerussita làmina metàl·lica: Ag pigment terra: argila, feldspats i òxids de ferro substrat e preparació: CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O guix
aglutinant	aglutinant: proteic aglutinant de la preparació: proteic

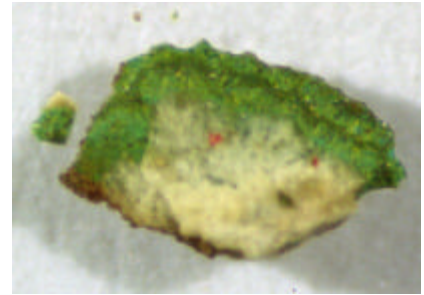
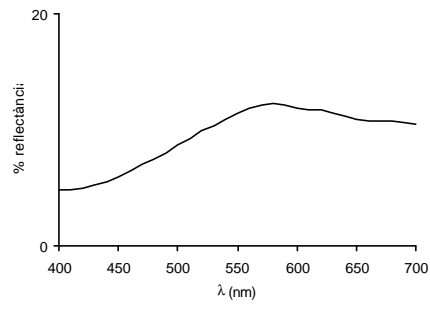
**observacions:**

La mostra, extreta de la taula central, correspon a un punt de la llança de sant Senén on hi ha simulat un reflex metàl·lic. És per això que es determina carbonat de plom per sobre de la plata. De fet la mostra es va treure amb la intenció d'observar la composició de la làmina metàl·lica i poder determinar-ne el gruix (1µm).

El clor es determina conjuntament amb plata i preparació cromàtica vermella (argila, feldspats i òxids de ferro), i pot provenir de la substància adhesiva entre la plata i el bol (proteic?).

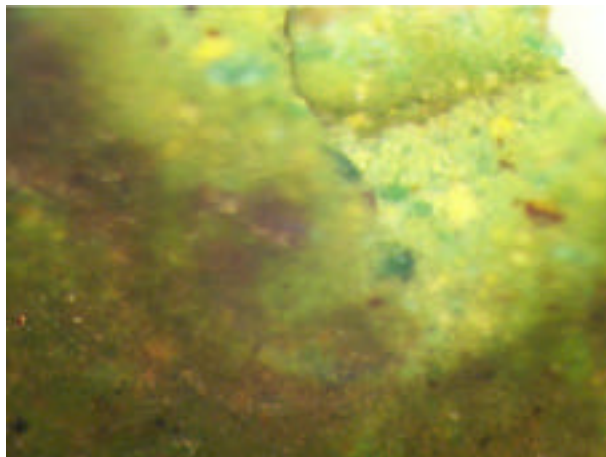
Per a l'anàlisi FTIR no s'han pogut separar perfectament les capes, cal tenir present que la capa 1 té un gruix inferior als 10 µm, així s'ha determinat conjuntament cerussita de la capa 1, una argila (capa3 bol) i una petita proporció de guix de la capa 4 de preparació. Pel que fa a l'aglutinant s'ha determinat un aglutinant proteic amb bandes 2955-2850, 1645, 1539, 1450 cm<sup>-1</sup>.

**MOSTRA HT19**

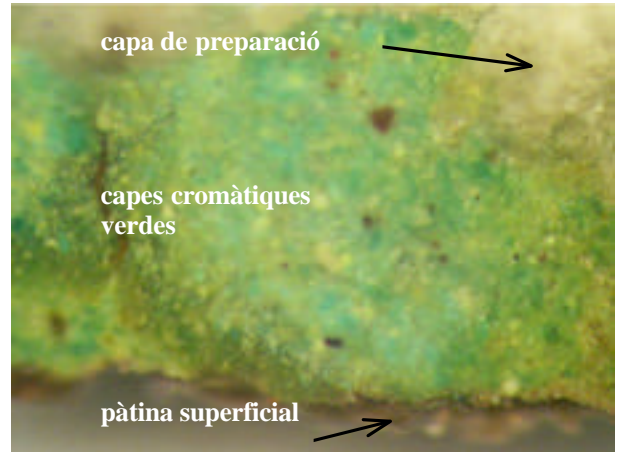


Revers.

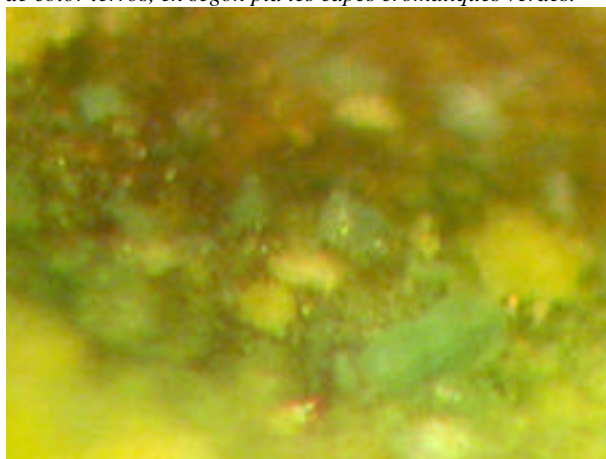
**microscòpia òptica**



*Cara superficial, en primer pla s'observa la pàtina superficial de color terrós, en segon pla les capes cromàtiques verdes.*

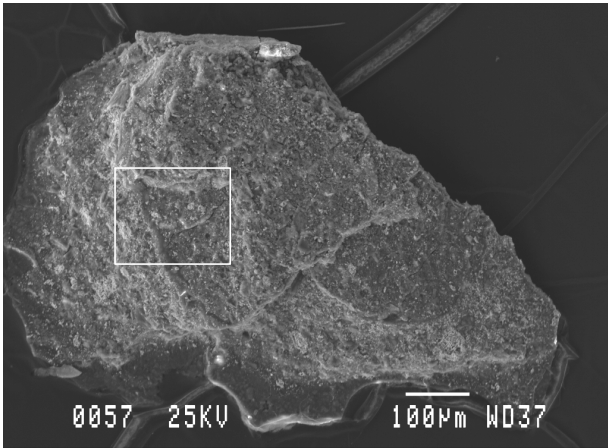


*Revers, capes cromàtiques verdes.*

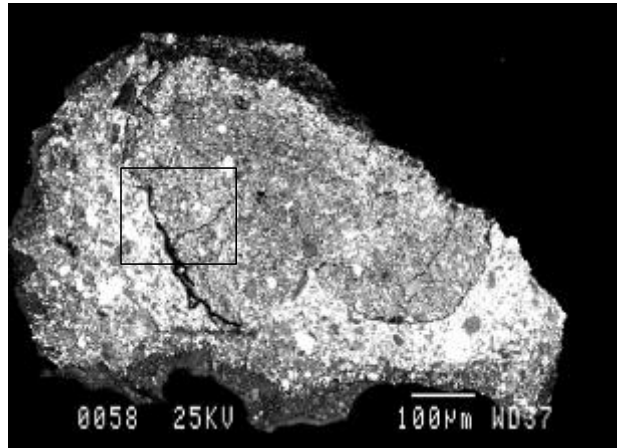


*Detall. En primer pla capa cromàtica on es diferencien partícules verdes i grogues. Al fons hi ha la pàtina superficial de color terrós.*

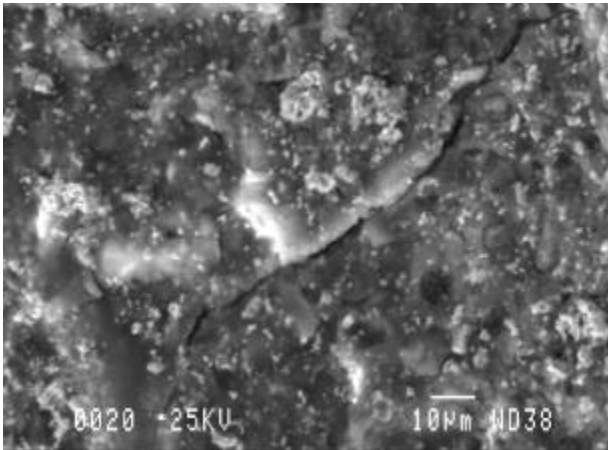
**microscòpia electrònica de rastreig**



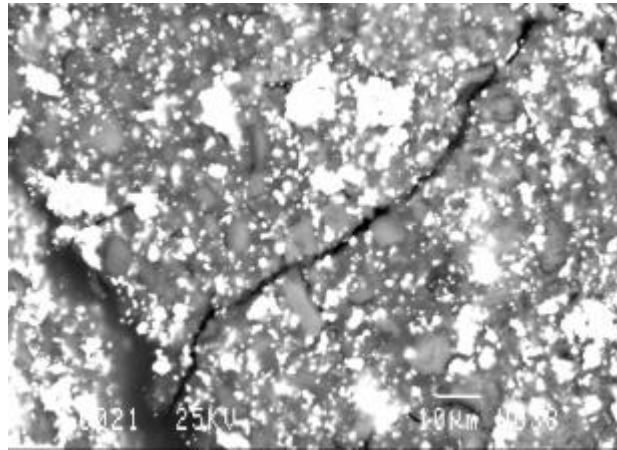
Imatge d'electrons secundaris. Fragment on s'observa tota l'estratigrafia.



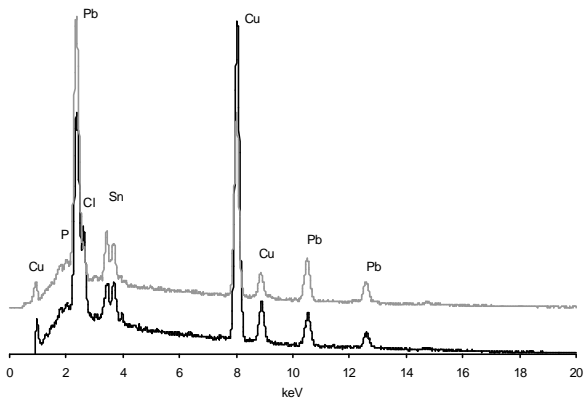
Imatge d'electrons retrodispersats. Fragment on s'observa tota l'estratigrafia.



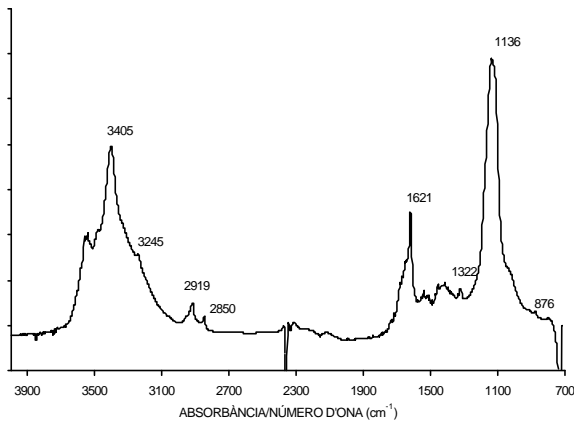
Imatge en electrons secundaris. Capa verda interna.



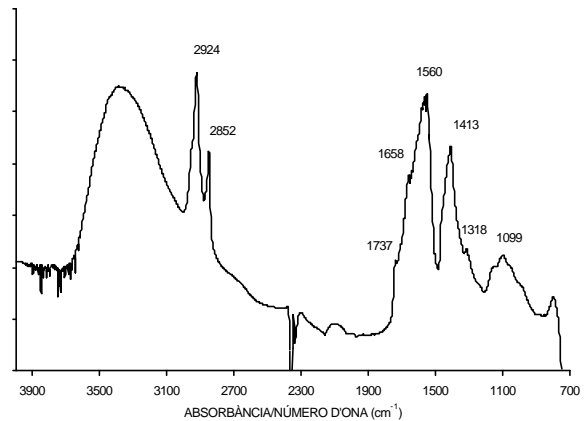
Imatge en electrons retrodispersats. Capa verda interna. Pigment verd Cu(Cl), pigment groc Pb,Sn.



Espectre EDS de la capa 2 (25 k, 1nA).

**FTIR**

Espectre IR (Microespectroscòpia FTIR, 125scans,  $4\text{cm}^{-1}$ ). A la capa superficial es determina guix ( $1136$ ,  $1621$ ,  $3245$ ,  $3405$ ,  $3546\text{ cm}^{-1}$ ), oxalat de calci ( $1322\text{ cm}^{-1}$ ) i calcita ( $876$ ,  $1429\text{ cm}^{-1}$ )



Espectre IR (Microespectroscòpia FTIR, 125scans,  $4\text{cm}^{-1}$ ). Capa verda. La banda entre  $1560$ - $1610\text{ cm}^{-1}$  es pot relacionar amb el pigment "verdigris" a causa d'una vibració stretching del grup acetat. Apareix una substància orgànica que presenta bandes a  $2924$ ,  $2852$  de grups alifàtic (C-H) i una esquena a  $\sim 2955\text{ cm}^{-1}$ , una banda a  $1737$  que es pot relacionar amb un grup carbonil (C=O),  $1099\text{ cm}^{-1}$ .

capes	guix	color	composició elemental	fases inorgàniques associades
capa0	<1 $\mu\text{m}$		Ca, S Ca Al, Si	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ oxalat de calci argiles
capa1	n.d.	terros	Ca, S  Al, Si, S (Pb), K, Ca, Fe, Cu	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ oxalat de calci $\text{CaCO}_3$ argiles
capa2	n.d.	verd	Cu (Cl) Pb, Sn (P)	$\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ $2\text{PbO} \cdot \text{SnO}_2$
capa3 preparació		blanc	Ca, S	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ oxalat de calci

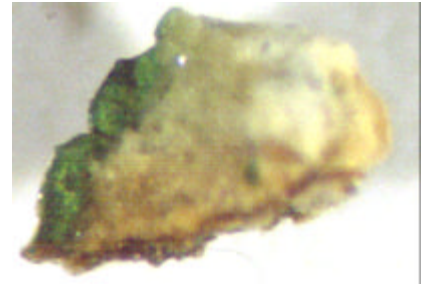
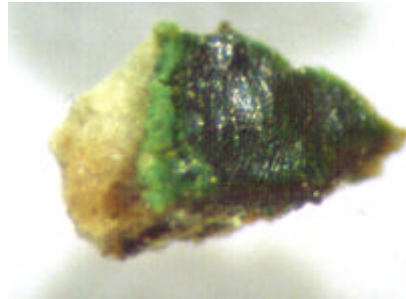
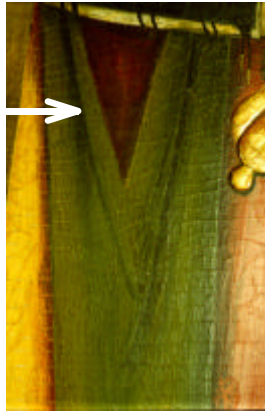
fases	pigment verd: $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ atacamita i altres fases no determinades pigment groc: $2\text{PbO}_2 \cdot \text{SnO}_2$ substrat de preparació: $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
aglutinant	aglutinant capa cromàtica: no determinat aglutinant substrat de preparació: proteic

**observacions:**

Mostra extreta de la taula central dedicada a sant Abdó i sant Senén (aquesta mostra es complementa amb la mostra H20).

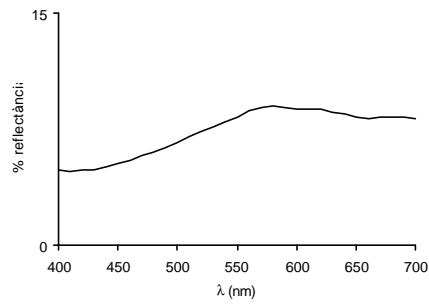
L'aglutinant no ha estat determinat. Podria tractar-se d'una mescla d'oli assecant i rovell d'ou: a la capa cromàtica s'hi ha determinat P no obstant alguns dels espectres d'infraroig obtinguts de la capa cromàtica presenten diferències respecte els espectres de referència de rovell d'ou; en alguns espectres apareix una banda a  $\sim 1545\text{ cm}^{-1}$  i una esquena a  $3080\text{ cm}^{-1}$  (proteic), però en d'altres aquestes bandes no apareixen i alhora les bandes C-H dels grups alifàtics tendeixen a tenir valors superiors ( $2925$ ,  $2853\text{ cm}^{-1}$ , i a desaparèixer la banda a  $2954\text{ cm}^{-1}$ ).

**MOSTRA HT20**

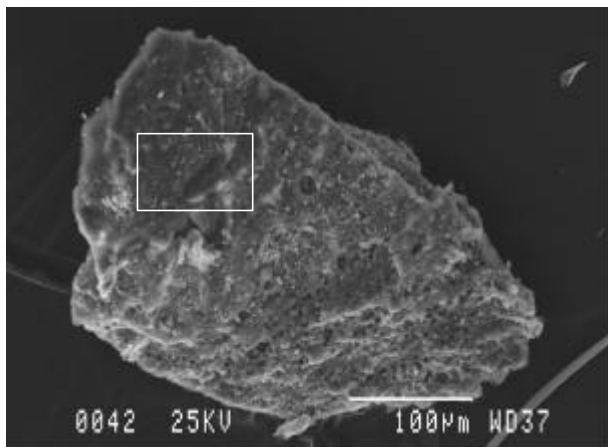


Superfície.

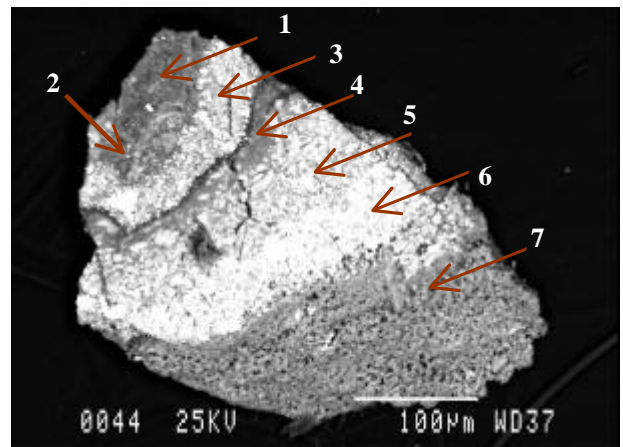
Revers.



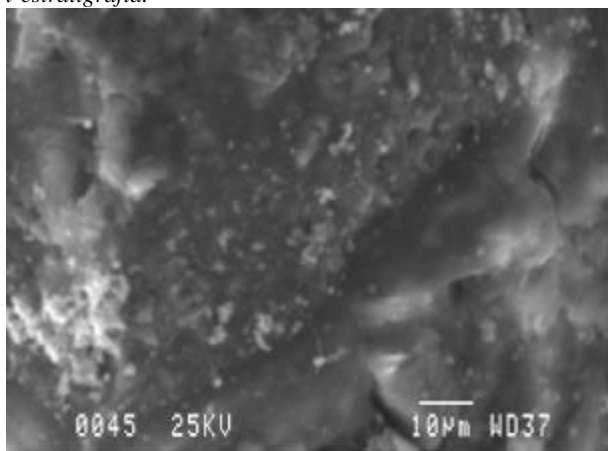
**microscòpia electrònica de rastreig**



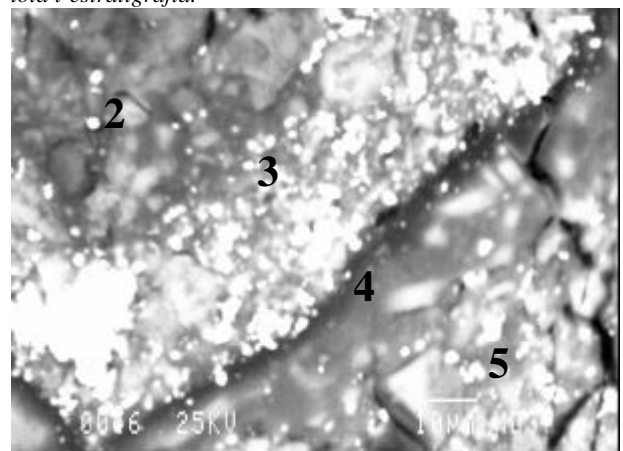
Imatge en electrons secundaris. Fragment on s'observa tota l'estratigrafia.



Imatge en electrons retrodispersats. Fragment on s'observa tota l'estratigrafia.

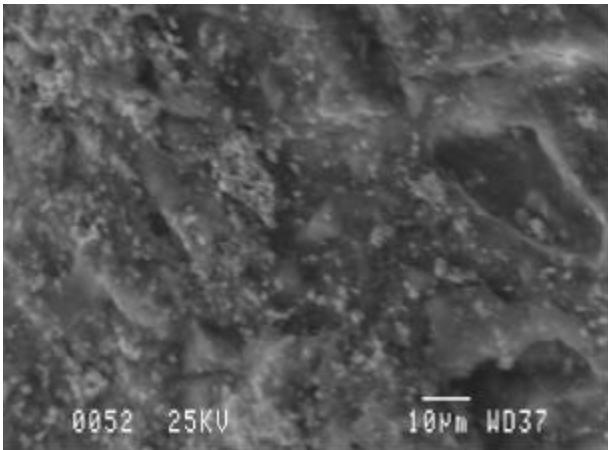


Imatge en electrons secundaris.

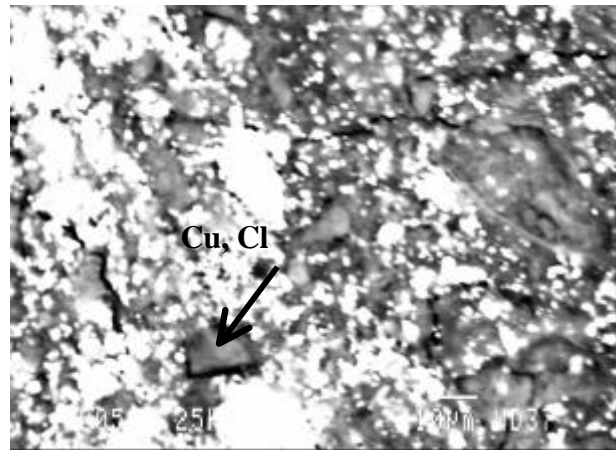


Imatge en electrons retrodispersats.

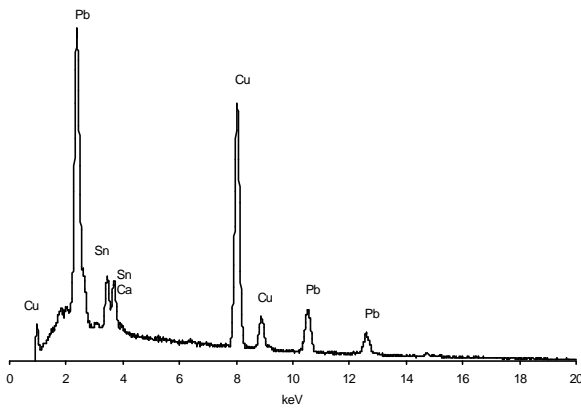
7. Resultats experimentals



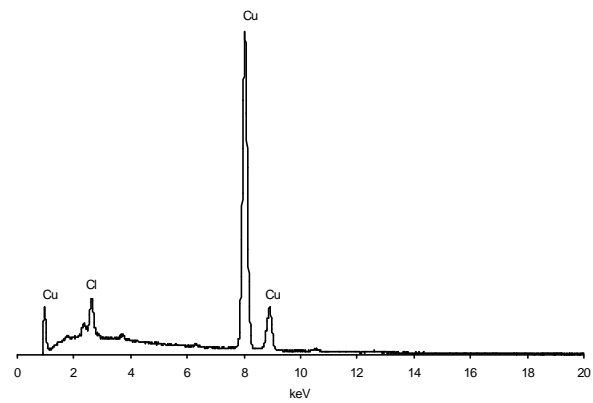
Imatge en electrons secundaris. *Detall capa cromàtica de color verd.*



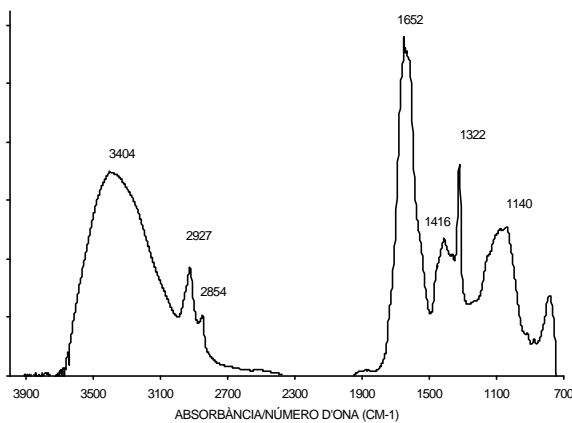
Imatge en electrons retrodispersats. *Detall capa cromàtica de color verd. Mescla de pigments verd de composició Cu i Cl, groc Pb i Sn, i blanc Pb.*



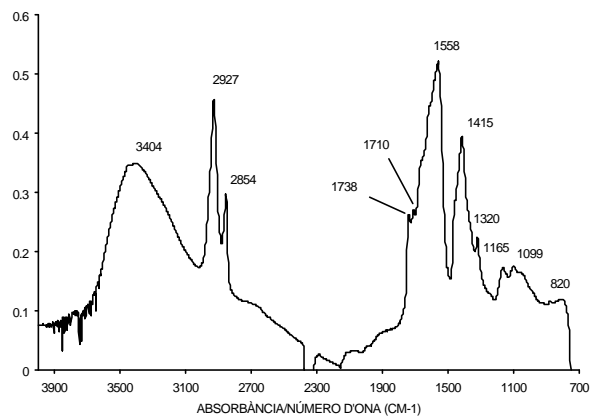
Espectre EDS de la imatge anterior (25kV, 1nA)



Espectre EDS de la partícula de pigment indicada a la imatge anterior (25kV, 1nA)



Espectre IR (microespectroscòpia FTIR, 125scans, resolució  $4\text{cm}^{-1}$ ). *Capa superficial de color terrós. S'hi determina oxalat de calci amb un pic intens a  $1322\text{cm}^{-1}$ . (substància orgànica no determinada).*



Espectre IR (microespectroscòpia FTIR, 125scans, resolució  $4\text{cm}^{-1}$ ). *Capa 2/3 verd. S'hi determina verdigris com a pigment i oli assecant com a medi aglutinant.*

capes	gruix	color	composició elemental	fases inorgàniques associades
capa0	<1µm		Ca Al, Si, S (Pb), Cl, K, Ca, Fe, Cu	oxalat de calci CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O argiles
capa1	~5µm	marró- terrós	Ca	oxalat de calci
capa2	~20 µm	verd	Cu Ca	fases no determinades
capa3	~30 µm	verd	Cu (Cl), Sn, Pb	Cu <sub>2</sub> Cl(OH) <sub>3</sub> atacamita i altres fases no determinades
capa 4	~20 µm	verd- fosc	Cu (Cl) P, Cl, K, Ca	Cu <sub>2</sub> Cl(OH) <sub>3</sub> atacamita i altres fases no determinades
capa 5	~50 µm	verd	Pb, Sn Cu	2PbO <sub>2</sub> ·SnO <sub>2</sub> fases no determinades
capa 6	~50 µm	verd clar	Pb (Pb, Sn) (Cu)	PbCO <sub>3</sub> /2PbCO <sub>3</sub> ·Pb(OH) <sub>2</sub> 2PbO <sub>2</sub> ·SnO <sub>2</sub> fases no determinades
capa 7 preparació			Ca, S	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O

fases	pigment verd: Cu <sub>2</sub> Cl(OH) <sub>3</sub> atacamita, acetats de coure i altres fases no determinades pigment groc: 2PbO <sub>2</sub> ·SnO <sub>2</sub> groc de plom i estany (tipus I) pigment blanc: PbCO <sub>3</sub> /2PbCO <sub>3</sub> ·Pb(OH) <sub>2</sub> cerussita/ hidrocerussita substrat de preparació: CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O guix
aglutinant	aglutinant capes cromàtiques: oli assecant (?)/proteic (rovell d'ou o ou) aglutinant substrat de preparació: proteic

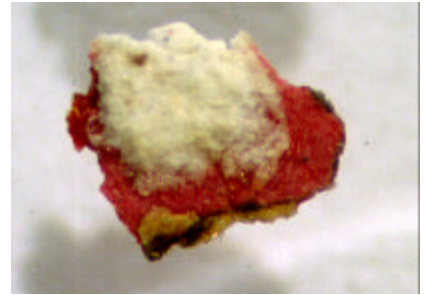
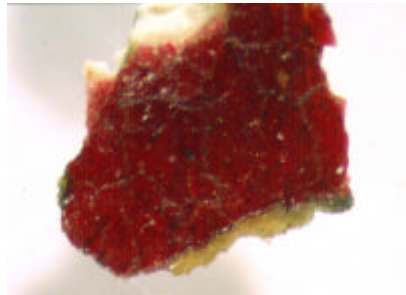
### observacions:

Mostra extreta de la taula central dedicada a sant Abdó i sant Senén (aquesta mostra es complementa amb la mostra H19)

Superficialment s'observa de color marró-terrós, i per sota d'aquesta pàtina diverses capes de color verd. Aquestes corresponen a la superposició de capes amb diferents tons de verd, aconseguits amb un pigment verd de coure, amb pigment groc de plom i estany (tipus I) i amb blanc de plom. Pel pigment verd es suggereix una mescla de fases, algunes de no determinades, de compostos de Cu, Cl i de Cu; amb la difracció de raigs X s'ha determinat atacamita, amb l'espectroscòpia d'infraroig acetats. Dels espectres d'infraroigs es suggereix com a medi aglutinant oli assecant i un medi proteic relacionat amb rovell d'ou o ou.

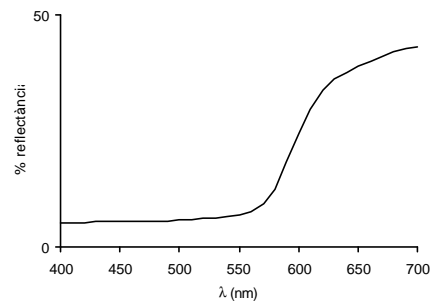
El substrat de preparació és de guix i aglutinant proteic en baixa proporció.

**MOSTRA HT21**

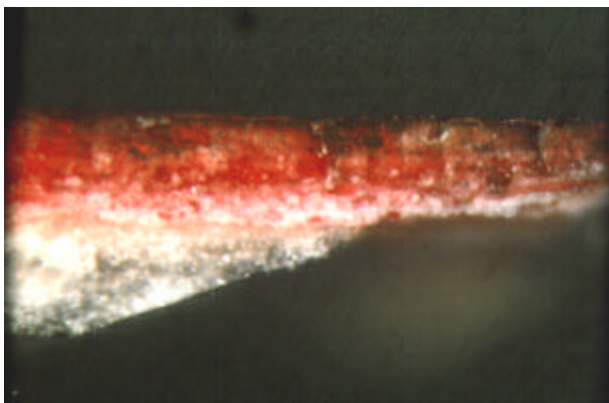


Superfície.

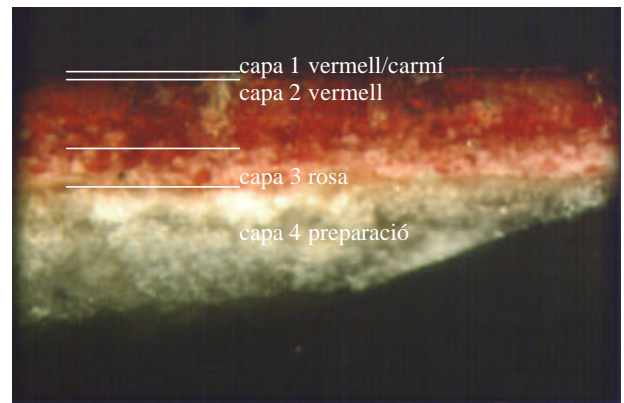
Revers.



**microscòpia òptica**

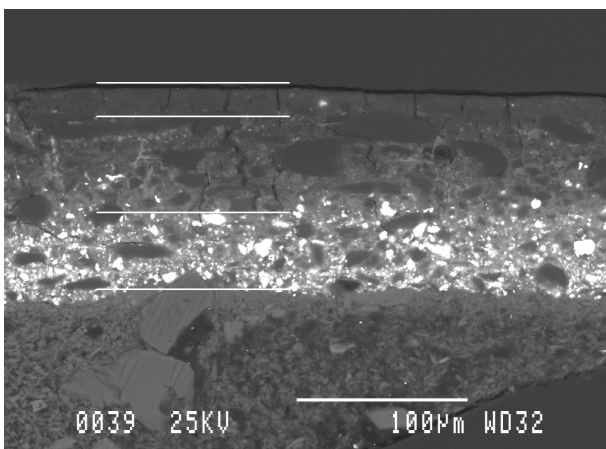


Secció transversal.

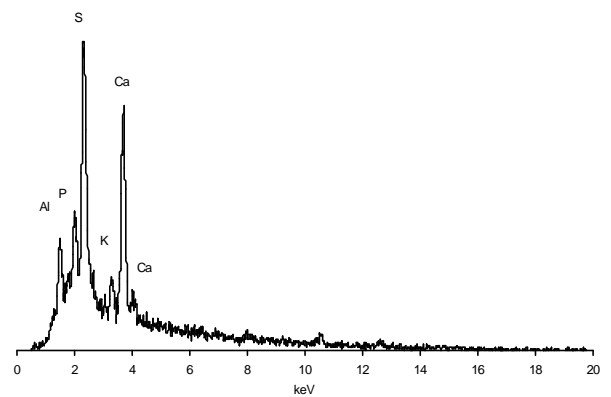


Descripció de l'estratigrafia.

**microscòpia electrònica de rastreig**



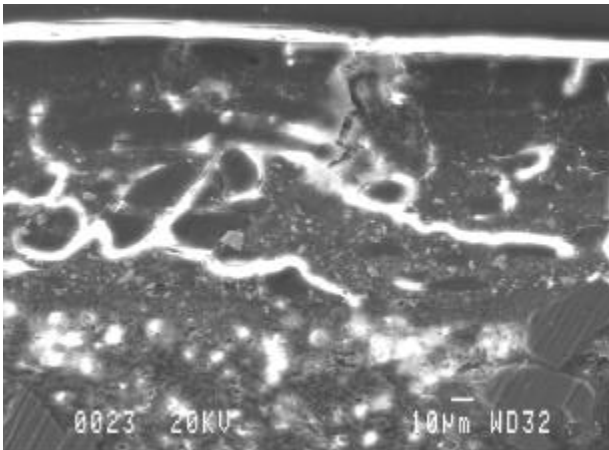
Imatge d'electrons retrodispersats. Secció transversal. La capa 1 s'observa clivellada però no afecta a capes més internes.



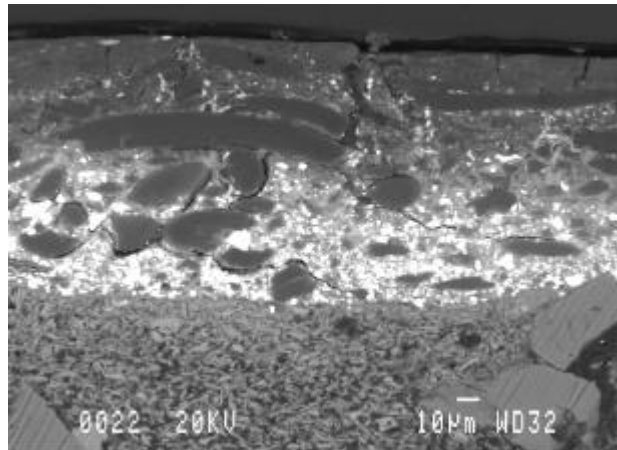
Espectre EDS d'una partícula de pigment laca (30000X, 25kV, 1nA).



## 7. Resultats experimentals

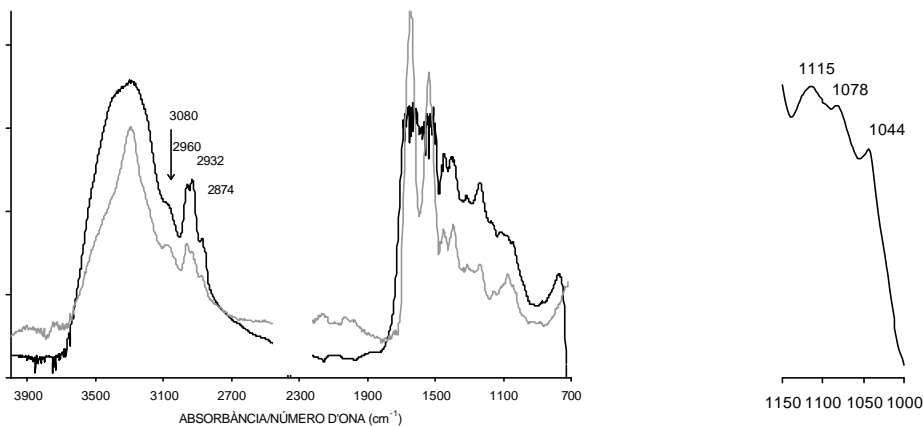


Imatge d'electrons secundaris. Secció transversal.



Imatge d'electrons retrodispersats. Secció transversal.

### FTIR



Espectre IR (microespectroscòpia FTIR, 125 scans, resolució 4  $\text{cm}^{-1}$ ). En negre, espectre d'una partícula de color carmí on es determina una substància proteic; en gris, espectre de referència de clara d'ou amb dos anys d'envelliment (L'augment d'intensitat de la banda a  $\sim 2930 \text{ cm}^{-1}$  i els pics 1078, 1044  $\text{cm}^{-1}$  poden suggerir l'acid carmínic com a compost colorant. No obstant això, caldrien assaigs més específics).

capes	guix	color	composició elemental	fases inorgàniques associades
capa1	$\sim 20\mu\text{m}$	vermell-carmí	Ca, S, Al, P, K	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
capa2	$\sim 60\mu\text{m}$	vermell	Pb Ca, S, Al, P, K	$\text{PbCO}_3/2\text{PbCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
capa3	$\sim 40\mu\text{m}$	rosa	Pb (Ca, S, Al, P, K)	$\text{PbCO}_3/2\text{PbCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
capa 4		blanc	Ca, S (Ca, Mg)	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

fases	pigment laca: no determinat, elements associats Al, S, K i $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ pigment blanc: $\text{PbCO}_3/2\text{PbCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ cerussita/hidrocerussita substrat de preparació: $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ guix
aglutinant	aglutinant capes cromàtiques: proteic aglutinant substrat de preparació: proteic

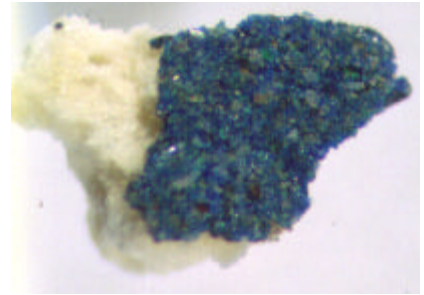
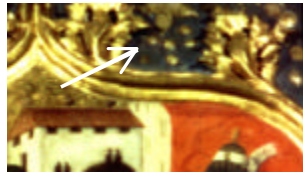
**observacions:**

Mostra vermell-carmí, extreta de la taula central, en concret de les mitges que porta el sant representat a la banda dreta.

La capa 1 dona poca resposta a l'anàlisi amb l'EDS i presenta composició típica de pigment laca Al, S, K, Ca i una substància proteica. És la mateixa composició que es determina per les partícules vermelles de capes més internes. El compost proteic presenta un espectre d'infraroig comparable al de la clara d'ou. La capa 2 i capa 3 tenen la mateixa barreja de compostos, laca i blanc de plom, però la capa 3 presenta un major percentatge de blanc de plom. Les capes més internes contenen major percentatge d'aglutinant proteic relacionat amb rovell d'ou o ou.

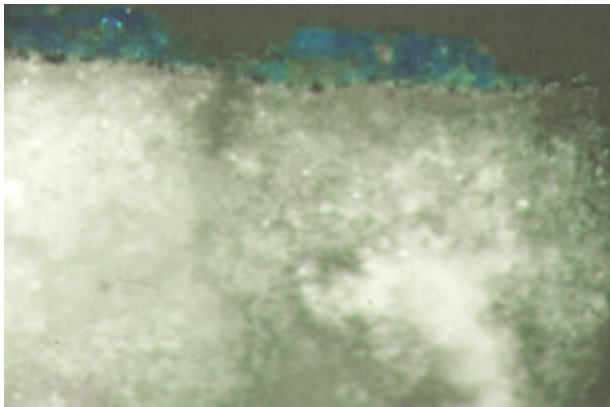
La capa de preparació  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , presenta algunes partícules puntuals, impureses d'origen natural, amb composició Ca i Mg associat molt probablement a dolomita.

**MOSTRA HT22**

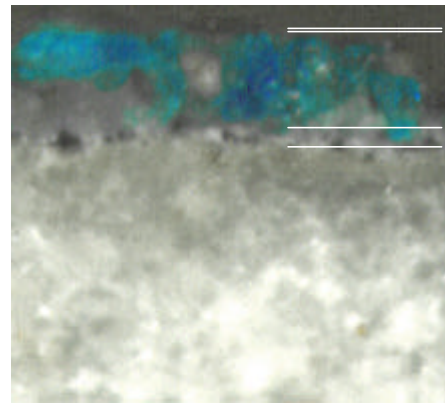


Superfície.

**microscòpia òptica**



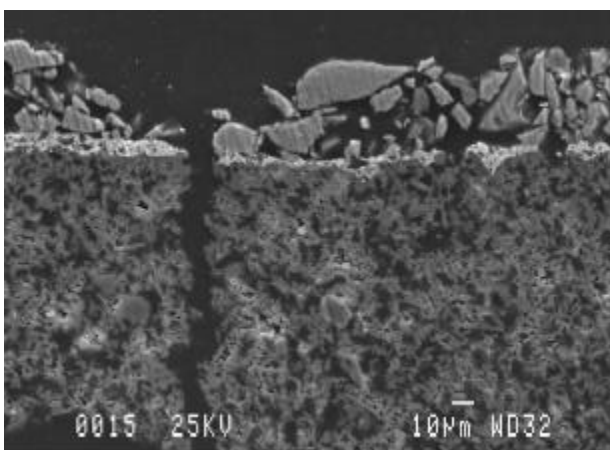
*Secció transversal.*



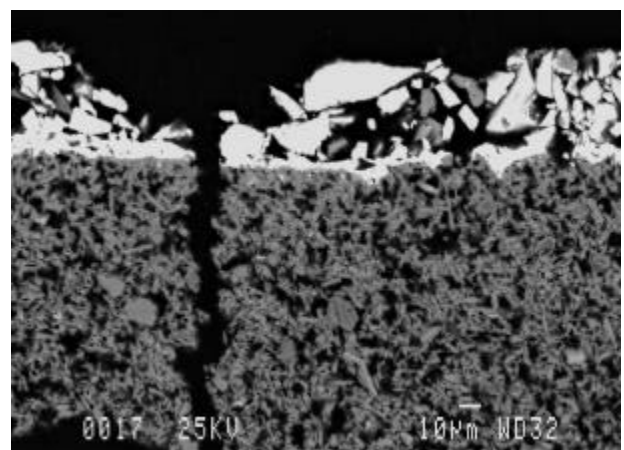
capa 0  
capa 1 blau  
capa 2 blanc  
capa 3  
preparació

Descripció de l'estratigrafia.

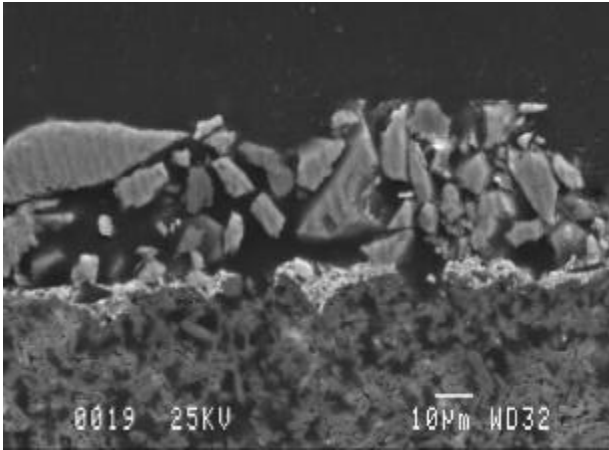
**microscòpia electrònica de rastreig**



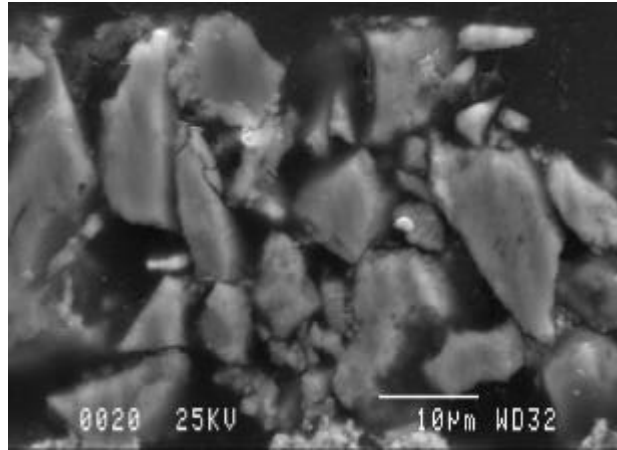
Imatge en electrons secundaris. *Secció transversal, s'observa la capa de preparació i les dues capes cromàtiques.*



Imatge en electrons retrodispersats. *Secció transversal.*



Imatge en electrons secundaris. *Detall de les capes cromàtiques.*



Imatge en electrons secundaris. *Detall de la capa de pigment de color blau: majoritàriament la composició de les partícules és de Cu associat a atzurita i algunes partícules discretes de Ca associat a calcita.*

capas	gruix	color	composició elemental	fases inorgàniques associades
capa1	~40μm	blau	Cu Ca	2CuCO <sub>3</sub> ·Cu(OH) <sub>2</sub> CaCO <sub>3</sub>
capa2	<10μm	blanc+ partícules negres	Pb	2PbCO <sub>3</sub> ·Pb(OH) <sub>2</sub> C amorf (?)
capa3		blanc	Ca, S	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O

fases	pigment blau: 2CuCO <sub>3</sub> ·Cu(OH) <sub>2</sub> atzurita CaCO <sub>3</sub> calcita pigment blanc: 2PbCO <sub>3</sub> ·Pb(OH) <sub>2</sub> hidrocerussita pigment negre: carbó amorf, negre de C (?) substrat de preparació: CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O guix
-------	---

### observacions:

Mostra de color blau extreta de la prolongació de la taula, per sobre de la cresteria, de la decapitació de sant Abdó i sant Senén.

A la superfície de la mostra s'hi determinen algunes partícules puntuals de CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O guix. La capa 1 està formada per atzurita, 2CuCO<sub>3</sub>·Cu(OH)<sub>2</sub> i una petita proporció de calcita CaCO<sub>3</sub>; hi ha una segona capa de molt poc gruix <10μm de blanc de plom, 2PbCO<sub>3</sub>·Pb(OH)<sub>2</sub> amb una discreta distribució de partícules negres, probablement negre de carbó. Aquesta capa 2 fa una funció de preparació cromàtica. Capa de preparació de guix CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O.

### 7.3. MOSTREIG DEL RETAULE DE SANT BERNADÍ I L'ÀNGEL CUSTODI

Nombre de mostres: 11

Relació de mostres

#### Taula del'àngel custodi i sant Bernadí de Siena

presa de mostra 1998

9: HC9 siena

10: HC10 verd

11: HC11 siena



10

9

11

**Taula del'àngel custodi  
invocat per un rei**

presa de mostra 1998

1: HC1 vermell (bol)

2: HC2 negre

3: HC3 blanc

4: HC4 daurat

1  
2  
3

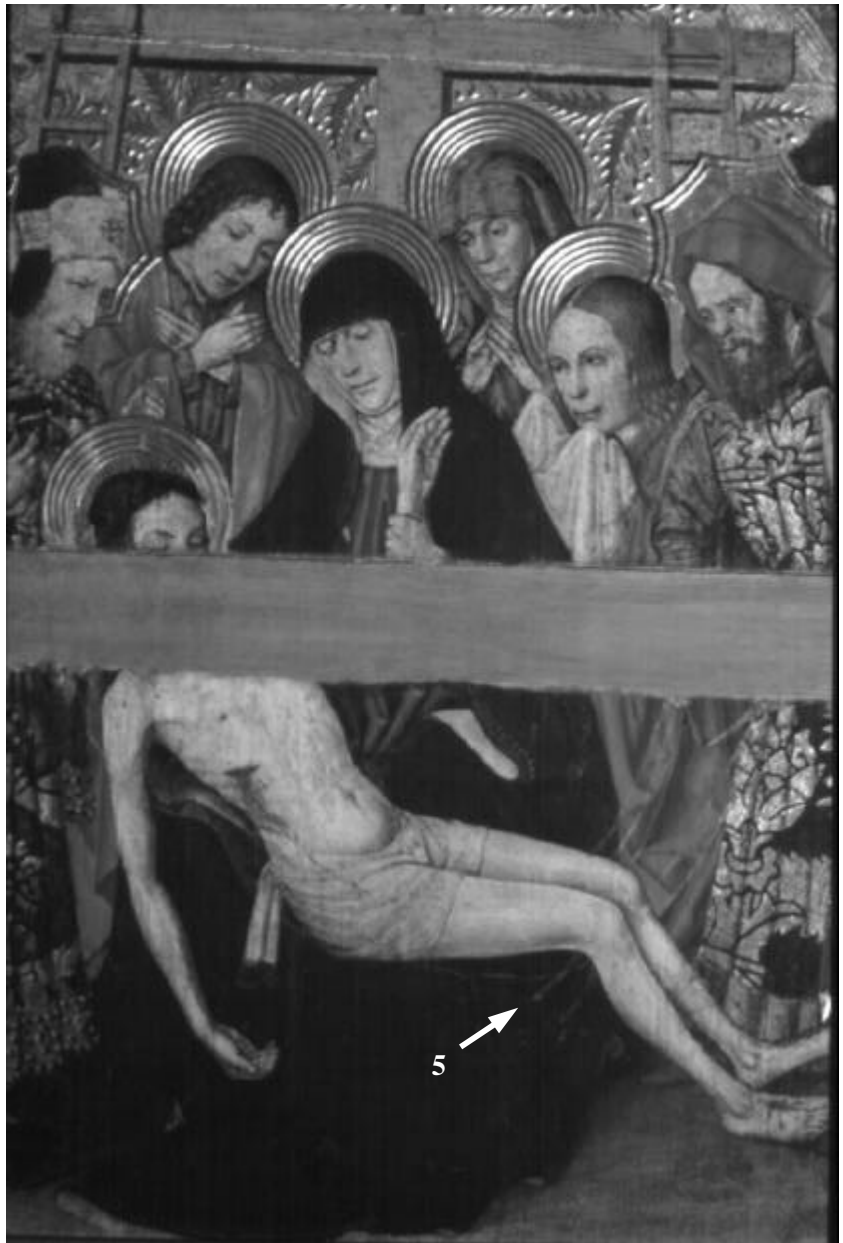


← 4

**Taula d'una pietat al peu de la creu**

presa de mostra 1998

5: HC5 blau fosc



**Taula del'àngel i un núvol  
guien el poble hebreu cap al  
Sinai després de passar el mar  
Roig**

presa de mostra 1998

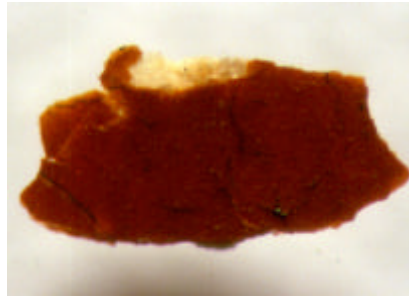
6: HC6 lila

7: HC7 lila (retoc)

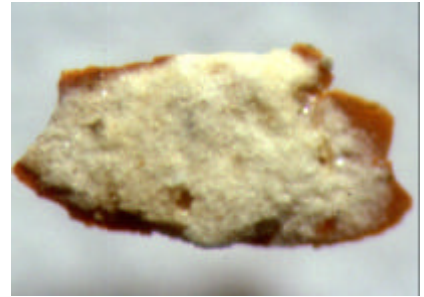
8: HC8 verd



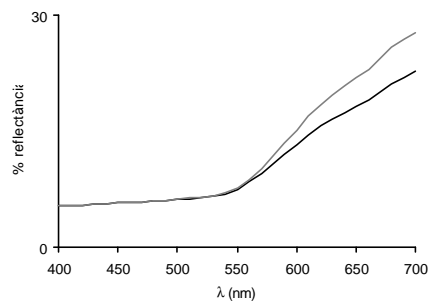
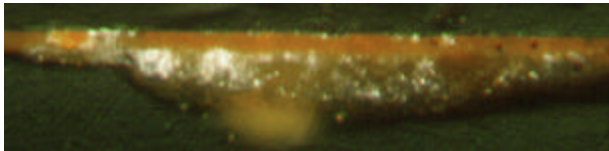
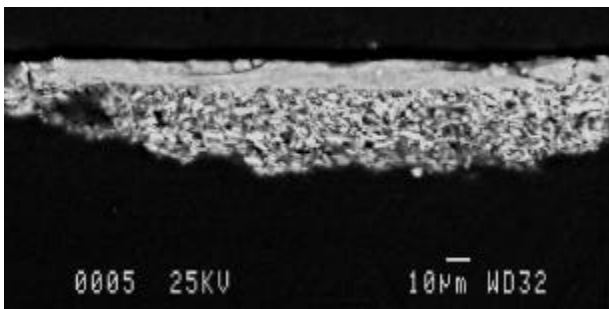
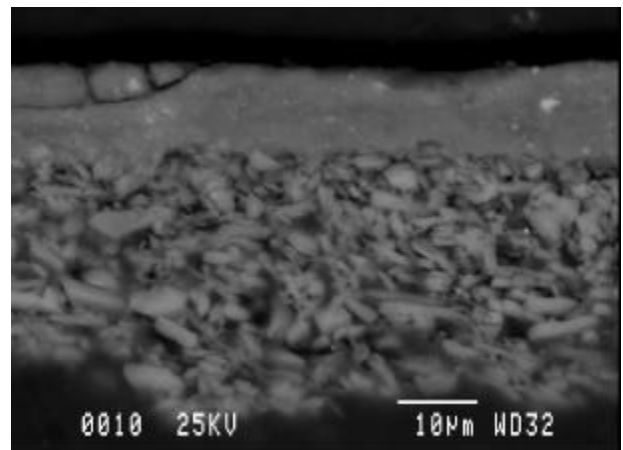


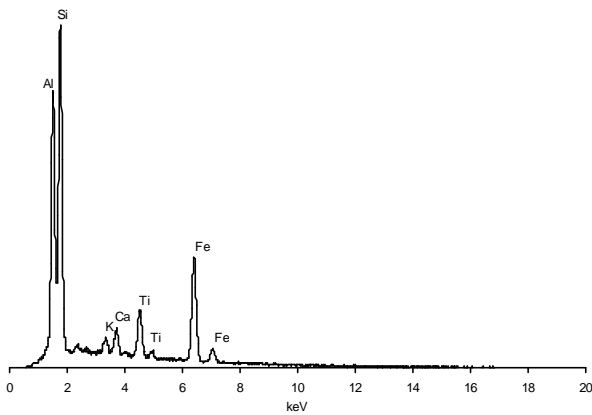
**MOSTRA HC1****Superfície.**

*S'observen fines línies negres (residuals) de productes de corrosió de la plata metàl·lica sobre la preparació cromàtica vermella, bol. (vegeu les mostres HC2, HC3)*

**Revers.**

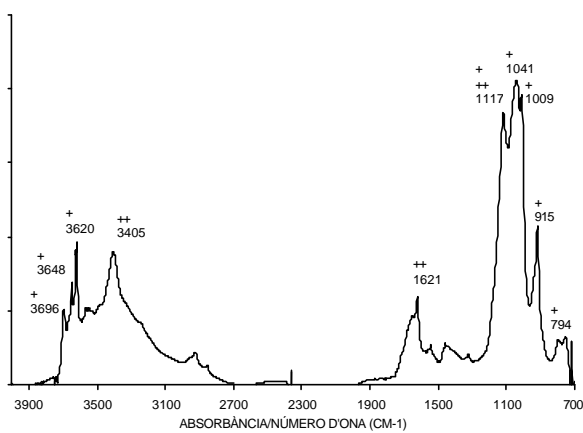
*Capa de preparació on s'observa la preparació cromàtica vermella en segon pla.*

**microscòpia òptica***Secció transversal.***microscòpia electrònica de rastreig**Imatge d'electrons secundaris. *Secció transversal.*Imatge d'electrons retrodispersats. *Secció transversal.*

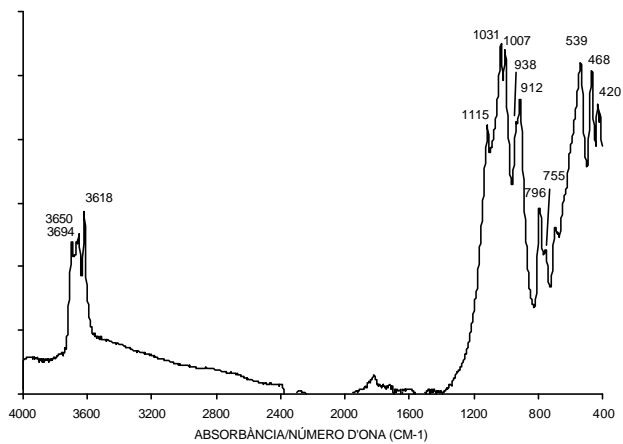


Espectre EDS (25 kV, 1n A). *Espectre de la capa 1 amb una composició característica de bol.*

**FTIR**



Espectre FTIR (Microespectroscòpia FTIR, 125 scans, resolució 4 cm<sup>-1</sup>). *Espectre de la capa de bol: indicat amb un asterisc \* argila, amb dos asteriscs \*\* guix.*



Espectre FTIR (portamostres cel·la de diamant, condensador de feix X<sup>4</sup>, 125 scans, resolució 4 cm<sup>-1</sup>). *Espectre de referència de caolinita mineral.*

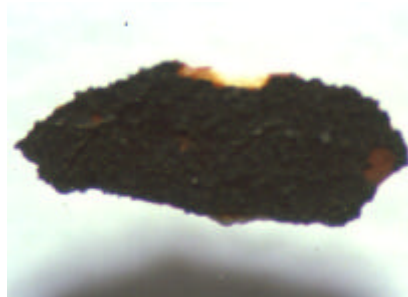
capes	gruix	color	composició elemental	fases inorgàniques associades
capa1	~10µm	vermell-terrós	Al, Si, K, Ca, Ti, Fe	argila, feldspats, -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
capa2		blanc	Ca, S	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O

fases	pigment terra: argila, feldspats i Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> hematites substrat de preparació: CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O guix
aglutinant	aglutinant preparació cromàtica: proteic aglutinant substrat de preparació: proteic

**observacions:**

La mostra està extreta d'un casc de soldat de la taula *l'àngel custodi és invocat per un rei* i en concret correspon a una zona on s'han perdut les capes cromàtiques més superficials (vegeu mostra HC2, HC3) de plata i veladures. Així, l'única capa de color que hi queda correspon a una preparació cromàtica de color vermell-terrós (bol) amb la composició característica dels pigments terra emprats per aquesta funció, on s'ha determinat argila, feldspats i òxid de ferro. En aquesta capa es determina poca proporció de medi aglutinant de naturalesa proteica igual que a la mostra HC2 i HC3, cosa que és habitual en preparacions cromàtiques d'aquestes característiques. Per sota d'aquesta capa hi ha una capa de preparació de CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O (guix).

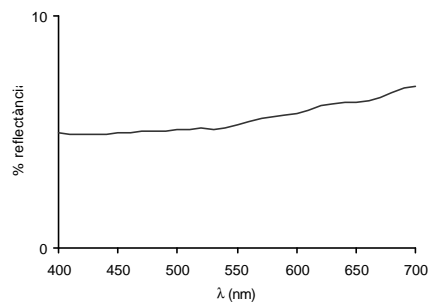
**MOSTRA HC2**



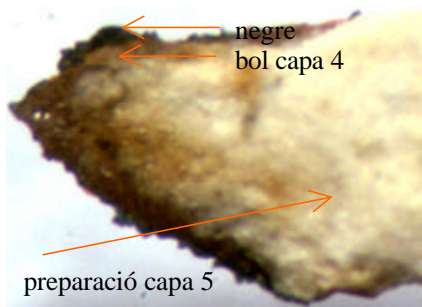
Superfície.  
S'observa la preparació cromàtica vermella (el bol) per sota de la capa negra.



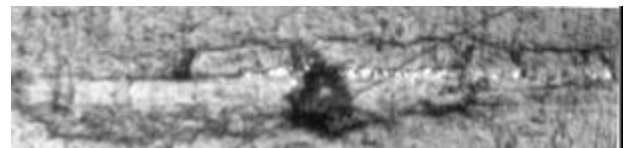
Revers.  
Preparació i s'observa, per les vores, el bol i la capa negra.



**microscòpia òptica**

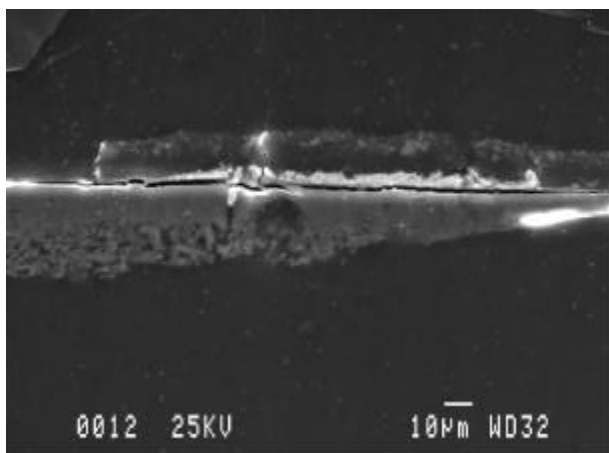


Descripció de l'estratigrafia.

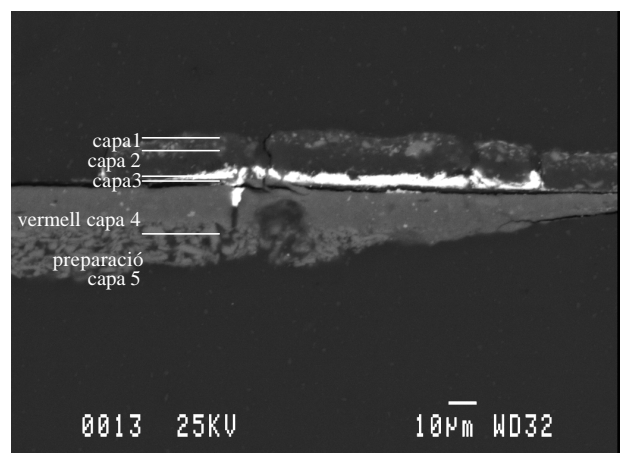


Imatge en camp clar. Secció transversal. S'observa l'elevada reflectància de la capa de Ag.

**microscòpia electrònica de rastreig**

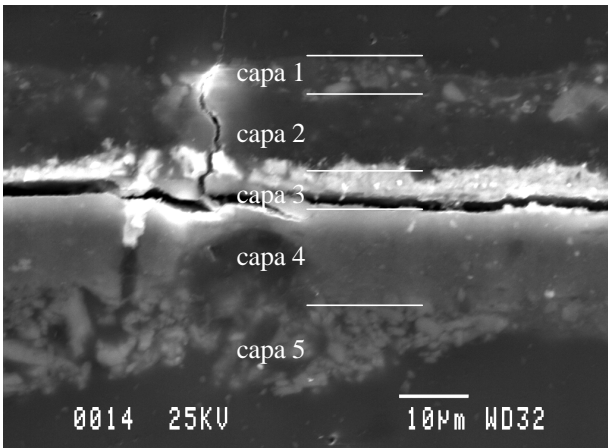


a) Imatge d'electrons secundaris. Secció transversal.

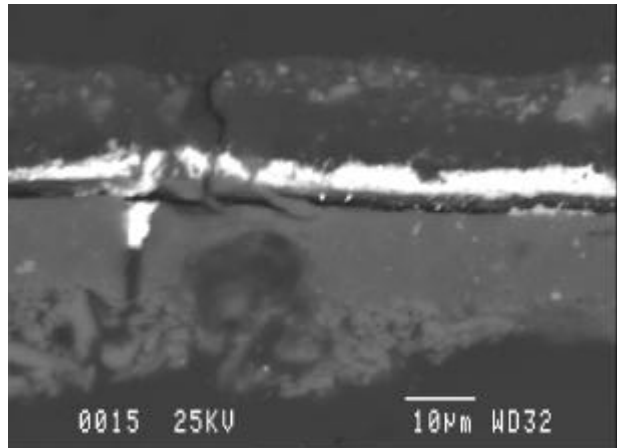


b) Imatge d'electrons retrodispersats

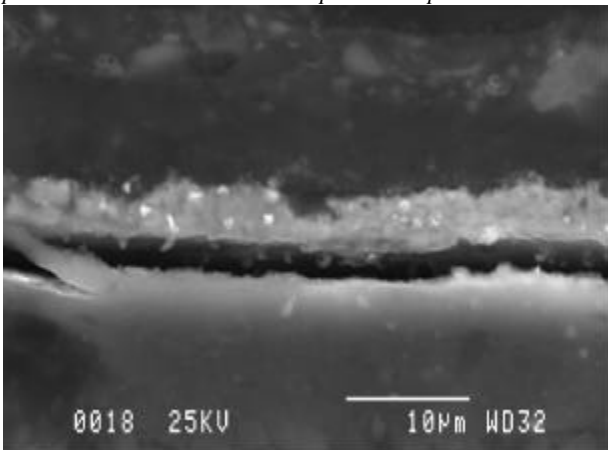
7. Resultats experimentals



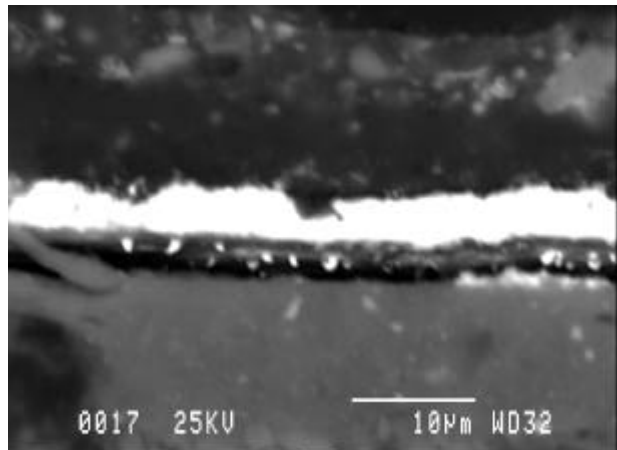
a) Imatge d'electrons secundaris. S'observa una primera capa, capa 1, amb una distribució discreta de partícules, una capa 2 de medi orgànic, capa 3 Ag (S), capa 4 pigment terra. La capa 5 és la preparació de guix. Per altra banda, s'observa una pèrdua d'adherència entre la capa 3 i la capa 4.



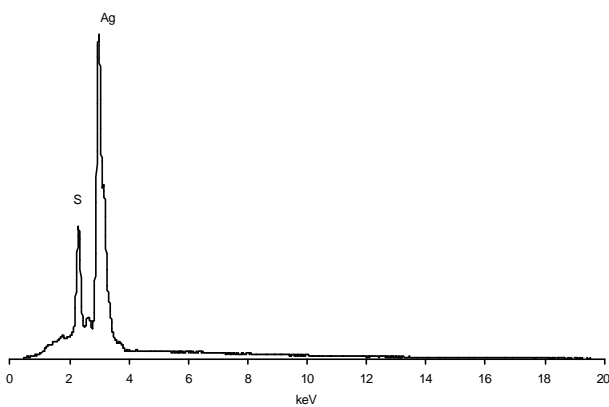
b) Imatge d'electrons retrodispersats. Les partícules de la capa 1 presenten una composició de pigment terra (de composició semblant a la capa 4).



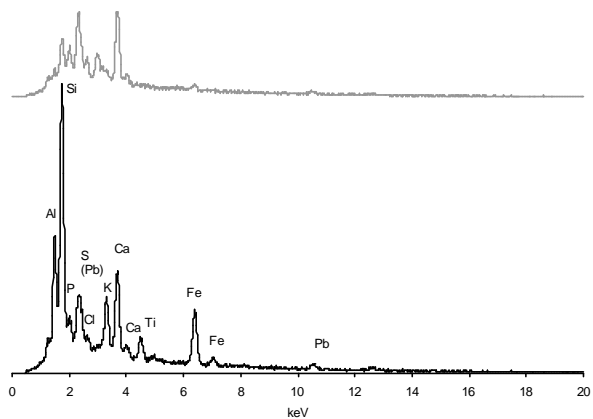
a) Imatge d'electrons retrodispersats. La làmina de Ag, parcialment alterada.



a) Imatge d'electrons retrodispersats. Associat a Ag es determina S.

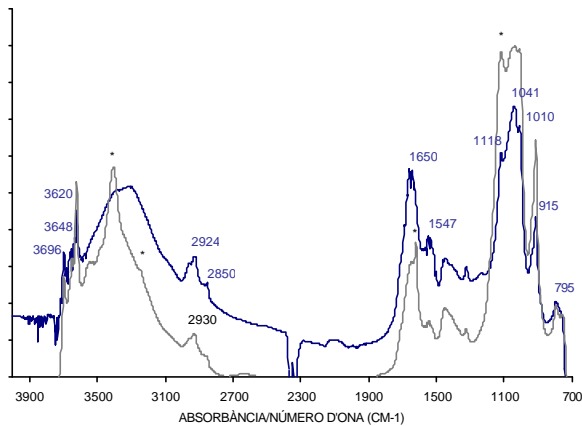


Espectre EDS (25kV, 1nA). Capa 3.



Espectre EDS (25kV, 1nA). En negra capa 1, en gris capa 2.

## FTIR



Espectre FTIR (microespectroscòpia FTIR, 125 scans, resolució  $4\text{cm}^{-1}$ ). En blau espectre de les capes 1 -4 (argila: bandes a  $3696, 3648, 3620, 1118, 1041, 1010, 915, 795\text{ cm}^{-1}$ , aglutinant: bandes a  $2924, 2850, 1650, 1547, 1462\text{ cm}^{-1}$ ). En gris capa 4 vermell-terrós (indicat amb \* guix). La banda a  $1322\text{ cm}^{-1}$  s'associa a oxalat de calci.

capes	gruix	color	composició elemental	fases inorgàniques associades
capa0	$<1\mu\text{m}$			$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ oxalat de calci
capa1	$\sim 5\mu\text{m}$		Al, Si, Ca, K, S, Fe, Ti , P, Cl	argila
capa2	$\sim 10\mu\text{m}$		(P, S, Cl, Ca)	
capa3	3-4.5 $\mu\text{m}$	negre	Ag, S, (Cl)	$\text{Ag}_2\text{S}$ , ( $\text{AgCl}$ ?) Ag
capa4	$\sim 130\mu\text{m}$	vermell-terrós	Al, Si, Ca, K, S, Fe, Ti , (P)	argila, feldspats, òxids de ferro $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ oxalat de calci
capa5		blanc	Ca, S	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

fases	capa negra (corrosió): $\text{Ag}_2\text{S}$ sulfur de plata capa metàl·lica Ag pigment terra: Al, Si, Ca, K, S, Fe, Ti argila, feldspats, òxids de ferro substrat de preparació: $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ guix
aglutinant	aglutinant preparació cromàtica: proteic aglutinant substrat de preparació: proteic

## observacions:

La mostra està extreta d'un casc de soldat de la taula *l'àngel custodi és invocat per un rei* i en concret correspon a una zona on es conserven, encara que alterades, les capes cromàtiques més superficials de plata i veladures. La capa 1 correspon a una veladura, presenta una composició semblant a la capa de preparació cromàtica (bol), però amb una major proporció d'aglutinant. La capa 2 correspon a la capa de protecció de la làmina de plata (probablement original) amb una composició semblant al medi de la capa 1. L'anàlisi per FTIR indica la presència d'un aglutinant proteic.

A la capa negra s'identifica  $\text{Ag}_2\text{S}$ , caracteritzat per difracció de raigs X. Tot sembla indicar que es tracta d'una làmina de plata parcialment alterada a sulfur de plata. De fet, amb l'observació per microscòpia òptica s'observa el reflex de la làmina metàl·lica.

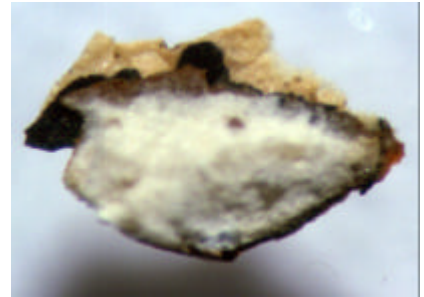
La preparació cromàtica de color vermell-terrós té la mateixa composició que l'analitzada a la mostra HC1; argila, feldspats i òxids de ferro.

Al substrat de preparació s'hi determina guix.

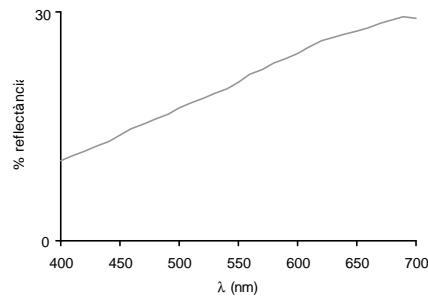
**MOSTRA HC3**



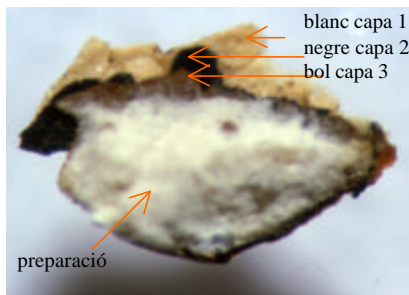
**Superfície.**  
S'observa la capa blanca, la capa negra, el bol i la preparació.



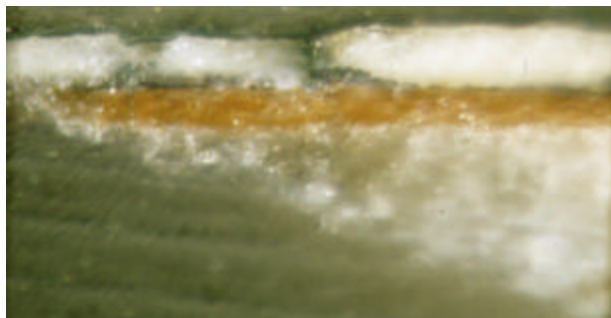
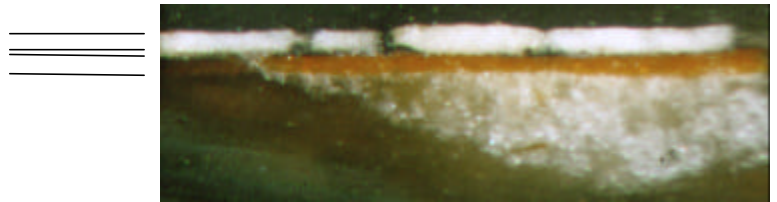
**Revers.**  
Preparació i s'observa, per les vores, el bol, la capa negra, i la capa blanca.



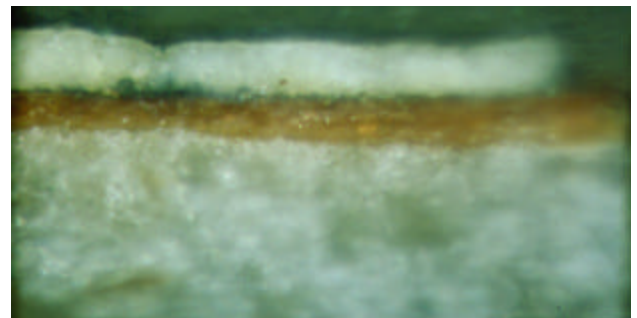
**microscòpia òptica**



Descripció de l'estratigrafia.

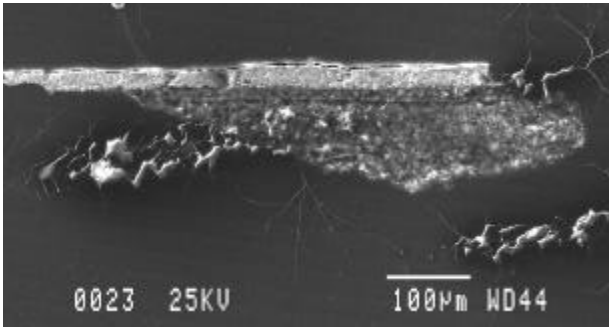


Detall de la secció transversal.

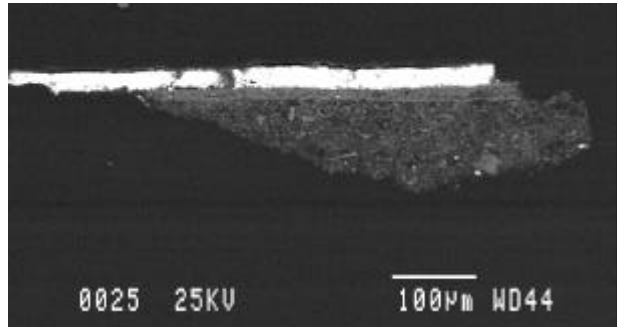


Detall de la secció transversal.

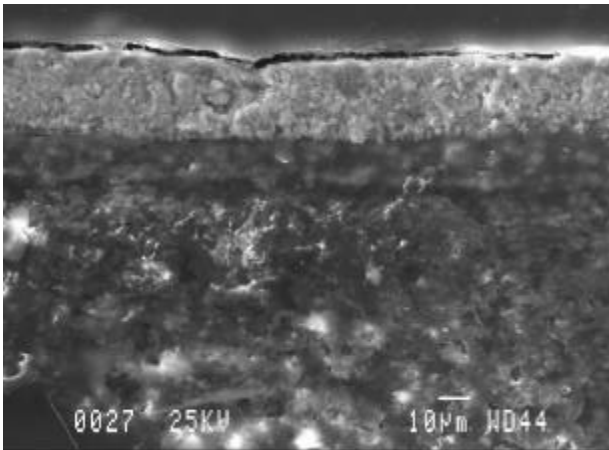
**microscòpia electrònica de rastreig**



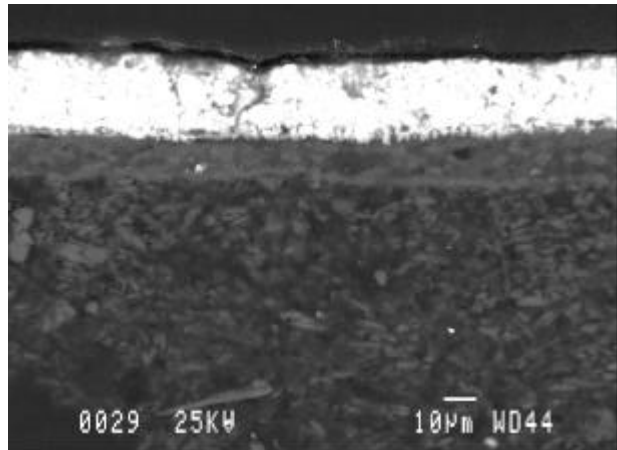
a) Imatge d'electrons secundaris. *Secció transversal.*



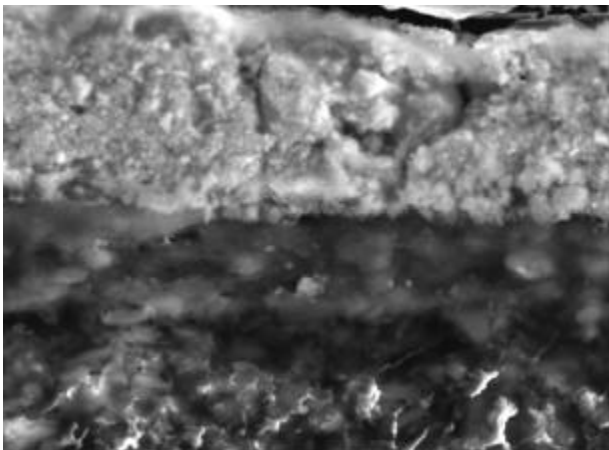
b) Imatge d'electrons retrodispersats.



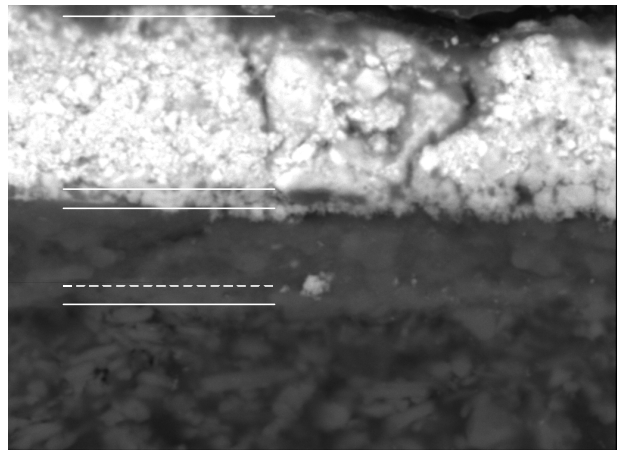
a) Imatge d'electrons secundaris. *Detall de la secció transversal.*



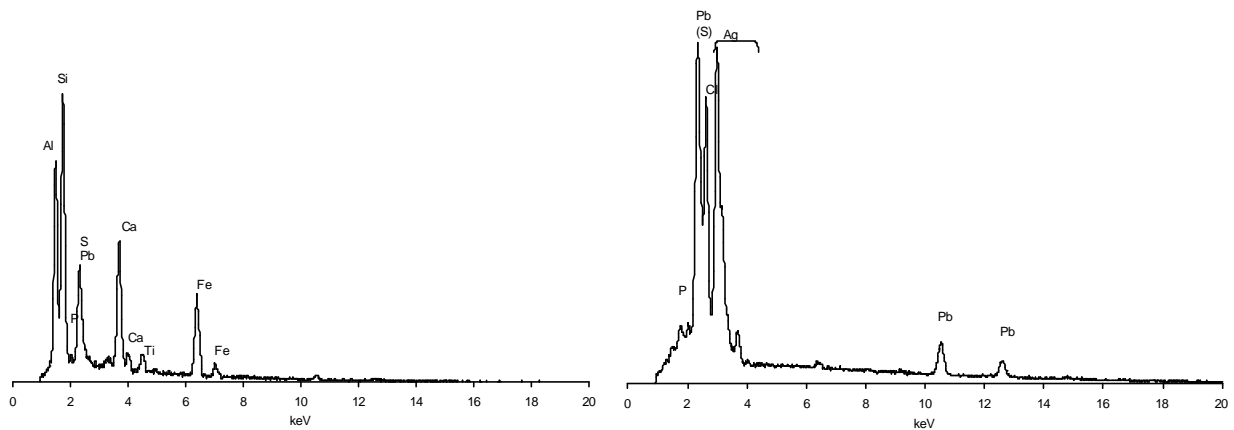
b) Imatge d'electrons retrodispersats.



a) Imatge d'electrons secundaris. *S'observen les capes cromàtiques.*



b) Imatge d'electrons retrodispersats. *Per sota d'una capa d'unes 25 μm (de composició cerussita/hidrocerussita) hi ha una capa en què s'han determinat Ag, S? i Cl. Entre aquesta capa i la preparació hi ha una preparació cromàtica (bol).*



Espectre EDS (25kV, 1nA). Capa 3 de bol amb composició argila, feldspats i òxids de ferro i guix.

Espectre EDS (25kV, 1nA). Capa 2 /1.

capes	gruix	color	composició elemental	fases inorgàniques associades
capa0	<1µm		Ca, S	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O
capa1	~20 µm	blanc	Pb (P, Ca)	PbCO <sub>3</sub> /2PbCO <sub>3</sub> ·Pb(OH) <sub>2</sub>
capa2	~5µm	negre	Ag (Cl) (S?)	Ag parcialment alterada a AgS? AgCl?
capa3	~10 µm	vermell- terrós	Al, Si, Ca, S, Fe, Ti , (P)	argila CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O
	~2 µm	vermell- terrós	Al, Si, Ca, S, Fe, Ti , (P)	argila CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O
capa4		blanc	Ca, S	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O

fases	pigment blanc: PbCO <sub>3</sub> /2PbCO <sub>3</sub> ·Pb(OH) <sub>2</sub> cerussita/hidrocerussita làmina metàl·lica: Ag, AgS?, AgCl? pigment terra: Al, Si, Ca, S, Fe, Ti (argila, feldspats i òxids de ferro)
aglutinant	capes cromàtiques: proteic substrat de preparació: proteic

### observacions:

La mostra està extreta d'un casc de soldat de la taula *l'àngel custodi és invocat per un rei*, en un punt on hi ha una pinzellada simulant un reflex del metall. Així, es troba que la primera capa cromàtica correspon a una capa de blanc de plom . A la segona capa s'hi determina Ag i una proporció variable de Cl (a la mostra HC2 també apareix Cl però en menor relació). En aquesta mostra es fa difícil discernir l'existència de sulfurs de plata, donat que les línies M del Pb interfereixen amb la línia K $\alpha$  del S. El que sí que s'observa és una capa uniforme de gruix però poc continua, bastant disgregada i molt enfosquida (negre) que posa de manifest la corrosió del metall original. Per sota d'aquesta capa s'hi diferencien dues capes de bol, ambdues amb la mateixa composició. Les capa cromàtiques estan aglutinades amb un medi proteic, més aviat escàs. En aquestes capes també s'hi ha determinat P que es relaciona amb l'aglutinant. El fet de determinar Cl a la capa on es determina plata i en àrees properes a aquesta és indicatiu de l'ús d'un possible adhesiu per adherir la fulla de plata i de AgCl com a producte de corrosió.

El substrat de preparació de guix està aglutinat amb una petita proporció de medi proteic.



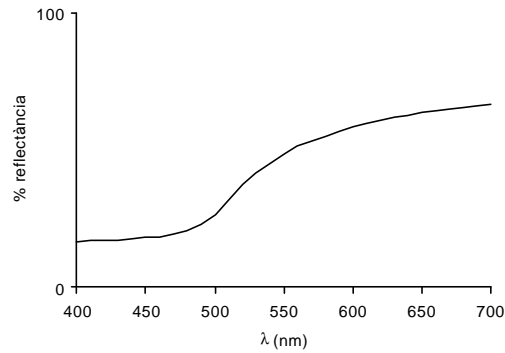
**MOSTRA HC4**



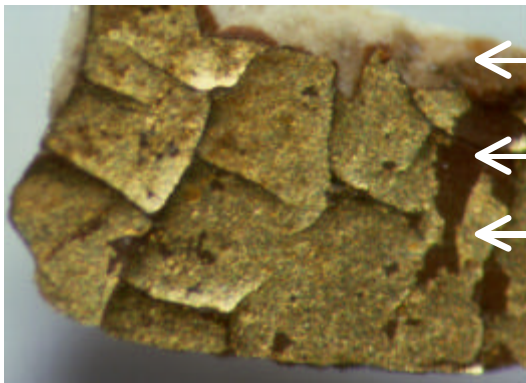
Superfície.



Revers.



**microscòpia òptica**



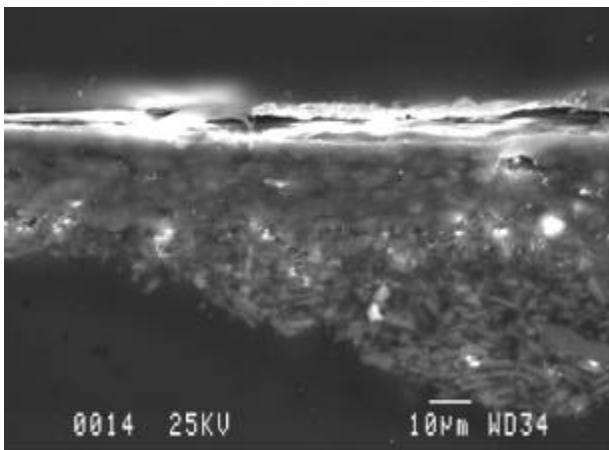
← capa 3 preparació

← capa 2 vermell-terros

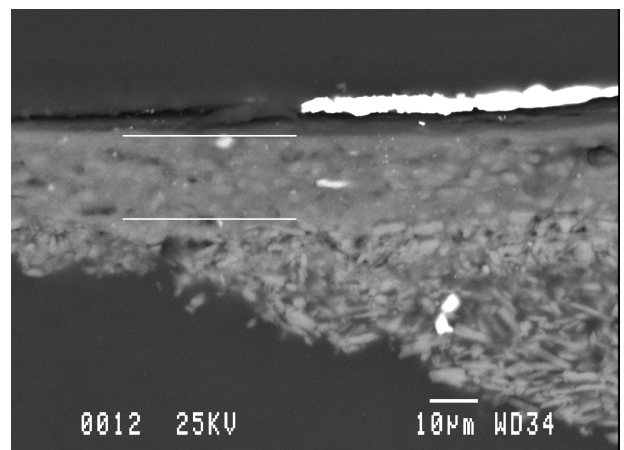
← capa 1 daurat

Descripció de l'estratigrafia.

**microscòpia electrònica de rastreig**

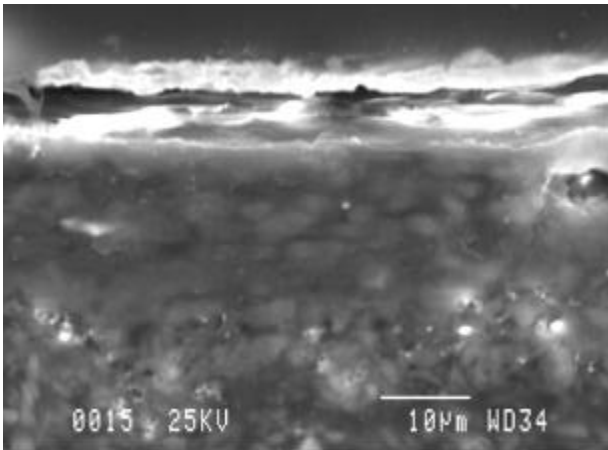


a) Imatge d'electrons secundaris. Secció transversal

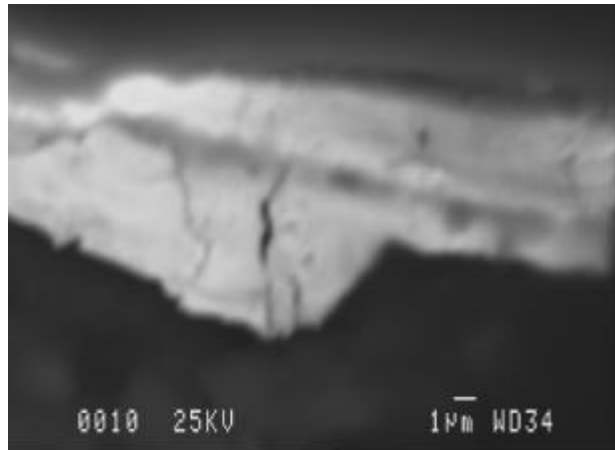


b) Imatge d'electrons retrodispersats.

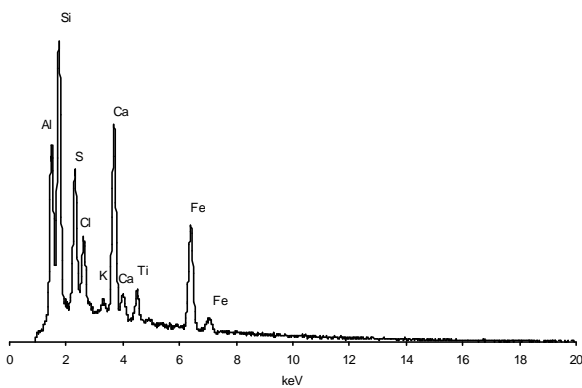
## 7. Resultats experimentals



Imatge d'electrons secundaris. *Detall de les capes cromàtiques.*

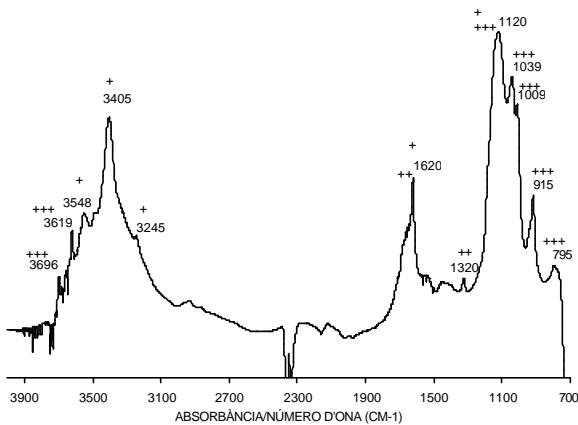


Imatge d'electrons retrodispersats. *Detall de la làmina d'or.*



Espectre EDS de la capa de preparació cromàtica, capa 2.

### FTIR



Espectre FTIR (Microespectroscòpia FTIR) de la capa de preparació cromàtica, capa 2. Amb un asterisc: bandes característiques de guix; amb dos asteriscs: oxalat de calci; amb tres asterisc. argila.

capes	gruix	color	composició elemental	fases inorgàniques associades
capa0	<1µm		(Ca, S)	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O
capa1	~2.5µm	daurat	Au (Ag↓↓)	Au (Ag)
capa2	15µm	vermell terrós	Si, Ca, Al, S, Fe, Cl, Ti, K	argila, feldspats i òxids de ferro CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O oxalat de calci
capa3		blanc	Ca, S	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O

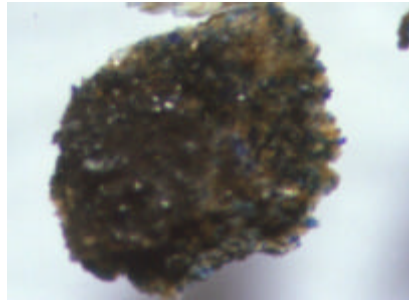
fases	metall: aliatge Au(Ag↓↓) pigment terra: Si, Ca, Al, S, Fe, Cl, Ti, K argila, feldspats i òxids de ferro substrat de preparació: CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O guix
aglutinant	aglutinant preparació cromàtica: proteic aglutinant substrat de preparació: no determinat

**observacions:**

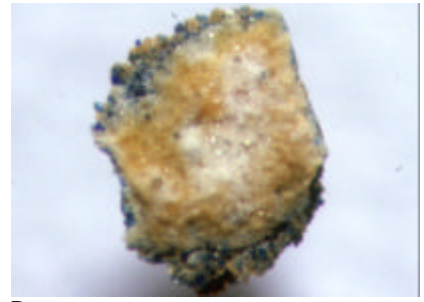
La mostra està extreta d'unes restes de daurat que queden del fons de la part alta de la taula *l'àngel custodi és invocat per un rei*.

Es determina or texturat; per difracció de raigs X es troba una inversió de pics de l'or (J-4-0784). La capa de preparació cromàtica, vermella, presenta la composició característica del bol, argila, feldspats i òxids de ferro. L'aglutinant hi és en baixa proporció. La capa de preparació és de guix.

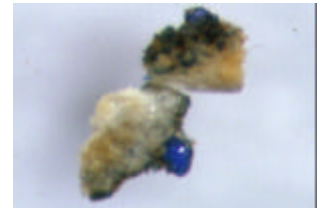
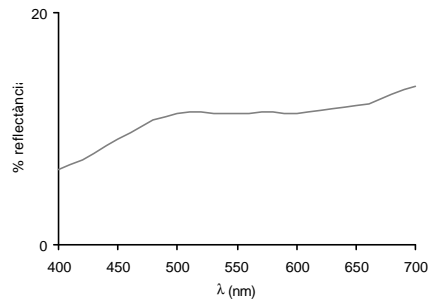
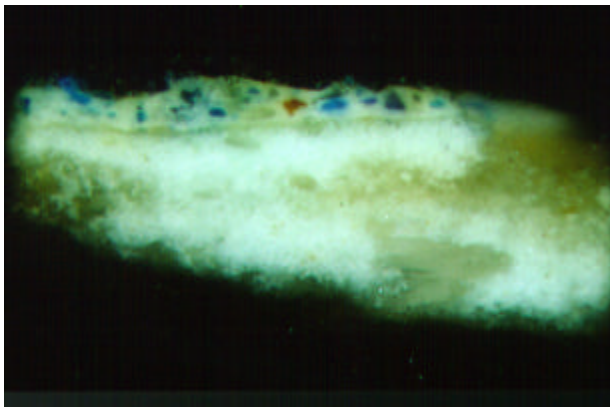
Amb la tècnica de microespectroscòpia FTIR s'han analitzat dos fragments diferents de les capes cromàtiques; s'ha escollit un fragment que comprenia la capa daurada i la de preparació cromàtica, i un segon fragment amb només la capa de preparació cromàtica. Els espectres han resultat molt semblants (l'or es transparent per l'IR), fins i tot les intensitats de les bandes d'absorció de l'oxalat de calci (1320 cm<sup>-1</sup>), de manera que aquest compost es troba localitzat a la capa de preparació cromàtica.

**MOSTRA HC5**

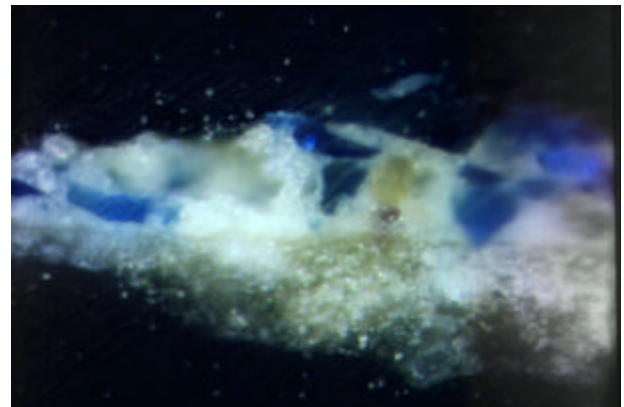
Superfície.



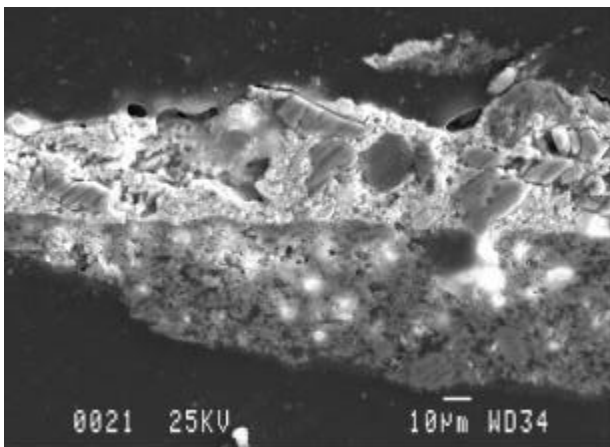
Revers.

**microscòpia òptica**

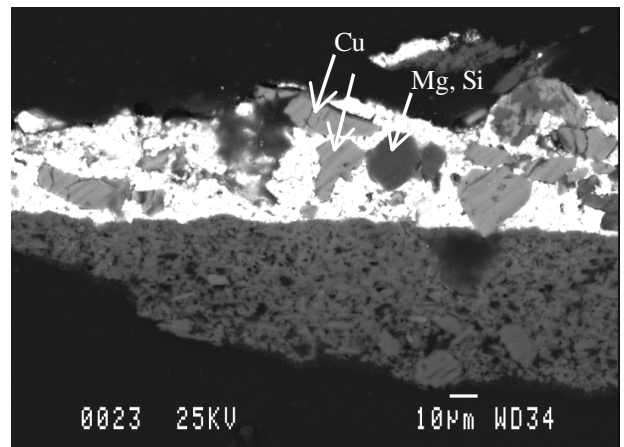
Detall de la secció transversal. A la capa cromàtica s'observa heterogeneïtat de partícules en una matriu blanca.



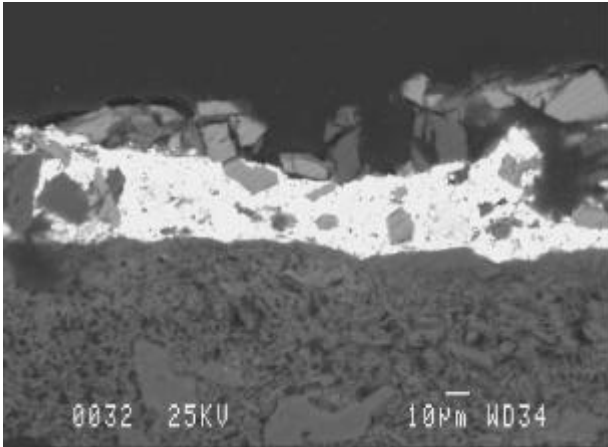
Detall de la secció transversal.

**microscòpia electrònica de rastreig**

a) Imatge d'electrons secundaris. Secció transversal.

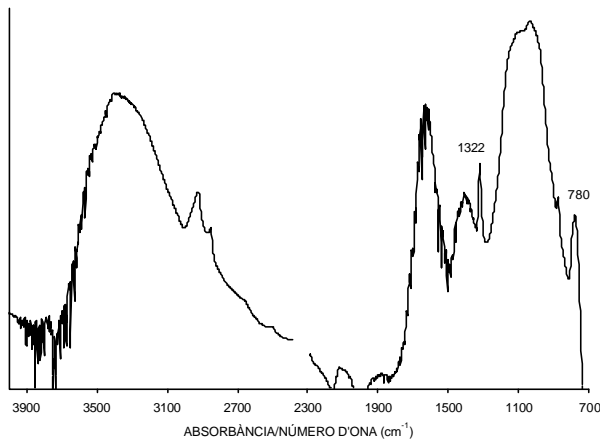


b) Imatge d'electrons retrodispersats.



Secció transversal .Imatge d'electrons retrodispersats. Capa cromàtica parcialment perduda, preparació cromàtica i substrat de preparació.

**FTIR**



Espectre FTIR (Microespectroscòpia FTIR) de la capa superficial, capa 0, s'hi determina oxalat de calci (1322,780cm<sup>-1</sup>) La banda a 876 i ~1430 cm<sup>-1</sup> probablement es poden associar a CaCO<sub>3</sub>, calcita i la banda entre 1000-1100 cm<sup>-1</sup> a Si-O.

capes	guix	color	composició elemental	fases inorgàniques associades
capa0				oxalat de calci CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O CaCO <sub>3</sub>
capa1	n.d.	blau	Cu (Ca, Mg, Si)	2CuCO <sub>3</sub> ·Cu(OH) <sub>2</sub>
capa2	30-40µm	blau	Cu Pb (Mg, Si) (Al, Si, K)	2CuCO <sub>3</sub> ·Cu(OH) <sub>2</sub> PbCO <sub>3</sub> /2PbCO <sub>3</sub> ·Pb(OH) <sub>2</sub>
capa3		blanc	Ca, S	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O

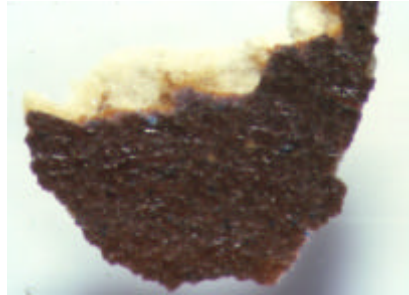
fases	pigment blanc: PbCO <sub>3</sub> /2PbCO <sub>3</sub> ·Pb(OH) <sub>2</sub> cerussita/hidrocerussita pigment blau: 2CuCO <sub>3</sub> ·Cu(OH) <sub>2</sub> atzurita substrat de preparació: CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O guix
aglutinant	no determinat

**observacions:**

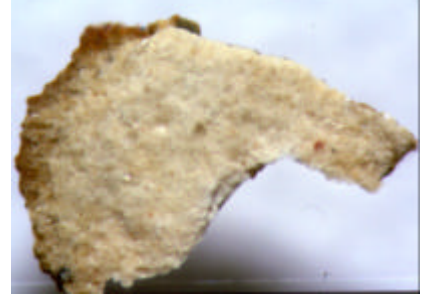
Mostra extreta del mantell blau de la Verge de la taula *una pietat al peu de la creu*.

Aquesta mostra es presenta poc cohesionada. Hi ha una capa superficial, capa 0, de color terrós on s'ha determinat oxalat de calci, guix i calcita, amb relacions variables i una substància orgànica no identificada (pot tractar-se d'un vernís envellit). S'hi han determinat dues capes cromàtiques, la més superficial, parcialment perduda, conté atzurita i algunes impureses (Mg, Si, Ca). La capa inferior, la preparació cromàtica, és constituïda d'una matriu de blanc de plom amb partícules d'atzurita. En aquesta capa també s'hi determinen impureses de Mg, Si.

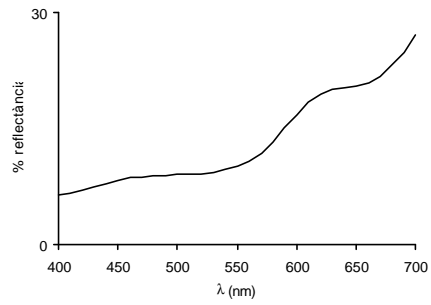
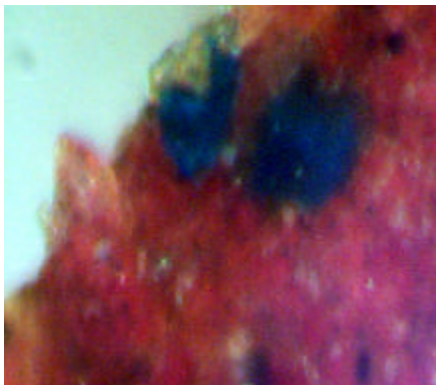
El revers s'observa una preparació molt engroguïda, probablement de l'aplicació d'un consolidant (no determinat), actualment envellit. En aquesta capa s'hi ha determinat guix.

**MOSTRA HC6**

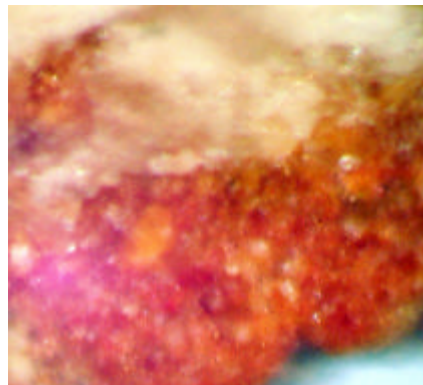
Superfície.



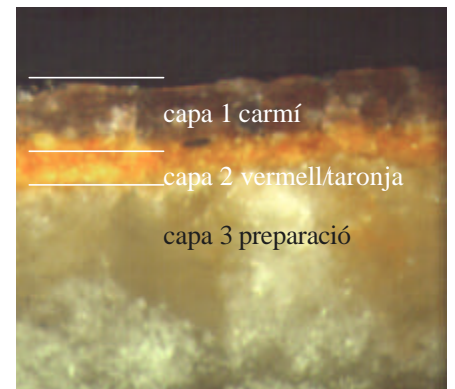
Revers.

**microscòpia òptica**

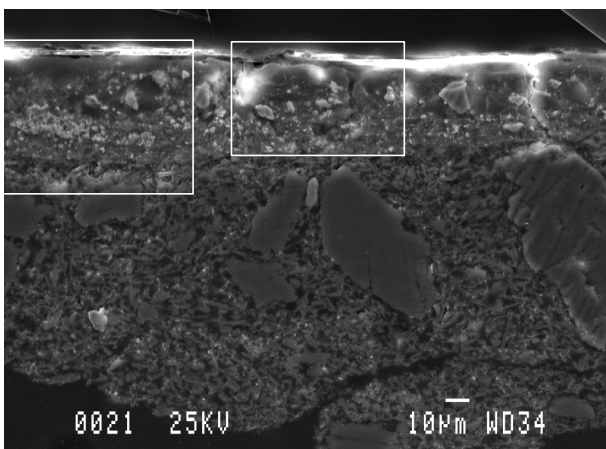
Cara superficial.



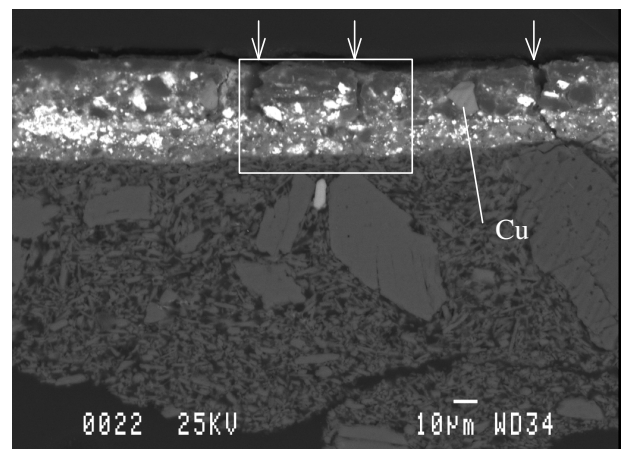
Revers.



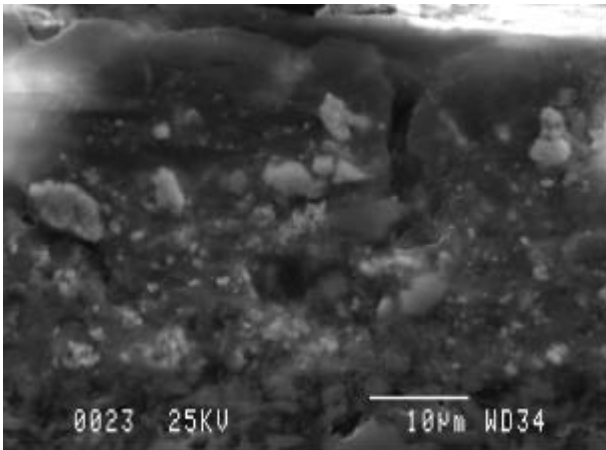
Descripció de l'estratigrafia.

**microscòpia electrònica de rastreig**

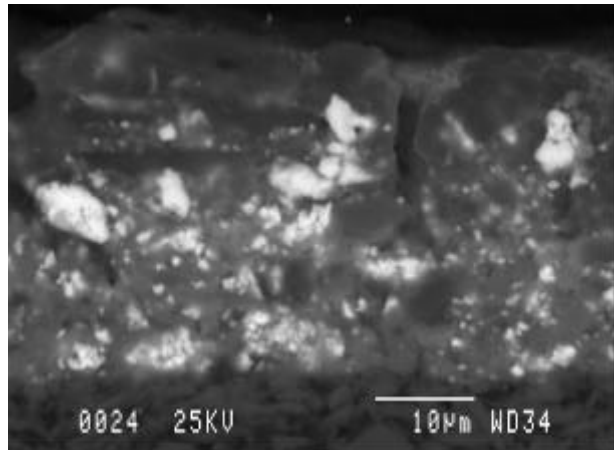
a) Imatge d'electrons secundaris. Secció transversal.



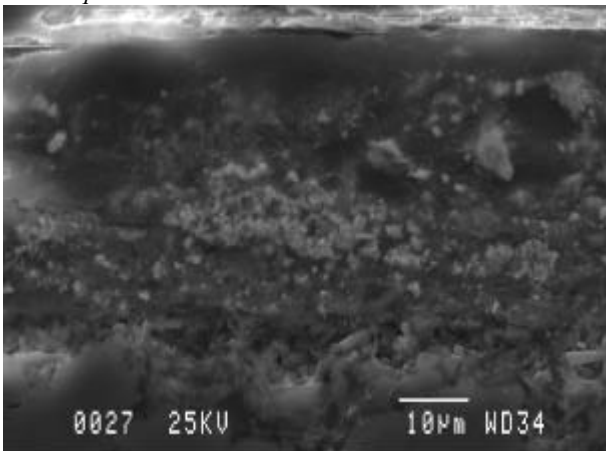
b) Imatge d'electrons retrodispersats.



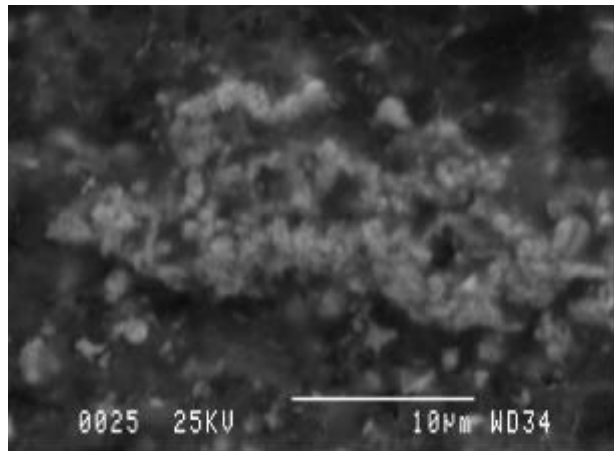
a) Imatge d'electrons secundaris. *Detall de les capes cromàtiques.*



b) Imatge d'electrons retrodispersats.

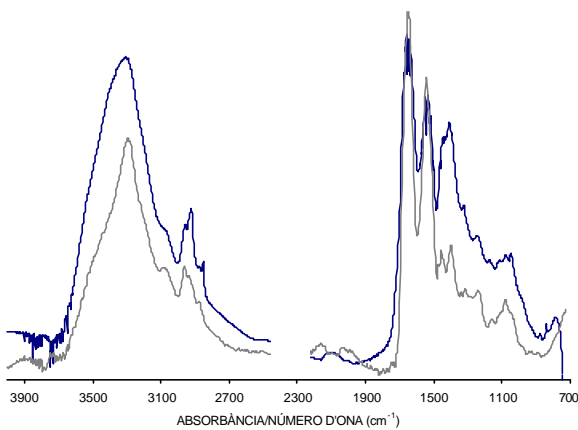


Imatge d'electrons secundaris. *Detall de les capes cromàtiques.*



Imatge d'electrons secundaris. *Partícula de Pb i Sn.*

## FTIR



Espectre FTIR. *En blau espectre de la capa 1 (microspectroscòpia FTIR, 125 scans, resolució  $4\text{ cm}^{-1}$ ) es determina un petit percentatge de carbonat de plom/carbonat bàsic de plom i majoritàriament aglutinant proteic. En gris espectre de referència de clara d'ou (portamostres cel·la de diamant, condensador de feix  $X^4$ , resolució  $8\text{ cm}^{-1}$ ).*



capes	guix	color	composició elemental	fases inorgàniques associades
capa0	<1 µm		Ca, S	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O oxalat de calci
capa1	~25 µm	carbí	Pb (Ca, S ?, P, Cl, Al↓)	PbCO <sub>3</sub> /2PbCO <sub>3</sub> ·Pb(OH) <sub>2</sub>
capa2	~20 µm	taronja	Pb Pb, Sn Fe Al, Si, Ca, K?	PbCO <sub>3</sub> /2PbCO <sub>3</sub> ·Pb(OH) <sub>2</sub> 2PbO·SnO <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (?)
capa3		blanc	Ca, S	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O

fases	pigment carbí: pigment laca (elements associats Ca, Al) pigment negre: negre de C (?) pigment blanc: PbCO <sub>3</sub> /2PbCO <sub>3</sub> ·Pb(OH) <sub>2</sub> cerussita/hidrocerussita pigment groc: 2PbO·SnO <sub>2</sub> pigment vermell: Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> hematites (elements associats Al, Si, Ca) substrat de preparació: CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O guix
aglutinant	aglutinant capes cromàtiques: proteic (clara d'ou ?) proteic (rovell d'ou) aglutinant capes de preparació: proteic

#### observacions:

La mostra està extreta de la taula *l'àngel i un núvol guien el poble hebreu cap al Sinaí després de passar el mar Roig*, i correspon a una zona on es simula una ombra fosca a la tela carbí-lila del vestit d'un dels personatges.

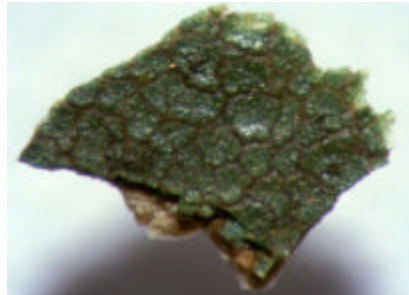
En superfície es determina guix i oxalat de calci (bandes a IR 1322, 782 cm<sup>-1</sup>; weddelita CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O per difracció de raigs X).

Hi ha un primera capa cromàtica, que fa la funció de veladura, obtinguda per una mescla d'un pigment laca (elements com el Ca i l'Al poden estar-hi directament relacionats), un pigment negre (negre de carbó?), pigment blau d'atzurita i pigment blanc de plom (cerussita/hidrocerussita) amb un alt percentatge d'aglutinant/s de naturalesa proteica, i així s'obté un efecte important de transparència. La substància proteica que es determina a les partícules vermelles (pigment laca) presenta un espectre d'infraroig que permet relacionar-lo amb la clara d'ou, tot i que per corroborar-ho caldrien anàlisis més específiques, de composició d'aminoàcids. A les àrees que envolten les partícules vermelles s'hi ha determinat un petit percentatge de P que pot estar relacionat amb rovell d'ou, medi associat al pigment blanc de plom. El pigment negre, observat amb microscòpia òptica, no s'ha caracteritzat per cap de les tècniques emprades, però el fet que no ha difractat, que no presenta bandes significatives a l'infraroig i tampoc elements químics de nombre atòmic superior a 11 suggereix que pot tractar-se d'aquest pigment.

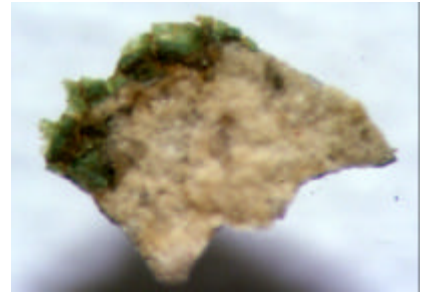
Una segona capa cromàtica formada per pigment groc de plom i estany (tipus I), blanc de plom (cerussita/hidrocerussita) i pigment vermell, pigment terra, ric amb òxid de ferro III (hematites), ofereix un color vermell taronja. En aquesta capa l'aglutinant, proteic, hi és en menor proporció.

Al substrat de preparació es determina guix amb un medi orgànic en molt baixa proporció de naturalesa proteica.

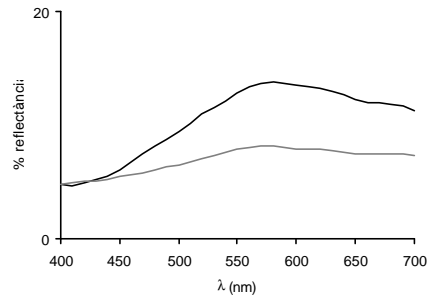
**MOSTRA HC8**



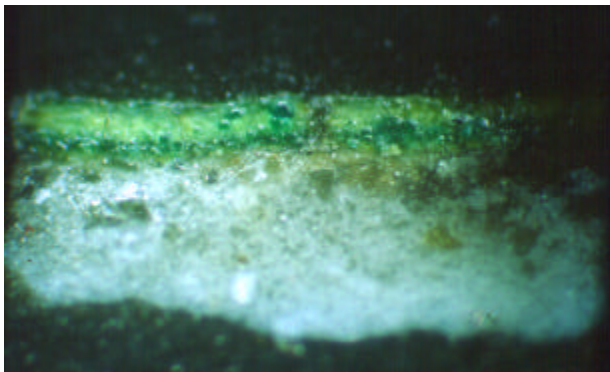
Superfície.



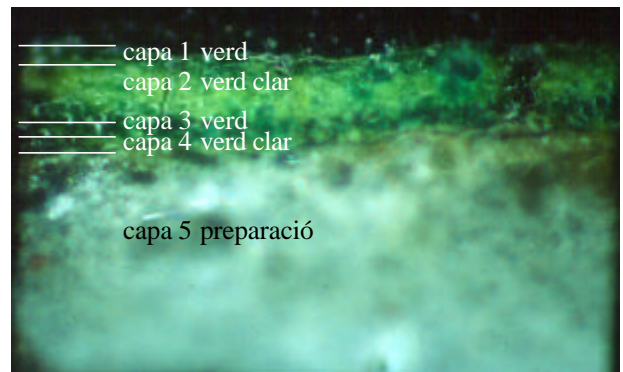
Revers.



**microscòpia òptica**

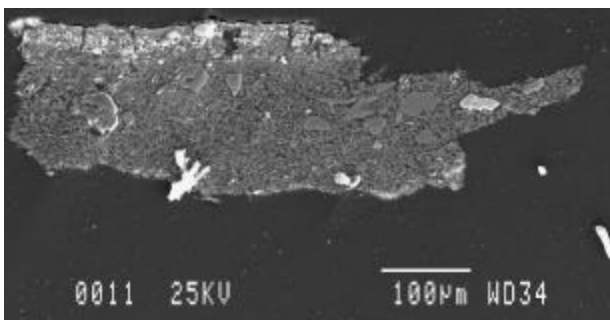


*Secció transversal.*

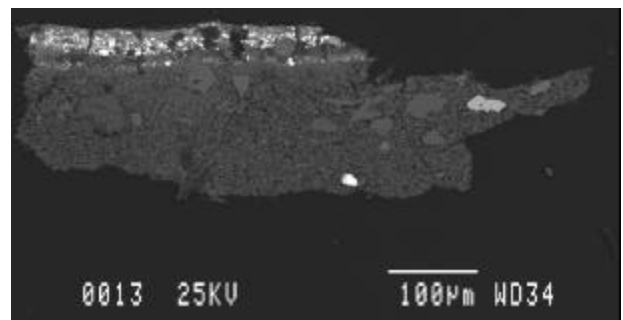


Descripció de l'estratigrafia.

**microscòpia electrònica de rastreig**

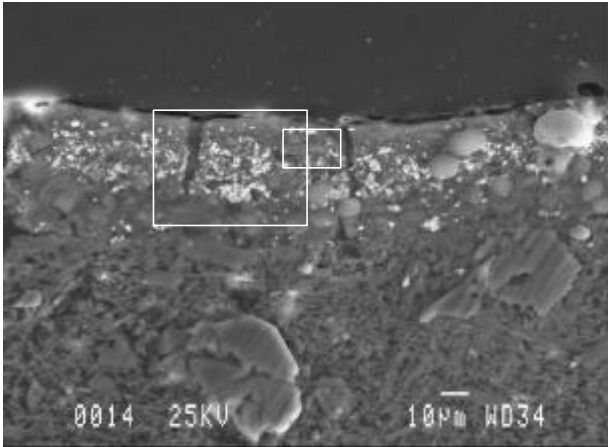


a) Imatge d'electrons secundaris. *Secció transversal*

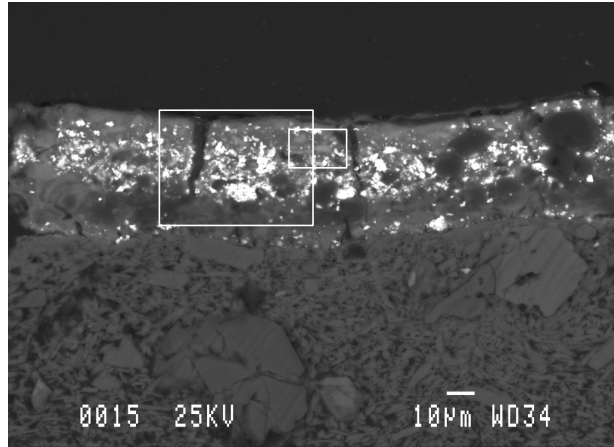


b) Imatge d'electrons retrodispersats.

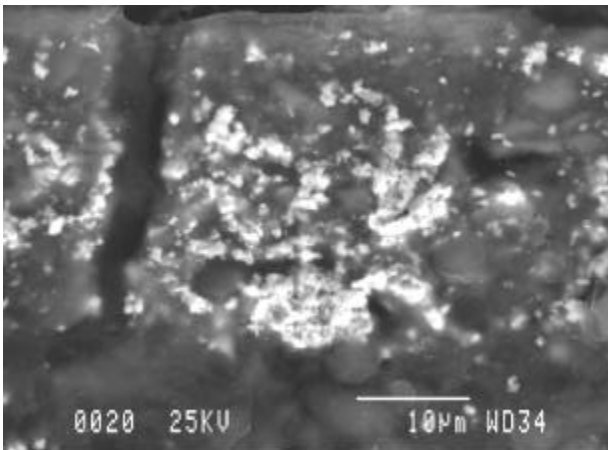
## 7. Resultats experimentals



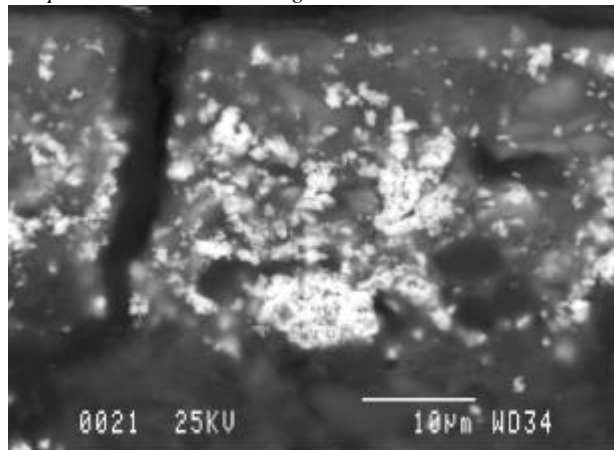
a) Imatge d'electrons secundaris. *Detall de la secció transversal.*



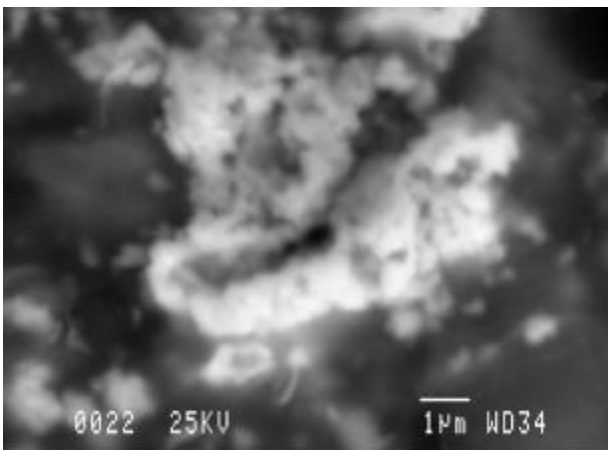
b) Imatge d'electrons retrodispersats *Les diferents capes cromàtiques presenten diferent contrast; a la capa 1 es determina una composició de Cu (Cl) i Pb, la capa 2 amb major proporció Pb ara associat a Sn, la capa 3 presenta una composició semblant a la capa 1 i la capa 4 semblant a la capa 2. La capa 5, corresponent a la preparació, presenta una composició Ca i S associat a guix.*



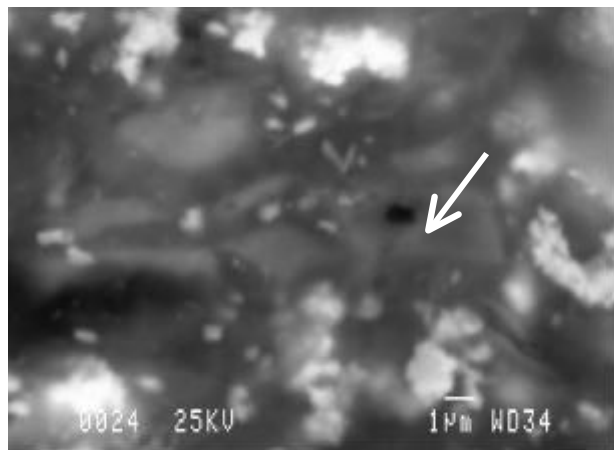
a) Imatge d'electrons secundaris. *Secció transversal. Detall de les capes cromàtiques.*



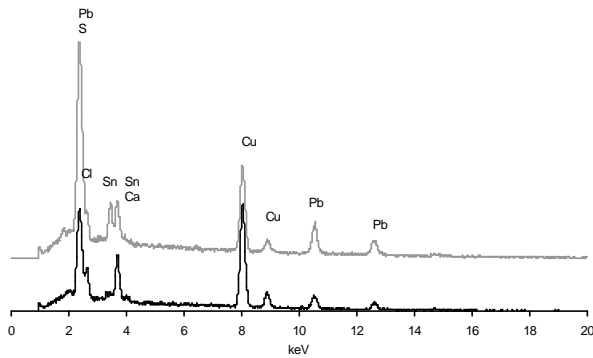
b) Imatge d'electrons retrodispersats.



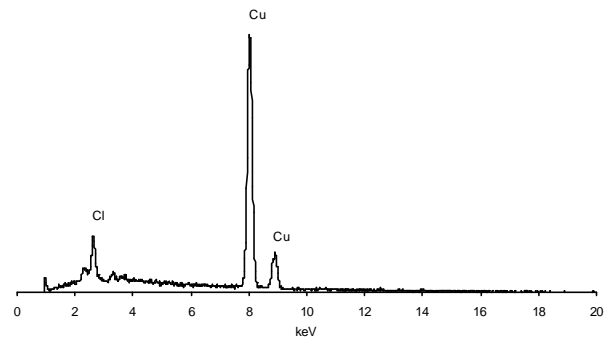
Imatge d'electrons secundaris. *Partícula de composició Pb i Sn associat a  $2PbO \cdot SnO_2$ .*



Imatge d'electrons secundaris. *Detall capa cromàtica, capa 2, partícula de composició Cu i Cl associat a  $Cu_2Cl(OH)_3$ .*

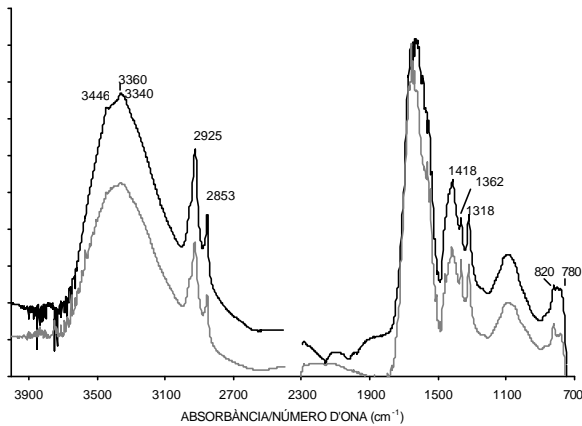


Espectre EDS (10000X, 25kV, 1nA). En negre, espectre obtingut de la capa 1, en gris espectre de la capa 2.



Espectre EDS (25kV, 1nA). Partícula associada a clorurs bàsics de coure, amb la difracció de RX s'ha determinat a la mostra atacamita ( $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ ).

## FTIR



Espectre FTIR. Espectres de partícules de color verd (microespectroscòpia FTIR, 125 scans, resolució  $4\text{ cm}^{-1}$ ), les bandes a 3448,  $\sim 3360$ ,  $3340\text{ cm}^{-1}$  es relacionen a  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_2$ , les de 820, 1418 (parcialment sobreposa amb bandes d'acetats) a malaquita, les de  $1560\text{-}1610\text{ cm}^{-1}$  a acetats. També es determina oxalat de calci monohidratat ( $780, 1318\text{ cm}^{-1}$ ).

capes	gruix	color	composició elemental	fases inorgàniques associades
capa0	$<1\mu\text{m}$		Ca, S	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
capa1	$<10\mu\text{m}$	verd	Cu (Cl) Cu Pb (Ca)	$\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ acetats de coure $2\text{PbO} \cdot \text{SnO}_2?$ $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
capa2	$\sim 20\mu\text{m}$	verd clar	Cu (Cl) Cu Pb, Sn (Ca), (P)	$\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ $2\text{PbO} \cdot \text{SnO}_2$ $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
capa3	$\sim 5\mu\text{m}$	verd	Cu (Cl) Cu (Ca)	$\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
capa 4	$\sim 3\mu\text{m}$	verd clar	Cu (Cl) Cu Pb, Sn (Ca)	$\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ $2\text{PbO} \cdot \text{SnO}_2$ $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
capa 5		blanc	Ca, S	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ oxalat de calci

fases	pigment verd: $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ atacamita, $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ malaquita, acetats i altres fases no identificades pigment groc: $2\text{PbO} \cdot \text{SnO}_2$ substrat de preparació: $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ guix
aglutinant	aglutinant de les capes cromàtiques: rovell d'ou/ oli assecant (?) aglutinant de la capa de preparació: proteic

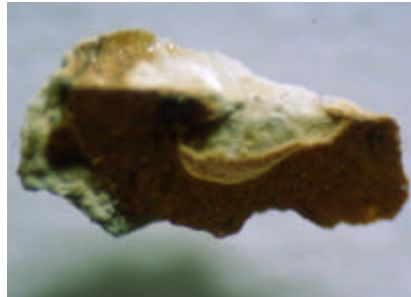
**observacions:**

La mostra està extreta de la vestimenta verda d'un personatge de la taula *l'àngel i un núvol guien el poble hebreu cap al Sinai després de passar el mar Roig*.

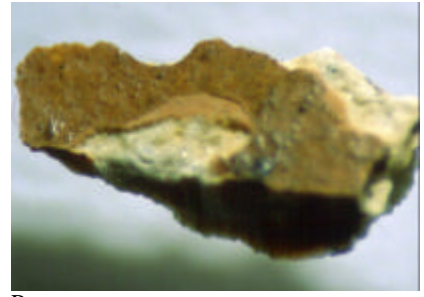
Per FTIR es determina oxalat de calci monohidratat a les capes cromàtiques verdes, però en major proporció a la capa més superficial, i en aquelles zones que presenten un color terrós.

Les capes cromàtiques corresponen a una superposició de capes de tonalitats verdes amb més o menys proporció de pigment groc per tal d'aconseguir els efectes de clars i foscos de les ombres de la tela. El pigment verd es determina com una mescla de fases de compostos de coure; per EDS s'han identificat partícules de Cu i partícules Cu i Cl, per difracció de raigs X atacamita i malaquita i per FTIR també acetats. El pigment groc de plom i estany és del tipus I. Les capes cromàtiques presenten clivelles amb distàncies entre elles que oscil·len els 100 i 50  $\mu\text{m}$  aproximadament. La identificació del medi aglutinant a partir dels espectres d'infraroig es presenta complexa per causa de la sobreposició de bandes dels diferents compostos. En alguns espectres les posicions de les bandes C-H a 2925, 2853  $\text{cm}^{-1}$  són una mica més elevades del que caldria esperar per rovell d'ou (2922, 2851  $\text{cm}^{-1}$  i 2954  $\text{cm}^{-1}$ ) i per altra banda només s'ha determinat P d'una manera clara en una de les capes cromàtiques de manera que suggereix la presència d'oli assecant.

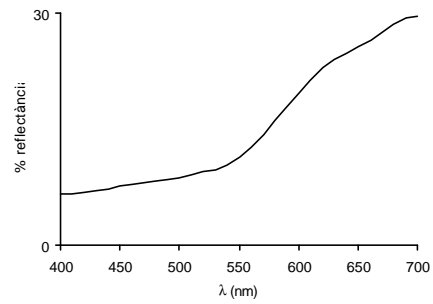
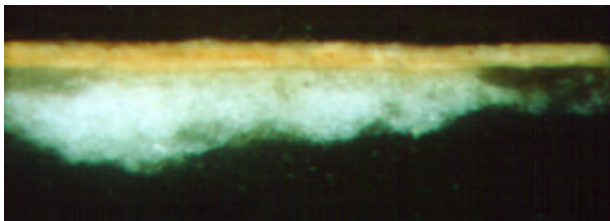
A la capa de preparació s'hi determina guix amb poc percentatge d'aglutinant proteic.

**MOSTRA HC9/HC11**

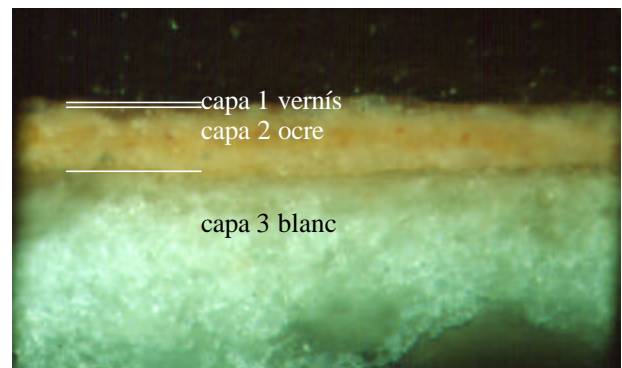
Superfície.



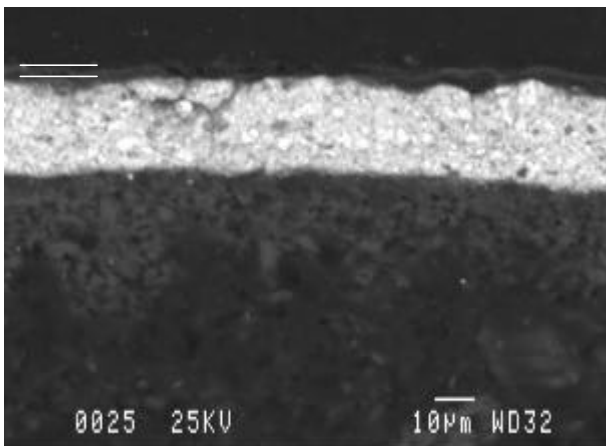
Revers.

**microscòpia òptica**

Secció transversal.



Descripció de l'estratigrafia.

**microscòpia electrònica de rastreig**

Imatge d'electrons retrodispersats. S'observa una fina capa superficial associada a una capa de vernís. La capa cromàtica correspon a una matriu de blanc de plom amb partícules d'òxid de ferro.

capes	gruix	color	composició elemental	fases inorgàniques associades
capa0	<1µm			CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O
capa1	2µm	grogüenc	- -	
capa2	~20µm	ocre-rosat	Pb Fe (Ca)	PbCO <sub>3</sub> /2PbCO <sub>3</sub> ·Pb(OH) <sub>2</sub> òxids de ferro (?) oxalats de calci
capa3		blanc	Ca, S	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O

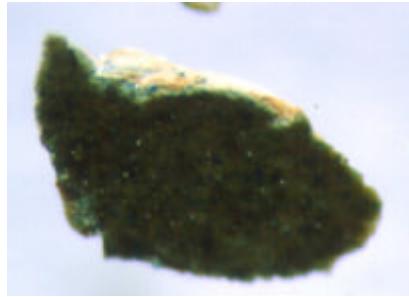
fases	pigment blanc: PbCO <sub>3</sub> /2PbCO <sub>3</sub> ·Pb(OH) <sub>2</sub> cerussita/hydrocerussita pigment vermell: òxids de ferro substrat de preparació: CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O guix
aglutinant	aglutinant capa cromàtica: proteic

**observacions:**

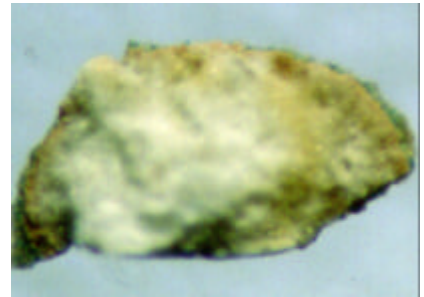
Les mostres HC9 i HC11, d'un to ocre, estan extretes de la taula principal del retaule, *l'àngel custodi i sant Bernadí de Siena*, i en concret del de la zona que simula l'enrajolat del terra. Hi ha una primera capa de vernís o retoc, de naturalesa no identificada, molt enfosquida amb tonalitat groc-vermellós. En superfície s'hi determina guix (en aquesta mostra a diferència de la resta de mostres del mateix retaule, no s'hi ha determinat oxalat de calci).

La capa cromàtica correspon a una matriu blanca, pigment blanc de plom, amb una dispersió de partícules vermelles en les que s'ha identificat Fe, molt probablement es tracta d'un òxid de ferro. Cal dir que el compost de ferro no ha estat caracteritzat per difracció de raigs X perquè el material pot ser poc cristal·lí, per seva la localització massa interna, i per la baixa concentració en què és present. D'altra banda, tampoc no s'ha pogut determinar per microespectroscòpia FTIR, ja que si es tracta d'òxids de ferro i aquests no presenten bandes d'absorció característiques per sobre de 700 cm<sup>-1</sup> (ni la proporció del pigment de ferro, ni la quantitat de mostra han estat suficients per fer l'anàlisi amb cel·la de diamant).

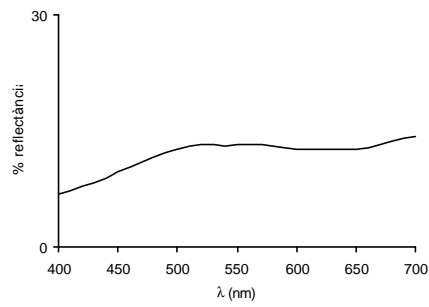
**MOSTRA HC10**



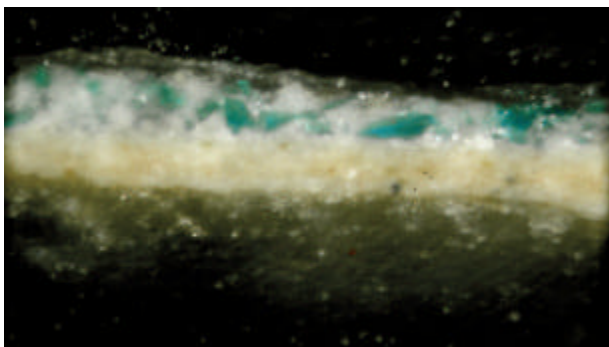
Superfície.



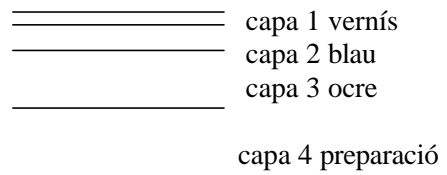
Revers.



**microscòpia òptica**

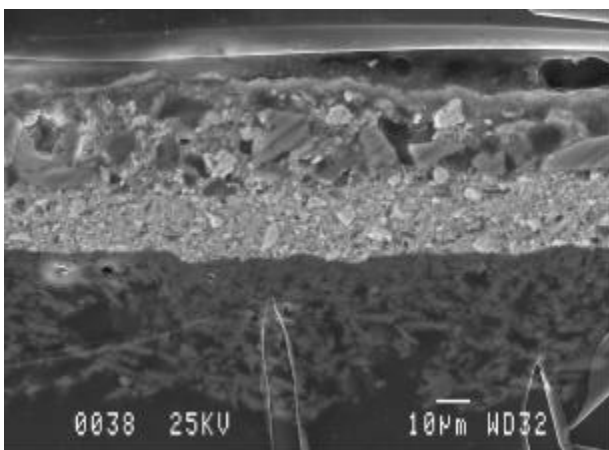


*Secció transversal.*

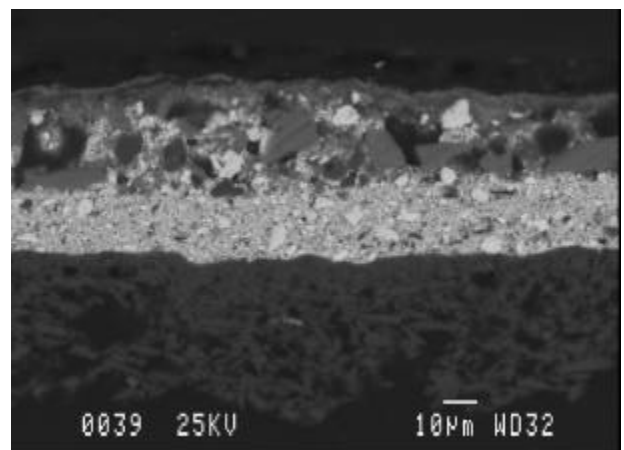


Descripció de l'estratigrafia.

**microscòpia electrònica de rastreig**



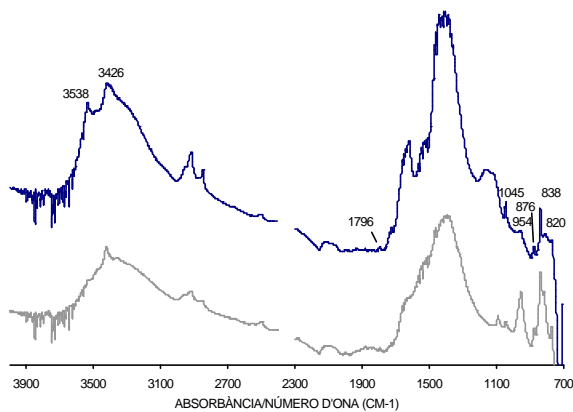
a) Imatge d'electrons secundaris.  
*Secció transversal (s'observen alguns reflexos degut a una mala adherència de la capa de recobriment de C).*



b) Imatge d'electrons retrodispersats.



## FTIR



Espectre FTIR de la capa 2 (Microespectroscòpia FTIR, 125scans, resolució  $4\text{ cm}^{-1}$ ). En gris espectre d'unes partícules blaves, bandes característiques d'atzurita, en blau espectre de la mescla de materials de la capa, es caracteritza atzurita, hidrocerussita i calcita (l'aglutinant no s'ha determinat).

capes	guix	color	composició elemental	fases inorgàniques associades
capa0	<1 $\mu\text{m}$		Ca, S	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
capa 1	5 $\mu\text{m}$	grogüenc	- -	
capa2	20 $\mu\text{m}$	blau	Pb Cu Ca	$\text{PbCO}_3/2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ $\text{CaCO}_3$
capa3	20 $\mu\text{m}$	ocre-rosat	Pb Fe, Ca	$\text{PbCO}_3/2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ òxid de ferro (?)
capa4		blanc	Ca, S	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

fases	pigment blanc: $\text{PbCO}_3/2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ cerussita/hidrocerussita pigment blau: $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ atzurita $\text{CaCO}_3$ calcita pigment vermell: òxids de ferro substrat de preparació: $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ guix
aglutinant	no determinat

## observacions:

La mostra està extreta de la taula principal del retaule, *l'àngel custodi i sant Bernadí de Siena*, i en concret de la zona que simula l'enrajolat del terra. El color que s'observa és de tonalitat verda. Hi ha una primera capa de vernís, de naturalesa no identificada, molt engroguida.

La capa 1 està formada per una mescla de materials, blanc de plom, atzurita i calcita. La capa 2 és semblant a la capa 1 de la mostra HC9/HC11, de la qual cosa es dedueix que els motius de color blau (que s'observen verds) estan pintats sobre l'ocre-rosat.

En superfície s'observa una tonalitat verda per interferència de la capa de vernís molt groga i també hi pot contribuir la capa més interna de tonalitat ocre.

La preparació característica, de guix.

#### 7.4. MOSTREIG DEL RETAULET DE LA MARE DE DÉU I SANTS

Nombre de mostres: 8

Relació de mostres:

##### Taula de la Mare de Déu i el Nen

presa de mostra 1997  
5: HR5 blau



5

**Taula de sant Miquel**

presa de mostra 1997

6: HR6 rosa

11: HR11 gris/marró (retoc)

**Taula de l'àngel custodi**

presa de mostra 1997

7: HR7 verd



**Taula de sant Pere**

presa de mostra 1997

4: HR4 blau clar

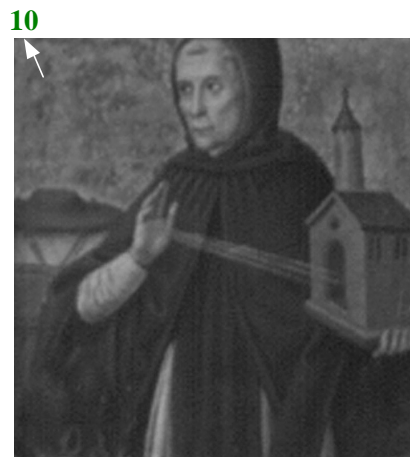
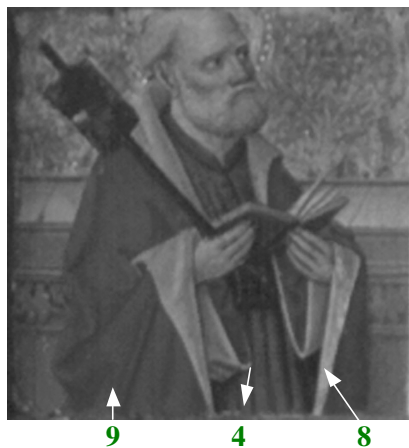
8: HR8 groc

9: HR9 vermell

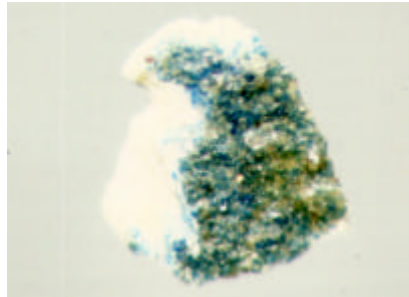
**Taula de sant Jeroni**

presa de mostra 1997

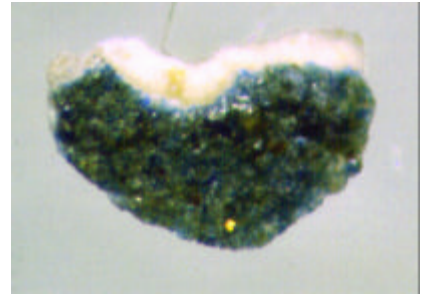
10: HR10 daurat



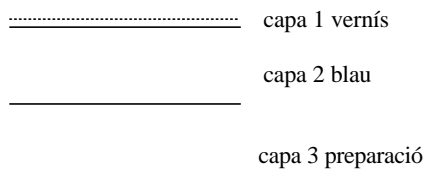
**MOSTRA HR4**



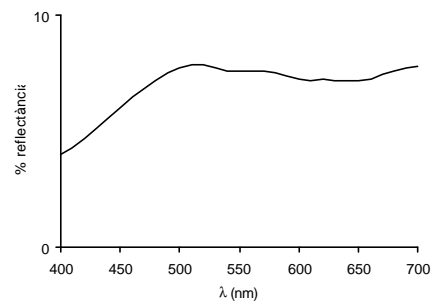
Superfície.



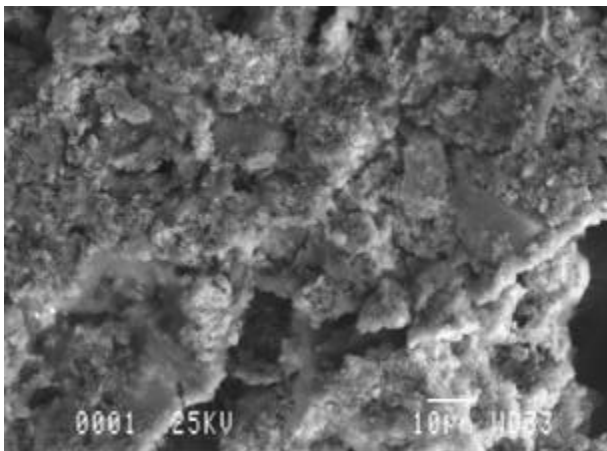
S'observa l'estratigrafia.



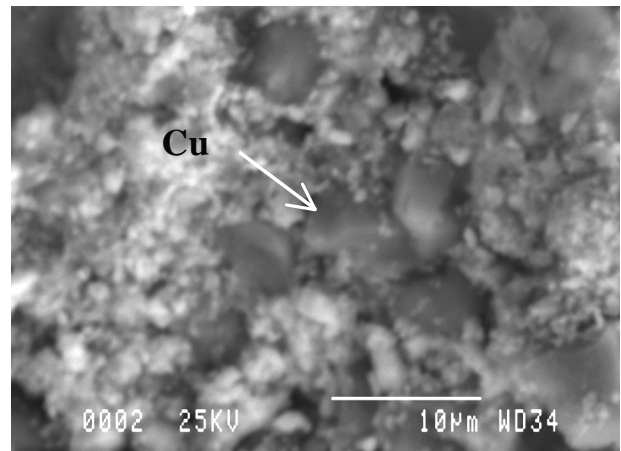
Descripció de l'estratigrafia



**microscòpia electrònica de rastreig**

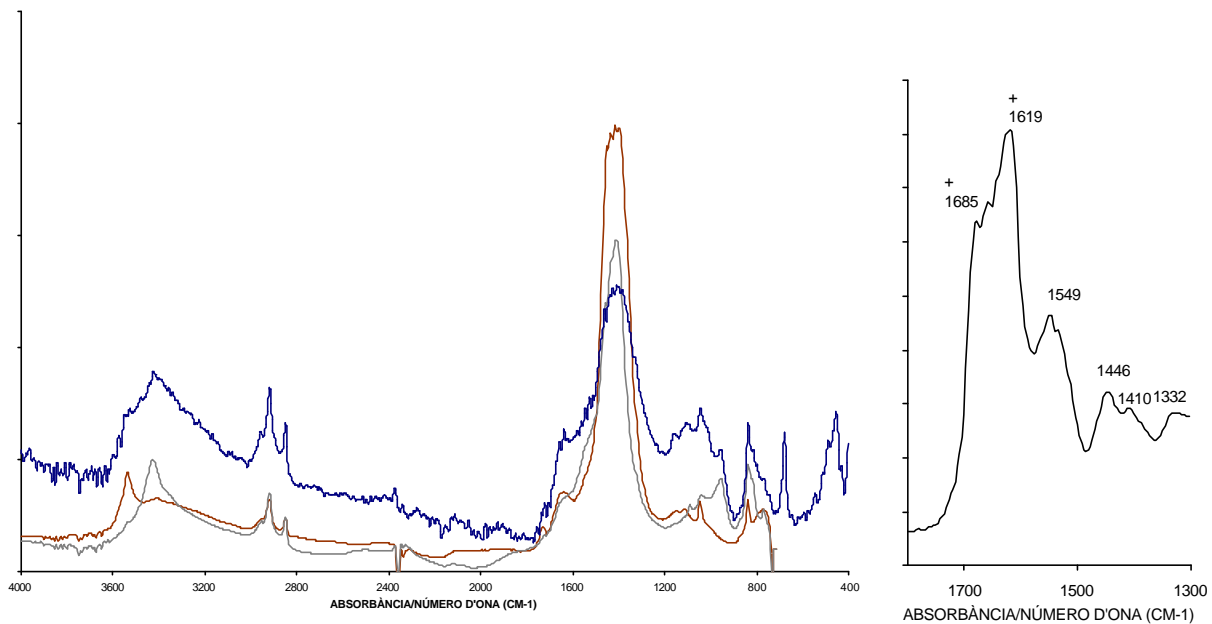


Imatge d'electrons secundaris. Capa cromàtica de color blau. S'hi determina atzurita, cerussita/hidrocerussita i calcita.



Imatge d'electrons secundaris. Detall on s'observen partícules d'atzurita integrades en una matriu de cerussita i hidrocerussita.

## FTIR



Espectres FTIR de la capa cromàtica. En blau: espectre obtingut utilitzant la cel·la de diamant com a portamostres (interval 4000-400 $\text{cm}^{-1}$ , resolució 8  $\text{cm}^{-1}$ , 125 scans). En vermell i en gris: espectres obtingut per microespectroscòpia FTIR (interval 4000-700 $\text{cm}^{-1}$ , resolució 8  $\text{cm}^{-1}$ , 125 scans), correspon a cerussita/hidrocerussita i atzurita respectivament. En ambdós espectres es determina la presència d'aglutinant orgànic.

Espectres FTIR de la capa de preparació. Indicat amb + bandes característiques del guix, les altres bandes es relacionen amb l'aglutinant proteic.

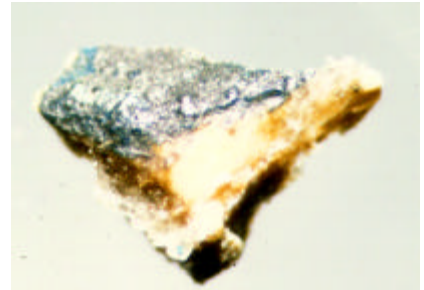
capes	guix	color	composició elemental	fases inorgàniques associades
capa0	<1 $\mu\text{m}$		Ca, S	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
capa1		groguenc	--	
capa2		blau	Cu Pb Ca	$2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ $\text{PbCO}_3 / 2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ $\text{CaCO}_3$
capa 3		blanc	Ca, S	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

fases	pigment blau: $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ atzurita (compost associat $\text{CaCO}_3$ calcita) pigment blanc: $\text{PbCO}_3 / 2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ cerussita/hidrocerussita substrat de preparació: $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ guix
aglutinant	aglutinant de la capa cromàtica: no determinat aglutinant de la capa de preparació: proteic

## observacions:

La mostra està extreta del vestit blau de *sant Pere*. La capa cromàtica, de color blau, és formada per una mescla de pigments atzurita i blanc de plom (cerussita/hidrocerussita). La preparació és de guix, i s'hi ha identificat un aglutinant de naturalesa proteica.

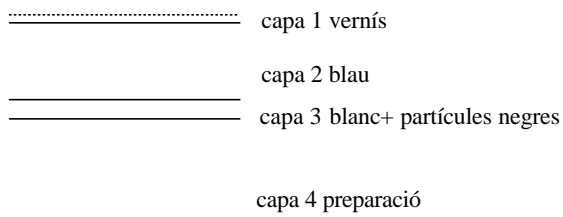
**MOSTRA HR5**



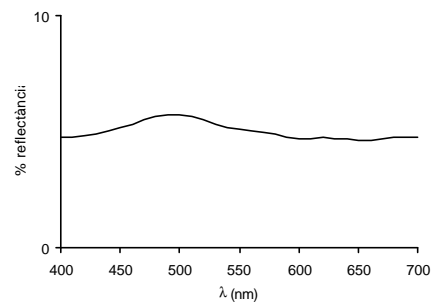
Superfície.



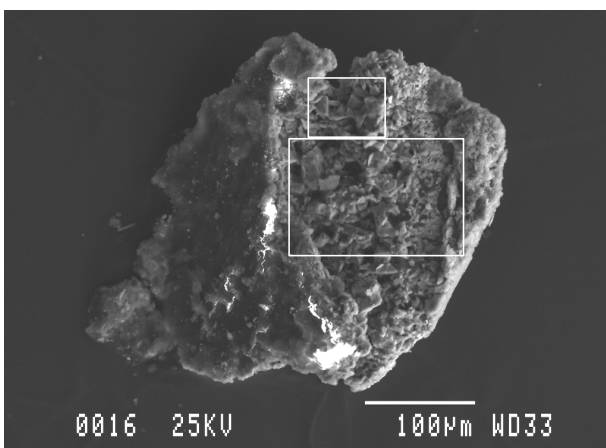
Revers.



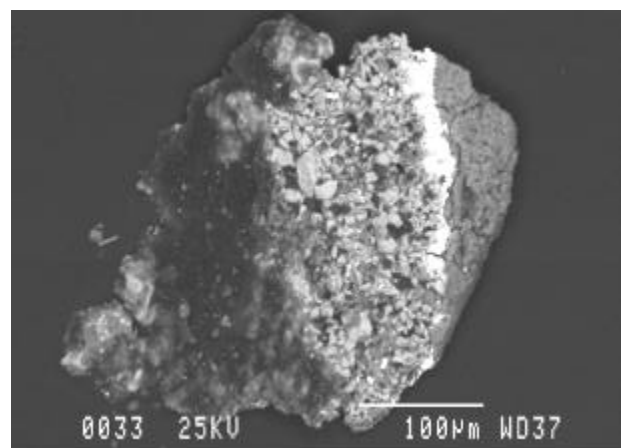
Descripció de l'estratigrafia



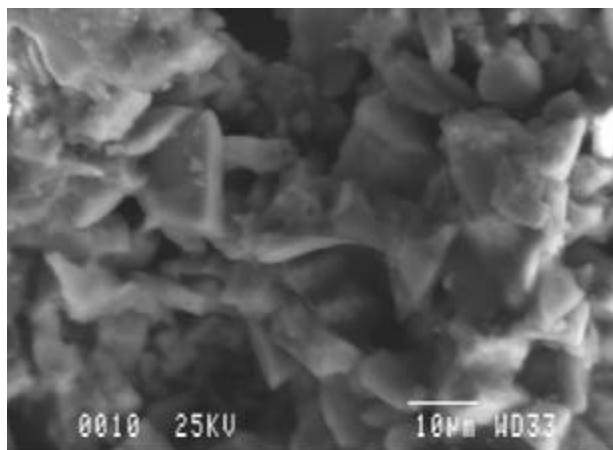
**microscòpia electrònica de rastreig**



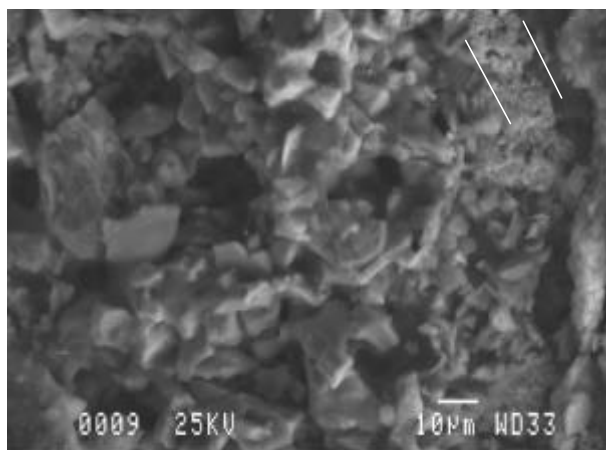
a) Imatge d'electrons secundaris.



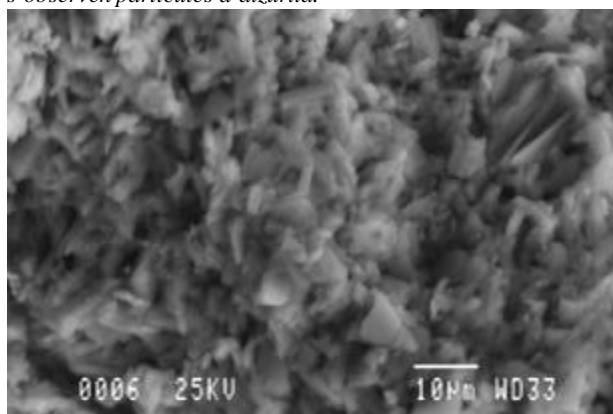
b) Imatge d'electrons retrodispersats. Fragment on s'observa l'estratigrafia. D'esquerra a dreta cara superficial, capa cromàtica blava, capa cromàtica blanca, preparació.



Imatge d'electrons secundaris. Detall de la capa cromàtica, s'observen partícules d'atzurita.



Imatge d'electrons retrodispersats. Detall de la capa cromàtica (atzurita) i preparació cromàtica (cerussita/hidrocerussita).

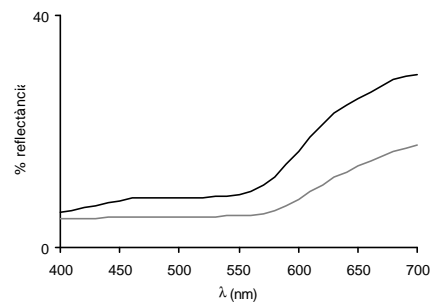


Imatge d'electrons retrodispersats. Capa de preparació on es determina guix.

capes	gruix	color	composició elemental	fases inorgàniques associades
capa0	<1µm		Ca Ca, S (Si, K, Fe)	oxalat de calci CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O
capa1	~150µm	blau	Cu Ca (Ba)	2CuCO <sub>3</sub> ·Cu(OH) <sub>2</sub> CaCO <sub>3</sub> BaSO <sub>4</sub>
capa2	~15µm	blanc+ partícules negres	Pb	PbCO <sub>3</sub> /2PbCO <sub>3</sub> ·Pb(OH) <sub>2</sub> C amorf?
capa3		blanc	Ca, S	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O (CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O)
fases	pigment blau: 2CuCO <sub>3</sub> ·Cu(OH) <sub>2</sub> atzurita (compostos associats CaCO <sub>3</sub> calcita, BaSO <sub>4</sub> barita) pigment blanc: PbCO <sub>3</sub> /2PbCO <sub>3</sub> ·Pb(OH) <sub>2</sub> cerussita/hidrocerussita pigment negre: C amorf, negre de carbó? substrat de preparació: CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O guix			
aglutinant	aglutinant capes cromàtiques: proteic aglutinant substrat de preparació: proteic			

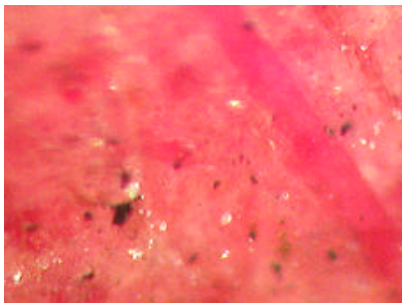
#### observacions:

La mostra està extreta del mantell de *la Verge* d'un blau molt fosc. Superficialment hi ha una fina pel·lícula (vernís?) que, per comparació amb d'altres mostres del mateix retaule, molt probablement es tracta d'una cera constituïda d'hidrocarburs. La capa cromàtica blava formada per un sol pigment, atzurita (amb impureses de calcita i barita), es troba sobre una capa de color blanc, de blanc de plom, amb dispersió de partícules negres, que fa la funció de preparació cromàtica i un substrat de preparació de guix. L'aglutinant és de naturalesa proteica tan per les capes cromàtiques com per la preparació. Al substrat de preparació s'hi ha determinat oxalat de calci (bandes IR 1326 cm<sup>-1</sup>/ 1329 cm<sup>-1</sup>), però no a les capes cromàtiques.

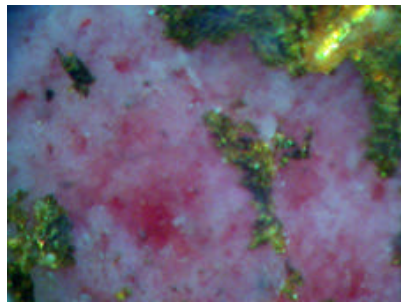
**MOSTRA HR6**

— capa 1 rosa  
 — capa 2 daurat  
 — capa 3 bol  
 — capa 4 preparació

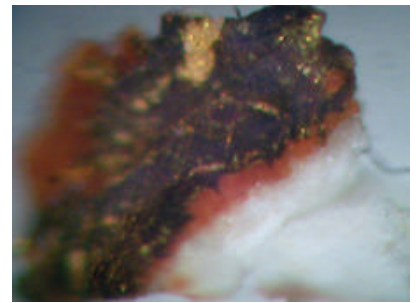
Descripció de l'estratigrafia

**microscòpia òptica**

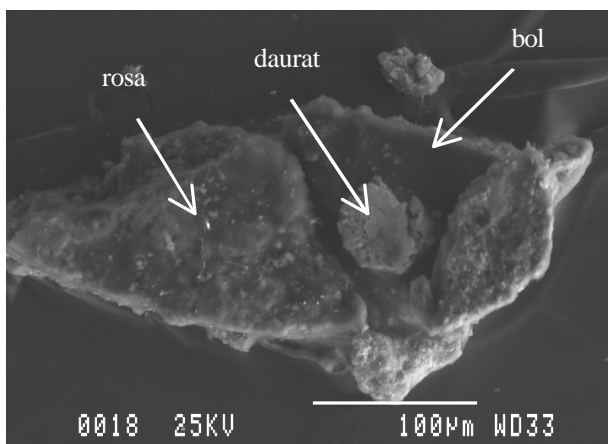
*Cara superficial. Es distingeixen partícules de formes arrodonides vermelles.*



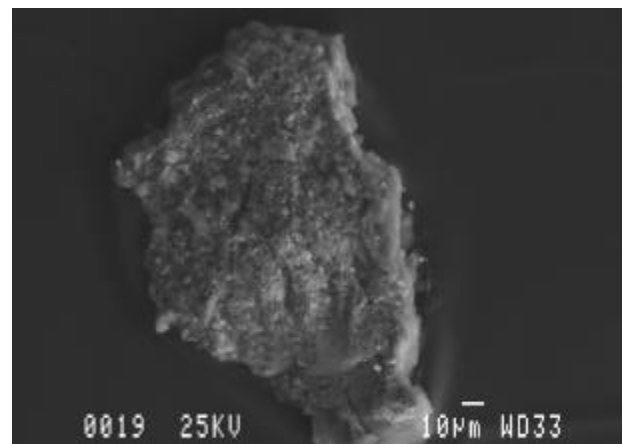
*Revers capa cromàtica amb restes de làmina daurada.*



*Làmina daurada, bol i preparació.*

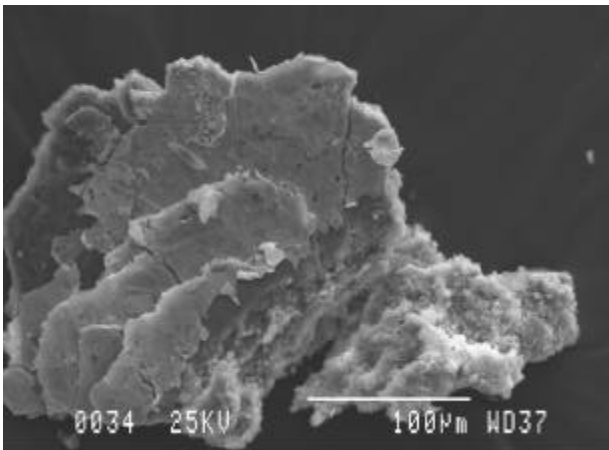
**microscòpia electrònica de rastreig**

*Imatge en electrons secundaris. Fragment que comprèn la capa cromàtica rosa, restes de daurat i preparació cromàtica (bol).*

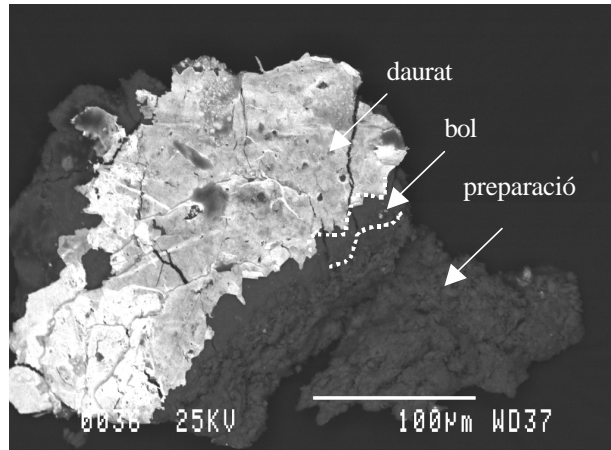


*Imatge en electrons secundaris. Revers de la capa cromàtica. S'hi determina Pb com element majoritari, associat a carbonat de plom/carbonat bàsic de plom.*



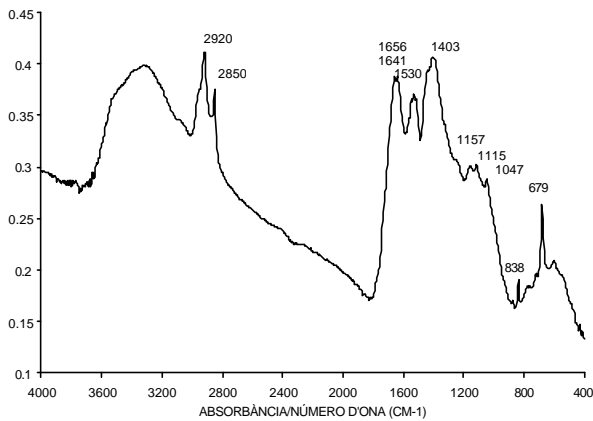


a) Imatge en electrons secundaris. Fragment que comprèn: làmina d'or, preparació cromàtica (bol) i substrat de preparació de guix.



b) Imatge en electrons retrodispersats.

**FTIR**



Espectre FTIR (cel·la de diamant, 125scans, 8 cm<sup>-1</sup>). Capa cromàtica de color rosat. S'hi determina cerussita i hidrocerussita i un medi aglutinant no determinat.

capes	gruix	color	composició elemental	fases inorgàniques associades
capa0	<1µm		Ca, S (Si)	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O
capa1	n.d.	rosa	Pb	PbCO <sub>3</sub> /2PbCO <sub>3</sub> ·Pb(OH) <sub>2</sub>
capa2	n.d.	daurat	Au (Cu↓↓)	aliatge Au (Cu↓↓)
capa3	n.d.	vermell-terrós	Si, Al, Fe, Ca, K, Ti	argila, feldspats i òxids de ferro
capa4 preparació		blanc	Ca, S	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O

fases	pigment blanc: PbCO <sub>3</sub> /2PbCO <sub>3</sub> ·Pb(OH) <sub>2</sub> cerussita/hidrocerussita pigment carmí: pigment laca làmina daurada: Au (Cu↓↓) aliatge Au/Cu pigment terra: Si, Al, Fe, Ca, K, Ti (argila, feldspats i òxids de ferro) substrat de preparació: CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O guix
-------	--

---

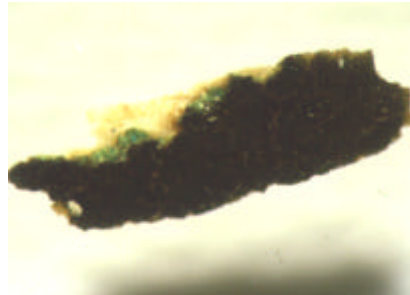
aglutinant	aglutinant capa cromàtica rosa: proteic (rovell d'ou o ou) aglutinant bol: proteic substrat de preparació: proteic
------------	--

**observacions:**

La mostra està extreta de la capa (vestimenta) de *sant Miquel*, d'un to rosa.

La capa cromàtica de color rosa està posada sobre d'un daurat, així s'ha determinat una estratigrafia amb la següent seqüència: un substrat de preparació de guix, una preparació cromàtica vermella (bol) constituïda d'argila, feldspats i òxids de ferro, una làmina d'or fi, aliatge Au i Cu↓↓, una capa cromàtica de color rosa obtinguda per mescla de pigment blanc de plom (cerussita/hidrocerussita) i un pigment vermell-carmí. El pigment vermell-carmí es relaciona a un pigment laca (no determinat).

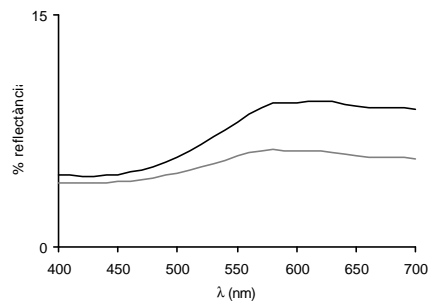
## MOSTRA HR7



Superfície.



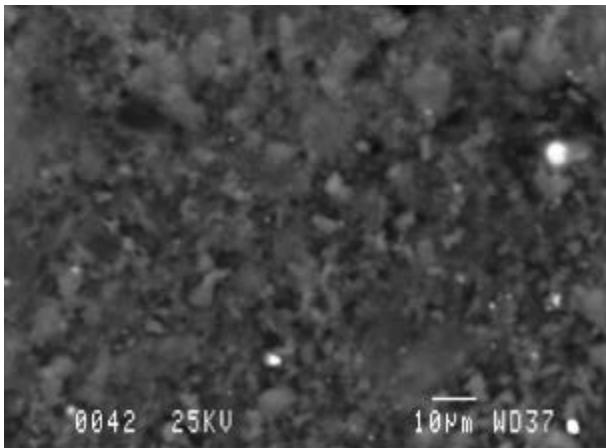
Revers.



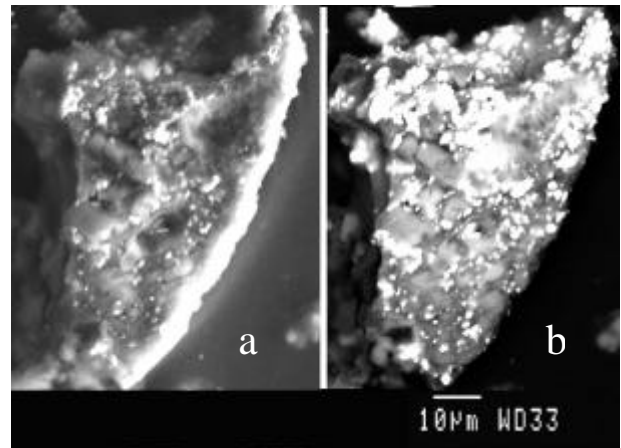
capa 0-1  
 capes cromàtiques  
 de color verd  
 capa de preparació

Descripció de l'estratigrafia

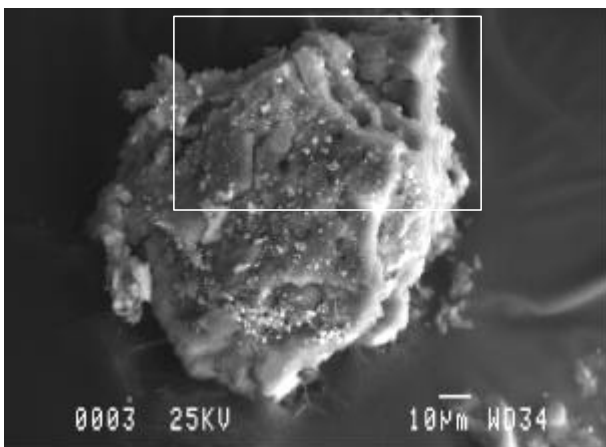
## microscòpia electrònica de rastreig



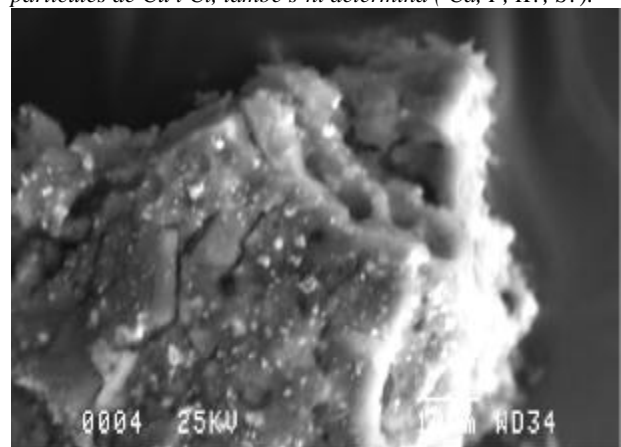
Imatge d'electrons secundaris. Cara superficial, es determina Ca i Al, Si, K, Fe.



Imatge d'electrons (a) secundaris i (b) retrodispersats. Fragment de la capa. S'hi determinen partícules de Pb i Sn i partícules de Cu i Cl, també s'hi determina (Ca, P, K?, S?).

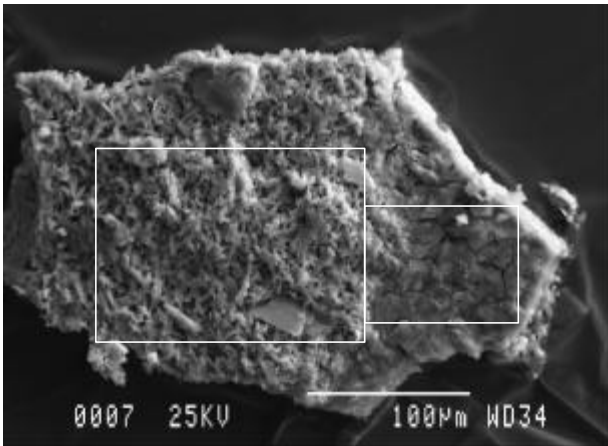


Imatge d'electrons secundaris.

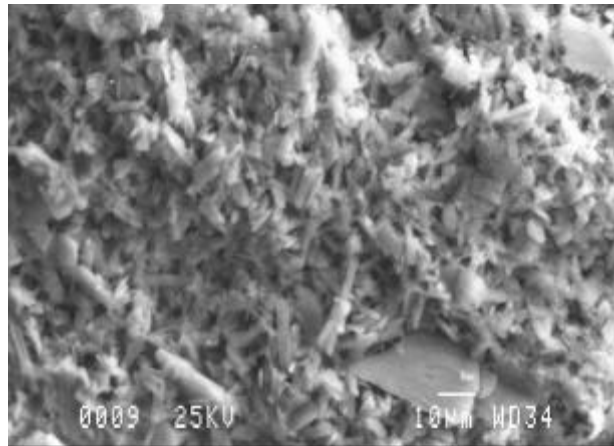


Imatge d'electrons secundaris. Fragment de les capes cromàtiques (sense la capa més superficial). S'hi observen diferents capes cromàtiques, de composició pigment verd de Cu (Cl) i pigment groc Pb i Sn, a la capa més interna aquest darrer hi és present en molt baixa proporció.

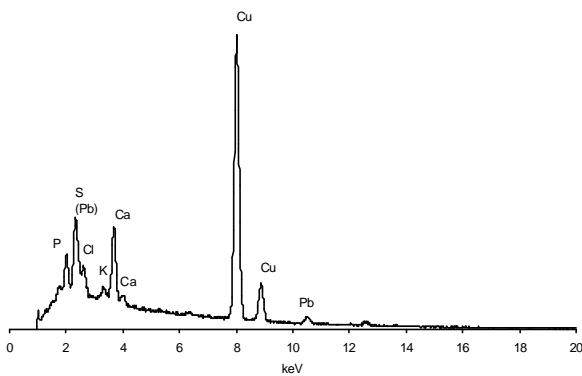
## 7. Resultats experimentals



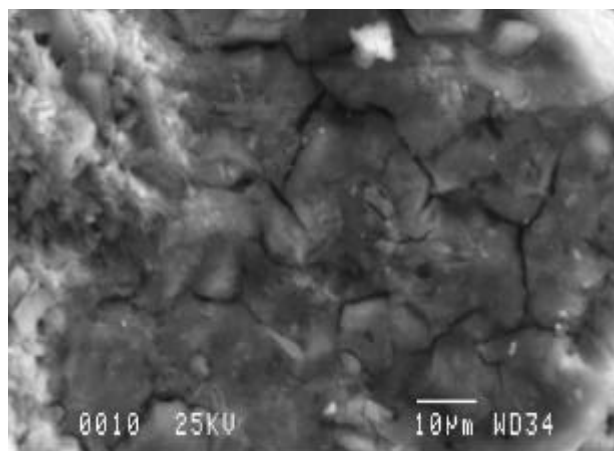
Imatge d'electrons secundaris. Fragment situat del revers. S'hi observa la capa de preparació i a la banda dreta la capa cromàtica verda.



Imatge d'electrons secundaris.. Detall de la imatge anterior. Capa de preparació, cristalls de guix.

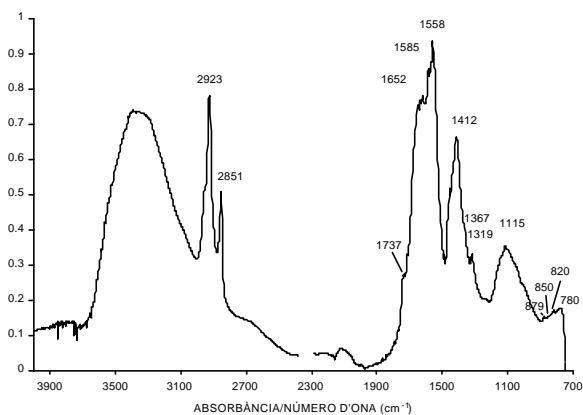


Espectre EDS (25kV, 1nA). Espectre d'una àrea del revers de la capa cromàtica (figura següent). El Ca i S determinat corresponen a restes de guix de la capa de preparació. El Cu (Cl), corresponen al pigment verd, es troben associats amb una relació variable. El P, Cl, K (S?) estan relacionats amb l'aglutinant.



Imatge d'electrons secundaris. Detall de la capa cromàtica verda més interna.

## FTIR



Espectre FTIR (microespectroscòpia FTIR, 125 scans, 4 cm<sup>-1</sup>). Capa cromàtica de color verd. Es determina una mescla de fases de compostos de coure, una petita proporció d'oxalat de calci (1319,780 cm<sup>-1</sup>) i un medi orgànic, 2923, 2851,1737 que es pot relacionar a rovell d'ou (s'ha determinat P).

capes	gruix	color	composició elemental	fases inorgàniques associades
capa0	<1µm		Ca (Ca, S)	oxalat de calci (CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O)
capa1	pocs µm		Si, Cu, Al, K, Fe, P	
capa2	<i>n.d.</i>	verd	Cu (Cl) Pb, Sn (P, Ca)	Cu <sub>2</sub> Cl(OH) <sub>3</sub> , acetats, altres fases 2PbOSnO <sub>2</sub> (oxalat de calci)
capa3	<i>n.d.</i>	verd	Cu (Cl) (Pb, Sn) (P, Cl, K, S?, Ca)	Cu <sub>2</sub> Cl(OH) <sub>3</sub> , acetats, altres fases 2PbOSnO <sub>2</sub> (oxalat de calci)
capa4			Ca, S	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O (oxalat de calci)

fases	pigment verd: Cu <sub>2</sub> Cl(OH) <sub>3</sub> atacamita, acetats de coure i altres fases no identificades pigment groc: 2PbOSnO <sub>2</sub> groc de plom i estany (tipus I) substrat de preparació: CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O guix
aglutinant	aglutinant de les capes cromàtiques: proteic (rovell d'ou o ou) aglutinant de la capa de preparació: proteic

**observacions:**

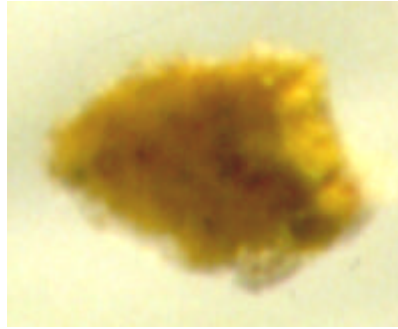
Mostra extreta del vestit verd de *l'àngel custodi*.

Superficialment hi ha deposicions d'oxalat de calci i de guix en part integrades en una capa fosca de color terrós per transparència, amb una composició Si, Cu, Al, K, Fe i P i de característiques semblants a la que s'ha trobat en altres mostres de color verd dels altres retaules estudiats. L'oxalat de calci també s'ha determinat, en menor proporció, a totes les capes internes.

Les capes cromàtiques de color verd són una mescla de pigment verd, associat a una mescla de fases de coure i clor de les quals s'ha caracteritzat atacamita per difracció de raigs X, acetats de coure per FTIR (les altres fases no s'han identificat), i pigment groc de plom i estany de tipus I, 2PbOSnO<sub>2</sub>.

Els petits percentatges de P, Cl i K (Ca) de les capes cromàtiques s'associen al medi aglutinant. La presència de lípids i proteïnes apunta que pot tractar-se d'ou (o rovell d'ou) hipòtesi que es veu reforçada per la determinació de P.

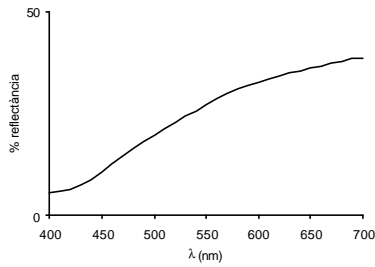
A la capa de preparació s'ha caracteritzat guix aglutinat amb un petit percentatge de medi proteic.

**MOSTRA HR8**

Superfície.

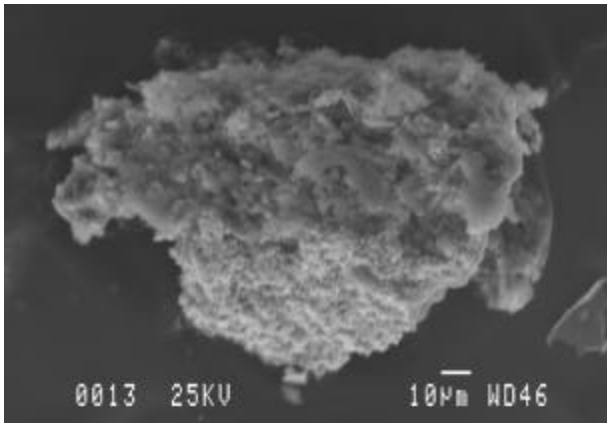


Revers.

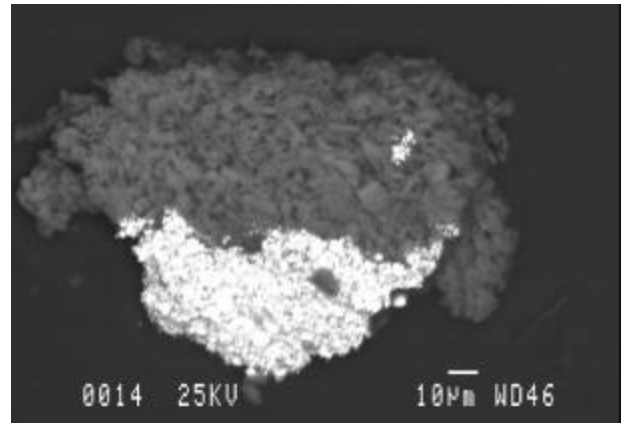


..... capa 0  
 \_\_\_\_\_ capa 1 groc  
 \_\_\_\_\_ capa 2 preparació

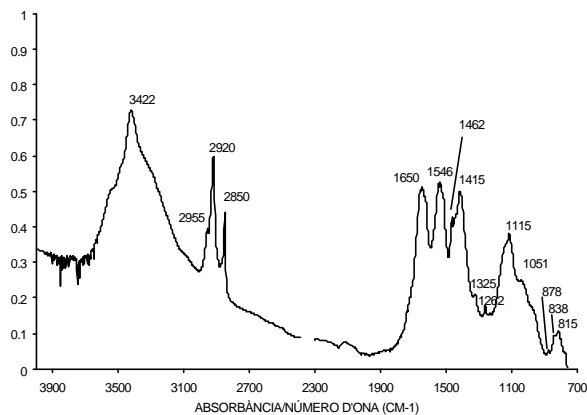
Descripció de l'estratigrafia

**microscòpia electrònica de rastreig**

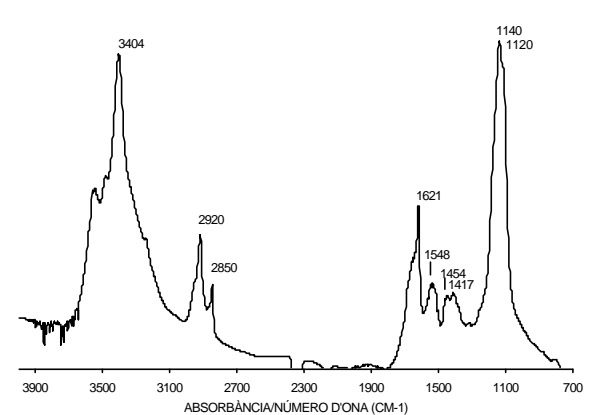
a) Imatge d'electrons secundaris. Fragment on s'observa la capa superficial (capa 0) i la capa cromàtica.



b) Imatge d'electrons retrodispersats. La capa cromàtica, la més clara a la imatge, presenta una composició de Pb i Sn.

**FTIR**

Espectre FTIR (microespectroscòpia FTIR, 125 scans, resolució  $4\text{ cm}^{-1}$ ). Capa cromàtica. S'hi determina un petit percentatge de cerussita, guix, oxalat de calci i bàsicament es determina l'aglutinant orgànic (el pigment  $2\text{PbO}\cdot\text{SnO}_2$  no presenta bandes d'absorció per sobre de  $600\text{ cm}^{-1}$ ).



Espectre FTIR (microespectroscòpia FTIR, 125 scans, resolució  $4\text{ cm}^{-1}$ ). Capa superficial (capa 0) i part de capa cromàtica. S'hi determina bàsicament guix.

capes	guix	color	composició elemental	fases inorgàniques associades
capa0	pocs $\mu\text{m}$		Ca, S	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (oxalat de calci)
capa1	$\sim 40 \mu\text{m}$	groc	Pb, Sn (Pb) (P, K, Ca)?	$2\text{PbO} \cdot \text{SnO}_2$ $\text{PbCO}_3$ (oxalat de calci, guix)
capa2 preparació		blanc	Ca, S	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

fases	pigment groc: $2\text{PbO} \cdot \text{SnO}_2$ groc de plom i estany (tipus I) pigment blanc: $\text{PbCO}_3$ cerussita substrat de preparació: $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ guix
aglutinant	aglutinant de les capes cromàtiques: proteic (rovell d'ou o ou) aglutinant de la capa de preparació: proteic

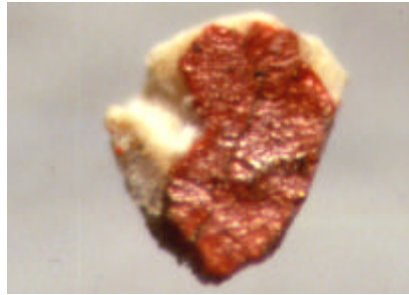
**observacions:**

Mostra de color groc extreta del revers de la capa de *sant Pere*.

A la capa 0 s'hi ha determinat guix i una petita proporció d'oxalat de calci.

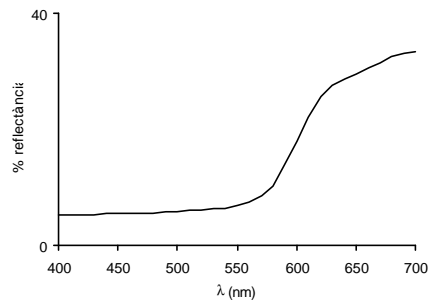
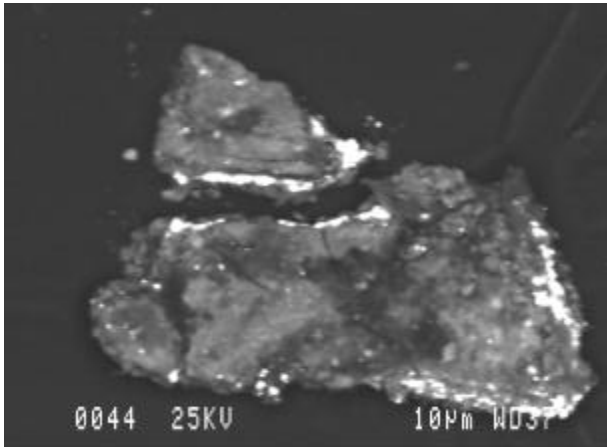
La capa cromàtica, capa 1 de color groc, presenta una composició de  $2\text{PbO} \cdot \text{SnO}_2$ , amb un petit percentatge de carbonat de plom. A l'espectre FTIR de la figura de la pàgina anterior, es mostren bandes associades a un medi proteic que es relaciona amb rovell d'ou [2955,2920,2850, 1650,1546,(1240)  $\text{cm}^{-1}$ ].

A la capa de preparació s'hi ha caracteritzat guix aglutinat amb un petit percentatge de medi proteic.

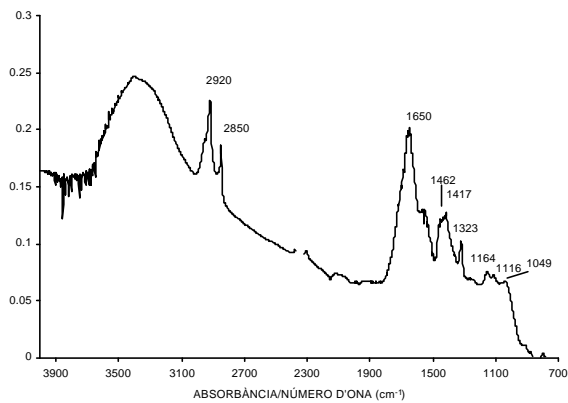
**MOSTRA HR9**

..... capa 0  
 \_\_\_\_\_ capa 1 vermell  
 \_\_\_\_\_ capa 2 preparació

Superfície

**microscòpia electrònica de rastreig**

Imatge d'electrons retrodispersats. Les àrees més clares correspon a la capa 1 on es determina Hg, S associat a cinabri. Superficialment s'hi determina Ca i Ca,S associat a oxalat de calci i guix respectivament, i Al, Si, K, Fe associat a pols atmosfèrica.

**FTIR**

Espectre FTIR (microespectroscòpia FTIR, 125 scans, resolució  $4\text{ cm}^{-1}$ ). Espectre de la capa cromàtica, bàsicament es determina l'aglutinant ja que el pigment, cinabri, no presenta bandes d'absorció a aquest interval. La banda centrada a  $1323\text{ cm}^{-1}$  pot relacionar-se amb oxalats de calci, que també presenta una banda a  $1640\text{ cm}^{-1}$  (dihidratat, weddelita)  $1622\text{ cm}^{-1}$  (monohidratat, whewellita).



7. Resultats experimentals

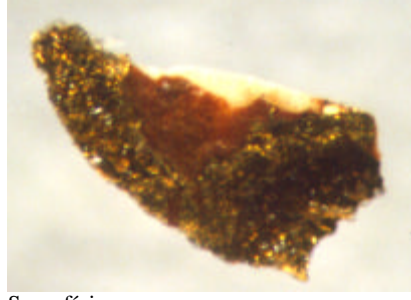
capes	gruix	color	composició elemental	fases inorgàniques associades
capa0	<1µm		Ca Ca, S (Al, Si, K, Fe)	oxalat de calci CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O
capa1	<i>n.d.</i>	vermell	Hg, S (Pb) Ca	HgS (PbCO <sub>3</sub> i/o 2PbCO <sub>3</sub> ·Pb(OH) <sub>2</sub> ) oxalat de calci
capa2		blanc	Ca, S	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O

fases	pigment vermell: HgS cinabri (pigment blanc: PbCO <sub>3</sub> i/o 2PbCO <sub>3</sub> ·Pb(OH) <sub>2</sub> cerussita/hidrocerussita ) substrat de preparació: CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O guix
aglutinant	aglutinant de les capes cromàtiques: aglutinant del substrat de preparació: proteic

**observacions:**

Mostra extreta de la capa vermella de *sant Pere*. A la capa més superficial s'ha determinat una cera constituïda d'hidrocarburs. La capa cromàtica, vermella, de cinabri conté un petit percentatge de blanc de plom i està aglutinada amb un medi proteic. En aquesta capa també s'hi ha identificat oxalat de calci (producte de degradació).

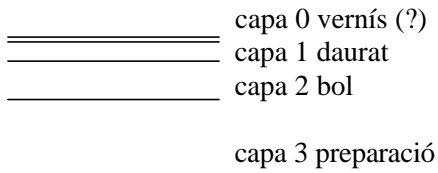
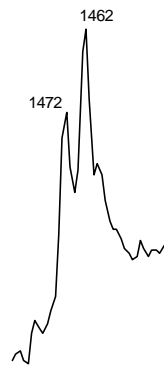
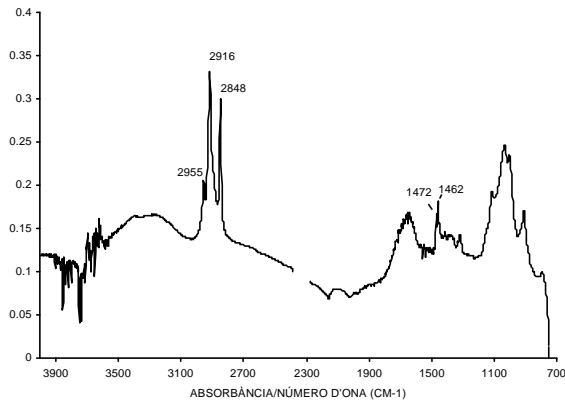
A la capa de preparació s'hi ha caracteritzat guix aglutinat amb un petit percentatge de medi proteic.

**MOSTRA HR10**

Superfície.

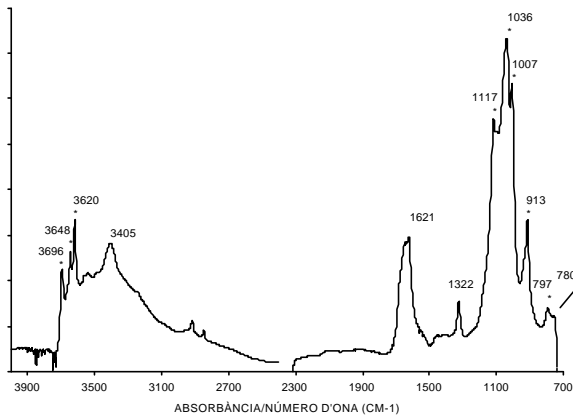


Revers.

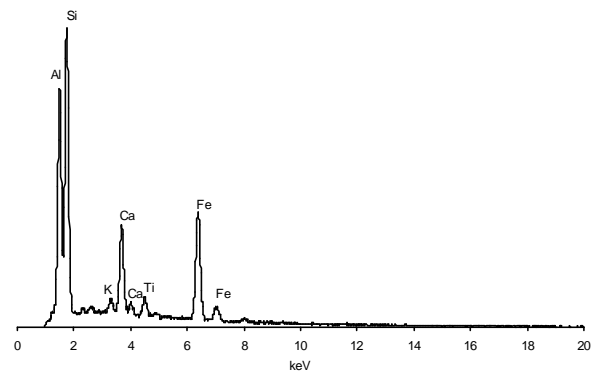
**FTIR, SEM-EDS**

Espectre FTIR (microespectroscòpia FTIR, 125 scans, resolució  $4\text{ cm}^{-1}$ ). a) Espectre obtingut d'un petit fragment que comprèn la capa superficial, la capa 1, làmina d'or, i restes de la preparació cromàtica. Les bandes indicades corresponen a una cera (hidrocarburs).

b) ampliació del doblet de les bandes C-H.



Espectre FTIR (microespectroscòpia FTIR, 125 scans, resolució  $4\text{ cm}^{-1}$ ). Espectre de la capa de preparació cromàtica, bol. S'hi determina majoritàriament una argila, i en menor proporció guix i oxalat de calci.



Espectre EDS (25kV 1 nA). Espectre de la capa de preparació cromàtica, bol.

capes	guix	color	composició elemental	fases inorgàniques associades
capa0	<1µm			
capa1	<i>n.d.</i>	daurat	Au (Cu↓↓)	Au (Cu↓↓)
capa2	<i>n.d.</i>	vermell- terrós	Si, Al, Fe, Ca, K, Ti	argila, feldspats, òxids de ferro oxalat de calci
capa3		blanc	Ca, S	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O

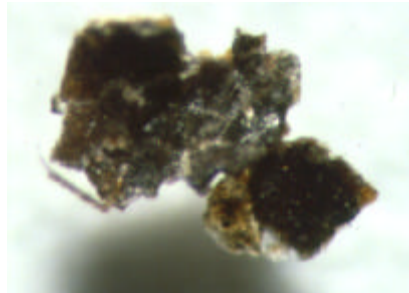
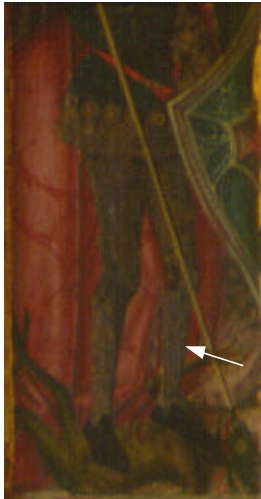
fases	làmina daurada: Au (Cu↓↓) aliatge Au/Cu pigment terra: Si, Al, Fe, Ca, K, Ti (argila, feldspats, i òxids de ferro) substrat de preparació: CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O guix
aglutinant	aglutinant de la preparació cromàtica: no determinat aglutinant del substrat de preparació: proteic

**observacions:**

La mostra està extreta de la motllura daurada de la taula de *sant Jeroni*.

Per fer l'observació en SEM i l'anàlisi EDS s'ha preparat un petit fragment de preparació cromàtica amb restes de substrat de preparació de guix, i un petit fragment de làmina d'or fi. Per la capa de preparació cromàtica s'ha determinat una composició característica de bol, Al, Si, K, Ca, Ti i Fe (argiles -caolinita-, feldspats, òxids de ferro). Les imatges no aporten informació rellevant.

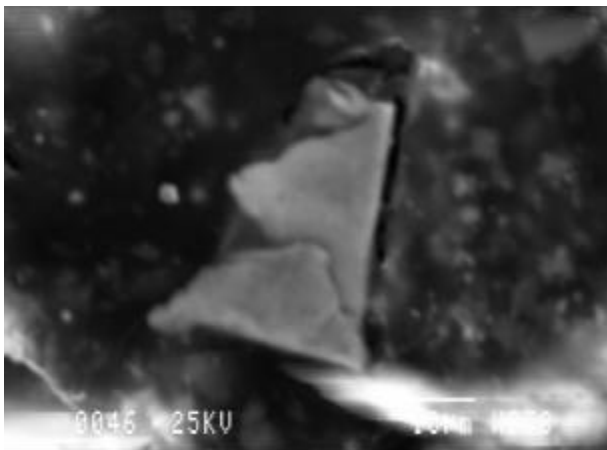
Per tal d'analitzar la capa superficial s'ha preparat un petit fragment de làmina de daurat i s'ha procedit a l'anàlisi per FTIR, donat que l'or es mostra transparent a l'infraroig s'ha pogut determinar la presència de cera constituïda només d'hidrocarburs (doblet de bandes característiques a 1462, 1472cm<sup>-1</sup>). La cera molt probablement es deu algun tractament de restauració fet a la peça.

**MOSTRA HR11**

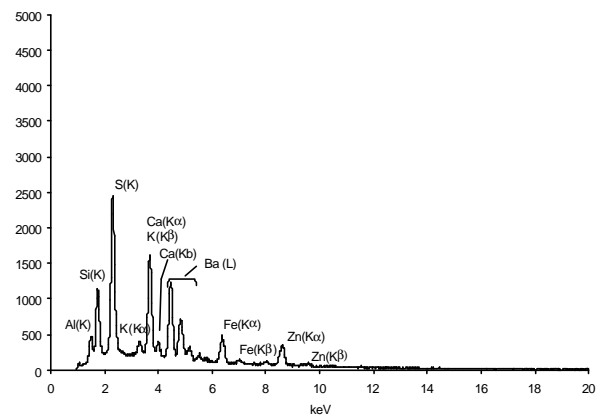
Superfície.



Revers.

**microscòpia electrònica de rastreig**

Imatge d'electrons secundaris. Queda algun petit reste de làmina metàl·lica amb composició Cu (Zn).



Espectre EDS (25kV, 1nA). Dona poca resposta, composició de terra. Es determina Ba, Zn i S associat a litopon.

capes	guix	color	composició elemental	fases inorgàniques associades
capa1	<i>n.d.</i>		Al, Si, Ca, Fe Ba, S, Zn	BaSO <sub>4</sub> oxalat de calci
capa2			Ca, S	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O

fases	pigment terra: Al, Si, Ca, Fe càrrega: BaSO <sub>4</sub> , ZnS? associat a <i>litopon</i> substrat de preparació: CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O guix
aglutinant	no determinat

**observacions:**

La mostra està extreta de les vestidures d'armadura de *sant Miquel*. La mostra no es considera representativa de l'obra original, es tracta molt probablement d'un retoc (reintegració). Així ho indiquen tant la naturalesa dels compostos determinats, com una estructura de capes poc definida.

S'ha caracteritzat una terra, que seria el que dóna el color marró Al, Si, Ca, Fe. I el Ba, Zn i S poden anar associats i formar el compost anomenat *litopon* ( $\text{BaSO}_4+\text{ZnS}$ ), que és un compost sintètic, la producció del qual s'inicia a mitjan segle XIX, cosa que fa pensar en un retoc. En alguns punts s'ha determinat l'element Ag (sulfur de plata?) que podrien ser restes associades al metall original, però, per altra banda, també s'ha determinat alguna resta de làmina d'aliatge Cu (Zn). Una hipòtesi podria ser que en la vestidura, realitzada amb plata metàl·lica, hi hagués originàriament alguns detalls metàl·lics realitzats amb or fals Cu (Zn).

A la capa de preparació s'hi ha determinat guix amb una tonalitat molt fosca, tal com es pot observar a la imatge obtinguda en microscòpia òptica, que es relaciona amb l'envelliment de compostos orgànics. S'hi ha caracteritzat també cera de naturalesa semblant a la caracteritzada a la superfície de la mostra HR10.

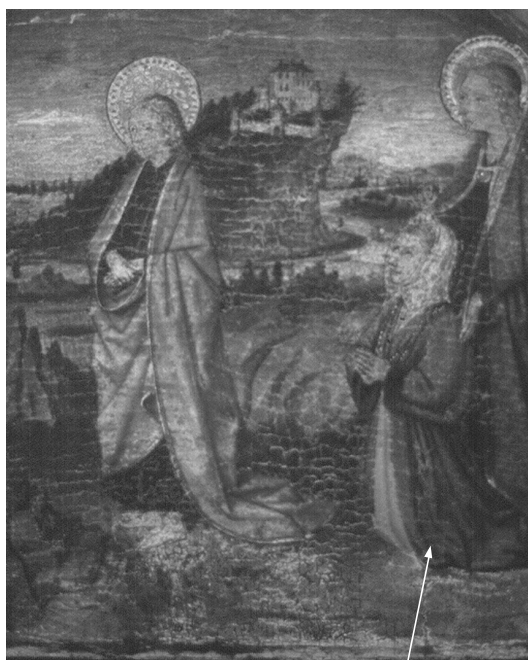
### 7.5. MOSTREIG DEL RETAULE DE L'EPIFANIA

Nombre de mostres: 3

Relació de mostres:

#### Taula del calvari

presa de mostra 1997  
2: HE2 verd



2

**Taula del'epifania**

presa de mostra 1997

1: HE1 blau

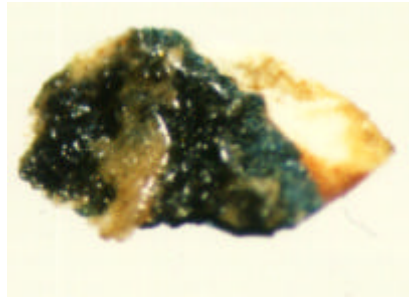
3: HE3 carmí



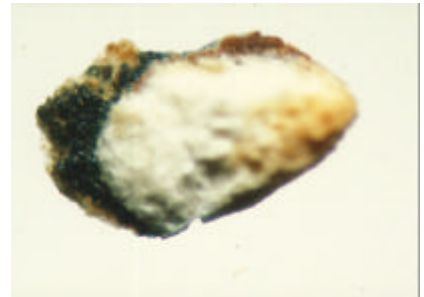
1

3

**MOSTRA HE1**

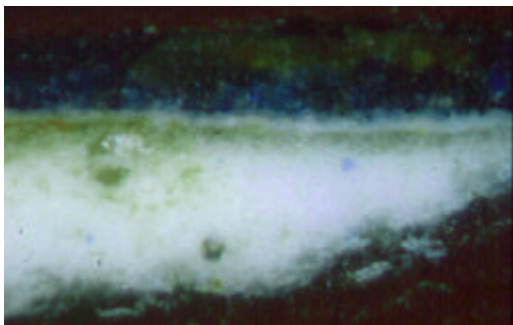


Superfície.

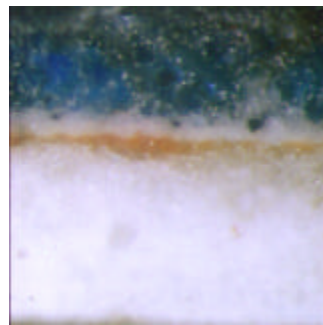


Revers.

**microscòpia òptica**



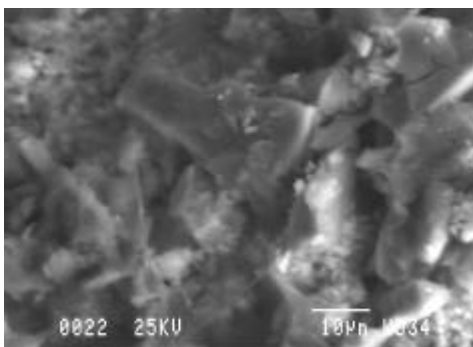
Secció transversal



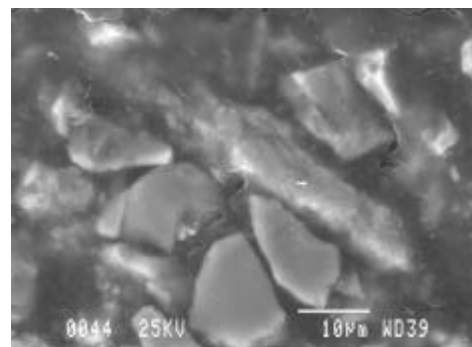
Descripció de l'estratigrafia

- ===== capa 1 vernís
- ===== capa 2 negre
- ===== capa 3 blau
- ===== capa 4 blanc
- ===== capa 5 vermell
  
- capa 6 preparació

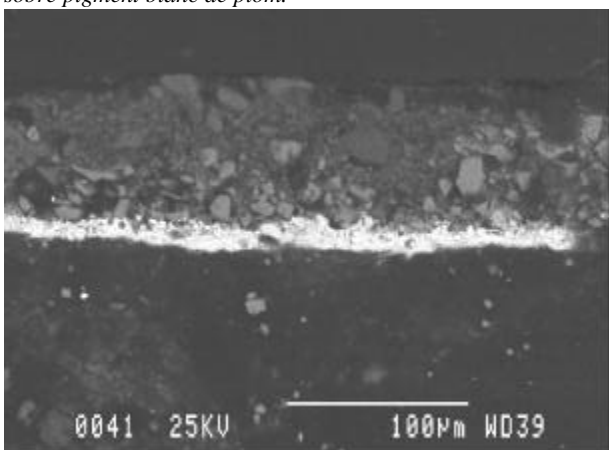
**microscòpia electrònica de rastreig**



Imatge d'electrons secundaris. Capa cromàtica blava (sense la pel·lícula de vernís i capa negra). Capa de pigment atzurita sobre pigment blanc de plom.

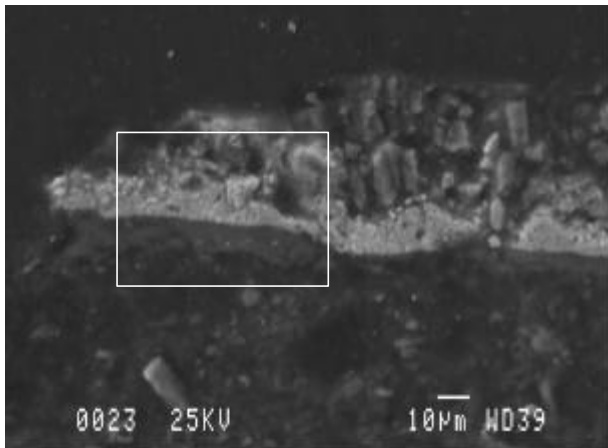


Imatge d'electrons secundaris. Secció transversal polida, detall de la capa cromàtica blava, partícules d'atzurita.

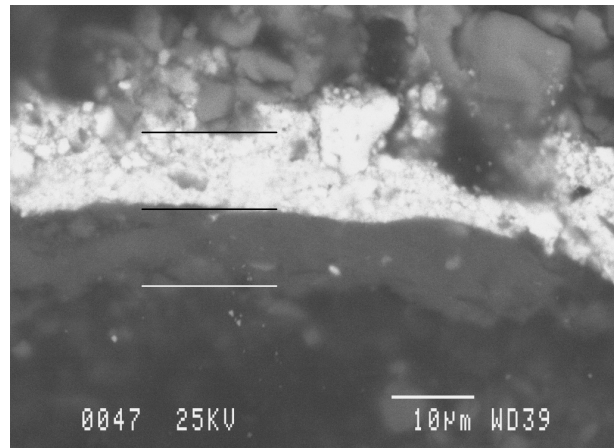


Imatge d'electrons retrodispersats. Secció transversal.





Imatge d'electrons secundaris.

Imatge d'electrons secundaris. *Detall capes cromàtiques (capa blanca i capa vermella).*

capes	gruix	color	composició elemental	fases inorgàniques associades
capa1		grogenc	--	
capa 2	~50µm	negre	Ca, P Ca (Si)	fosfats de calci (?) CaCO <sub>3</sub> SiO <sub>2</sub>
capa3	30-40µm	blau	Cu Ca	2CuCO <sub>3</sub> ·Cu(OH) <sub>2</sub> CaCO <sub>3</sub>
capa4	10µm	blanc + partícules negres	Pb	2PbCO <sub>3</sub> ·Pb(OH) <sub>2</sub>
capa5	10µm	vermell	Fe, Si, Al, Ti	argila i òxids de ferro
capa 6	>150µm	blanc	Ca, S	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O
fases	pigment negre: negre de carbó (compostos associats fosfats de calci, SiO <sub>2</sub> quars) càrrega del pigment negre: CaCO <sub>3</sub> calcita pigment blau: 2CuCO <sub>3</sub> ·Cu(OH) <sub>2</sub> atzurita (compost associat CaCO <sub>3</sub> calcita) pigment blanc: 2PbCO <sub>3</sub> ·Pb(OH) <sub>2</sub> hidrocerussita pigment vermell-terros: Fe, Si, Al, Ti argila i òxids de ferro substrat de preparació: CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O guix			
aglutinant	no determinat			

**observacions:**

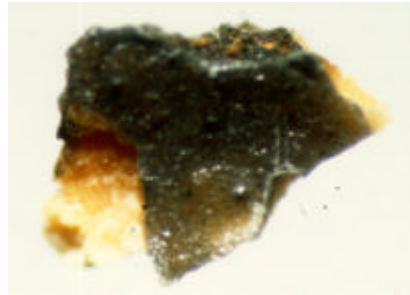
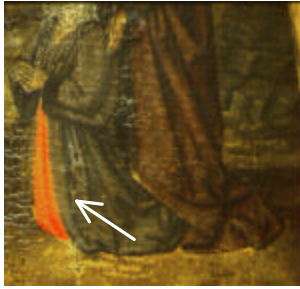
La mostra està extreta de la capa blava d'un dels figurants de l'episodi de l'epifania. En aquesta mostra, de color blau fosc, hi ha una capa de vernís superficial que no s'ha determinat.

Les capes 1 i capa 2 no es mostren com a capes ben delimitades, com més en superfície més proporció de pigment negre i com més a l'interior més augmenta la proporció de partícules d'atzurita. S'hi troben partícules de fins a 15µm de composició P i Ca. La irregularitat de la capa de partícules d'atzurita fa suposar que la capa negra pot no ser original; no obstant això, no es tenen prou dades per concloure aquesta hipòtesi.

Per sota de la capa d'atzurita hi ha una capa de blanc de plom amb una discreta dispersió de partícules negres (negre de C) que fa la funció de preparació cromàtica.

La capa 5, vermella, aparentment no fa cap funció cromàtica i el fet que es troba discontinua fa suposar que és una sobreposició de capes d'àrees de colors adjacents. La composició que presenta és característica d'una capa de bol, així pot correspondre a la preparació cromàtica del daurat situat a l'àrea propera al punt d'extracció.

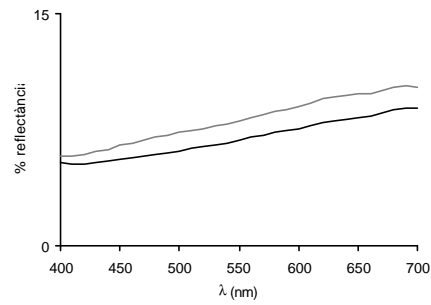
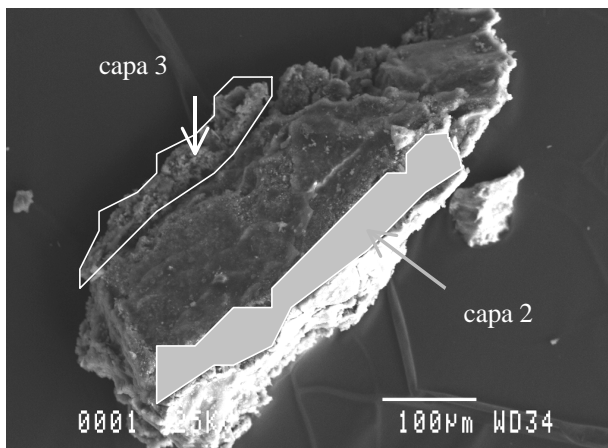
El substrat de preparació presenta una composició homogènia de guix.

**MOSTRA HE2**

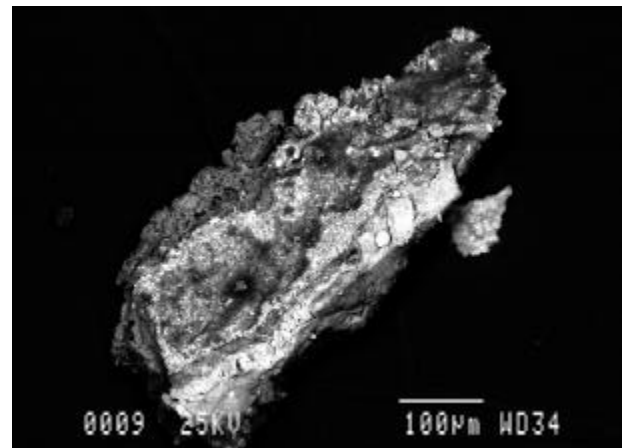
Superfície.



Revers.

**microscòpia electrònica de rastreig**

a) Imatge d'electrons secundaris. Secció transversal.



b) Imatge d'electrons retrodispersats.

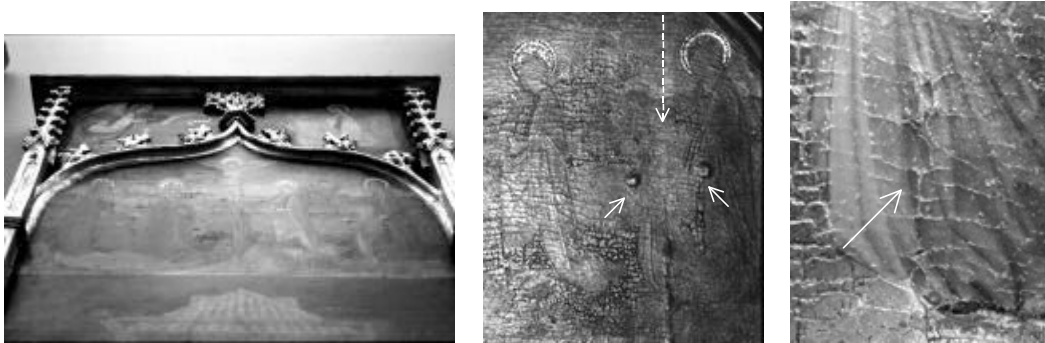
capes	gruix	color	composició elemental	fases inorgàniques associades
capa 1			Ba, S Al Ca Cr	BaSO <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ? CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O ?
capa 2			Pb Ca, P Fe (Mn, Si, Al, K)	2PbCO <sub>3</sub> ·Pb(OH) <sub>2</sub> Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ? argila+MnO <sub>2</sub> ?
			Pb Cu	
capa 3			Ca, S	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O

fases	pigment verd: compost de Cr pigment terra: Fe (Mn, Si, Al, K) pigment negre: negre de carbó (compostos associats fosfats de calci, SiO <sub>2</sub> quars) pigment blanc: 2PbCO <sub>3</sub> ·Pb(OH) <sub>2</sub> hidrocerussita substrat de preparació: CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O guix
aglutinant	no determinat

**observacions:**

La mostra està extreta del vestit, d'un to verd-marró, de la dona agenollada de la taula del calvari. El punt d'extracció és proper a una esclatxa.

L'estat de la superfície del retaule en general es mostra poc uniforme. A banda de les clivelles inherents a la tècnica pictòrica i al propi envelliment dels materials pictòrics també hi ha esclatxes estructurals (relacionades amb tensions de l'estructura de fusta) i prominències que es deuen, molt probablement, a claus que sobresurten de la taula. En algunes d'aquestes àrees s'hi reconeixen retocs de restauracions antigues però en d'altres és més confús. Cal recordar que el retaule presenta una capa superficial de vernís(?) envellit que dificulta notablement la lectura dels motius i dels colors.



*Fotografies en llum rasant.*

*a) Fotografia general de la taula del calvari. b) Detall, la línia discontinua indica la direcció d'una esclatxa estructural, les fletxes indiquen prominències de la capa pictòrica. c) Detall on es mostra l'estat de la superfície de la zona d'extracció de mostra.*

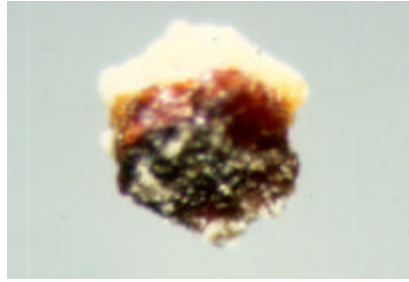
La mostra no es considera representativa de l'obra original, es tracta molt probablement d'un retoc (reintegració). Així ho indiquen tant la naturalesa dels compostos determinats com una estructura de capes poc definida i mal cohesionada.

En una primera capa, en part integrada amb una pel·lícula de vernís(?), es determina un percentatge important de BaSO<sub>4</sub> (barita) juntament amb un compost d'alumini (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>?) i CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O (guix), compostos que es relacionen amb una càrrega del pigment identificat amb un compost de crom (pigment on el crom actua com element cromòfor responsable del color verd); també s'hi determina blanc de plom i terra (Fe, Mn, Si, Al, K). En una segona capa, més interna, s'hi ha caracteritzat també una mescla de pigments; terra (Fe, Mn, Si, Al, K), blanc de plom i negre de carbó (s'ha determinat compostos de Ca i P que molt probablement es poden tractar de fosfats de calci associats a negre de d'os o similar).

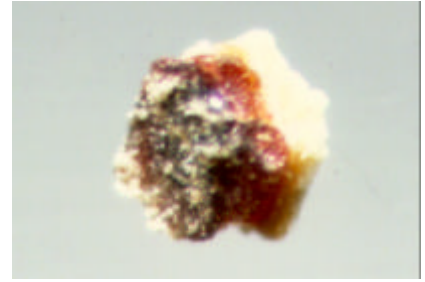
El sulfat de bari com a compost sintètic s'ha utilitzat com a càrrega de pigments en pintura artística des de l'últim quart de segle XIX. Els pigments de crom no s'utilitzen fins el segle XIX.

En capes més internes es troba una petita proporció de Cu que podria tractar-se de restes del pigment original. A la capa de preparació es determina guix i podria tractar-se de la preparació original.

**MOSTRA HE3**



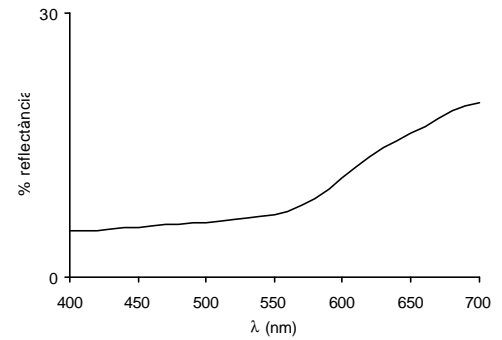
Superfície i estratigrafia.



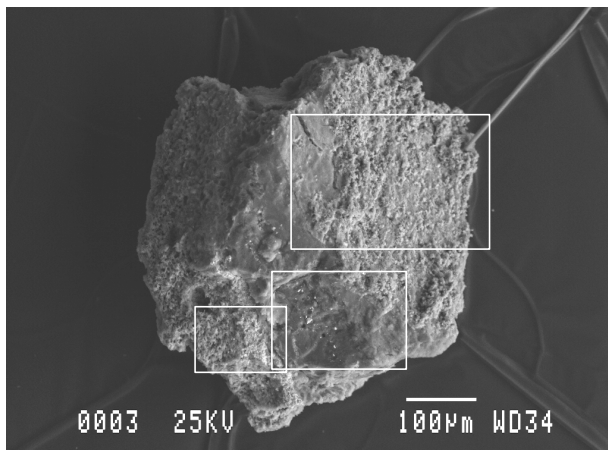
Superfície i estratigrafia .

- ..... capa 0
- ===== capa 1 carmí
- ===== capa 2 blanc+partícules vermelles
- ===== capa 3 preparació

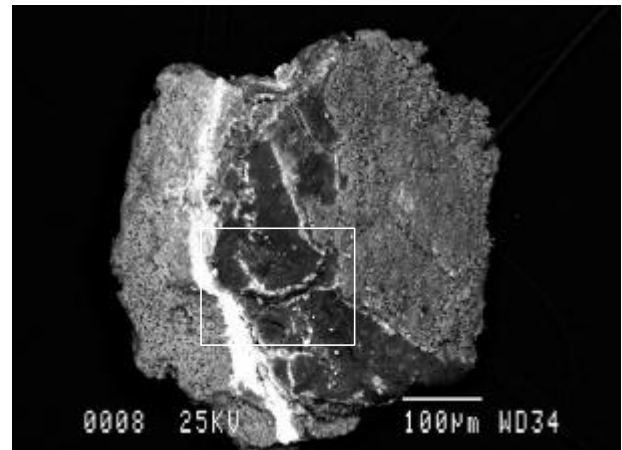
Descripció de l'estratigrafia.



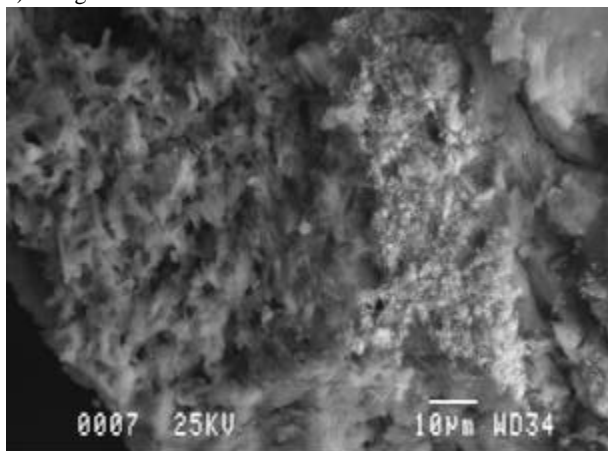
**microscòpia electrònica de rastreig**



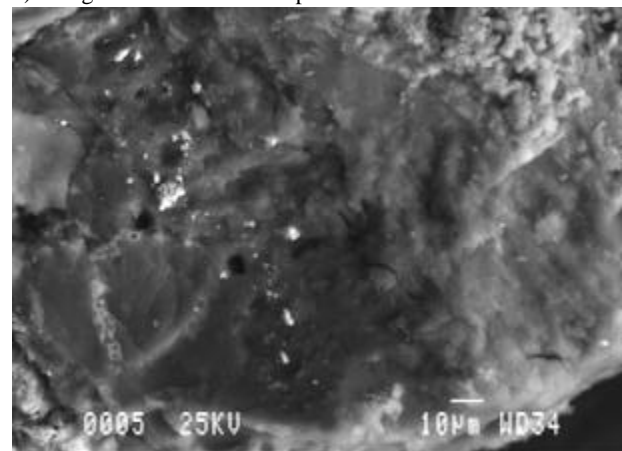
a) Imatge d'electrons secundaris. *Secció transversal.*



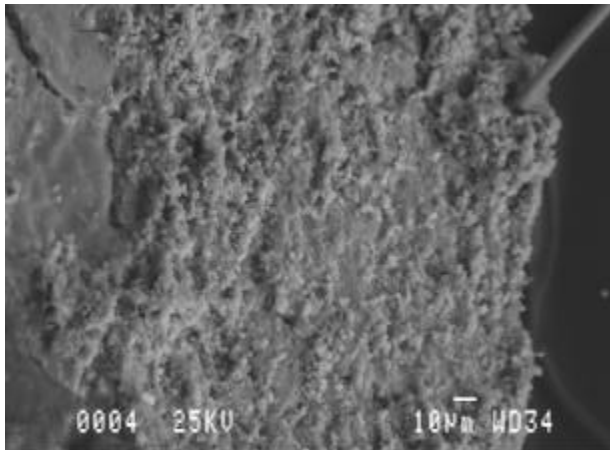
b) Imatge d'electrons retrodispersats.



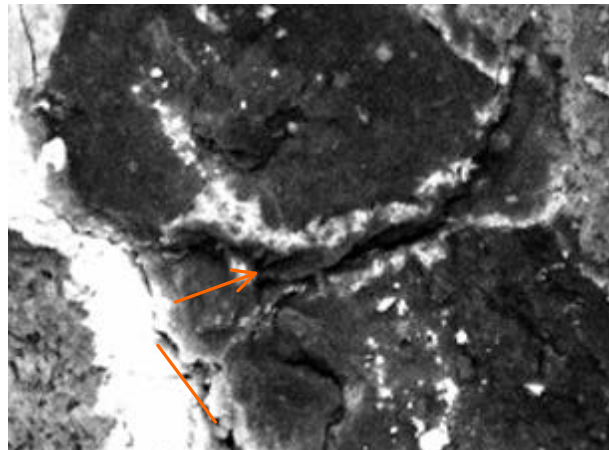
Imatge d'electrons secundaris. *D'esquerra a dreta s'observa la capa de preparació, de guix, la capa de pigment blanc de plom, i part de la capa cromàtica carmí.*



Imatge d'electrons secundaris. *S'observa la capa cromàtica carmí, s'hi ha determinat plom associat a carbonat de plom i Al, K, S, P, i Cl associat a una laca i a l'aglutinant.*



Imatge d'electrons secundaris. Cara superficial, s'hi determina oxalat de calci, guix, i (Si, Al, K, Fe associat a argila).



Imatge d'electrons retrodispersats. Detall de les capes cromàtiques. S'hi observa una fractura que comprèn tot el gruix de la capa cromàtica carmí i per on ha difós compost de Pb. D'altra banda s'hi observa la fractura horitzontal entre la capa de blanc de plom i la capa carmí.

capas	gruix	color	composició elemental	fases inorgàniques associades
capa0	<1µm		Ca Ca, S (Si, Al, K, Fe)	CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O argila
capa1	> 100µm	carquí	Pb Al, P, Cl, K, (S?), Ca	PbCO <sub>3</sub>
capa2	~ 20 µm	vermell	Pb (Hg, S)	PbCO <sub>3</sub> HgS
capa3	> 100µm	blanc	Ca, S	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O

fases	pigment blanc: PbCO <sub>3</sub> cerussita /2PbCO <sub>3</sub> ·Pb(OH) <sub>2</sub> hidrocerussita ? pigment carquí: laca no determinada (elements associats Al, K, S) pigment vermell: HgS cinabri substrat de preparació: CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O guix
aglutinant	no determinat

#### observacions:

Mostra extreta d'un vestit vermell/carquí d'un patge de la taula de l'epifania.

En aquesta mostra s'observa una capa superficial on s'ha determinat oxalat de calci dihidratat (weddelita), guix i argiles de pols atmosfèrica (Si, Al, K, Fe).

A la capa de color carquí s'hi ha determinat una petita proporció de blanc de plom, i una relació d'elements, Al, P, Cl, K, (S?), dels quals l'Al i potser K, S i Ca s'associen a un pigment laca i el P, Cl, K i Ca es relacionen amb l'aglutinant. Es troba una preparació cromàtica formada per una matriu de blanc de plom i una petita dispersió de partícules de sulfur de mercuri. Al substrat de preparació s'hi determina guix.

Per causa de la poca quantitat de mostra de què s'ha disposat no s'ha realitzat l'anàlisi per FTIR. No obstant això, els resultats obtinguts amb microscòpia electrònica i difracció de raigs X mostren una gran semblança a les mostres de color carquí del retaule del Conestable.

## 8

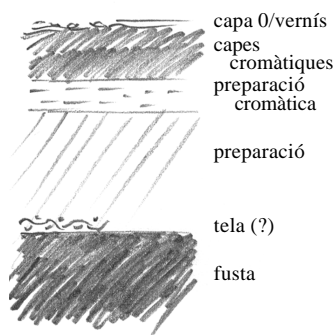
# DISCUSSIÓ DE RESULTATS

Els resultats es discuteixen agrupant els aspectes més significatius: estratigrafia, colors i materials.

Es tracten totes les dades conjuntament (en queden excloses les mostres que no es consideren originals) i es fa prevaler el color dels materials, la naturalesa química i com es troben aplicats; finalment, es parla sobre el seu origen. Es detalla en tots els casos el procediment d'identificació. Es posa especial èmfasi als materials inorgànics, que són la major part dels pigments caracteritzats tret dels pigments laca. Pel que fa als compostos orgànics, que actuen d'aglutinants, es comenten dins els apartats dedicats a la manera com es troben aplicats els pigments.

Es reserva la discussió entre peces per al final, fonamentalment dedicada a mostrar les diferents barreges de materials i maneres d'aplicar les capes pictòriques.

### 8.1. ESTRATIGRAFIA



En general la seqüència de capes determinada correspon a un suport de fusta, una tela (ocasionalment), una preparació de color blanc, les capes cromàtiques i una capa de vernís i/o una capa d'alteració i brutícia.

#### **Suport (fusta i tela)**

El suport, en tots els casos, és de fusta, i no se n'ha fet l'estudi per a cap dels retaules<sup>I</sup>. Que el suport sigui de fusta condiciona els materials pictòrics i el seu comportament causat tant per la pròpia estructura, juntures de les posts, claus,..., com pels seus moviments de dilatació o contracció relacionats amb la seva naturalesa higroscòpica.

Concretament en el retaule del Conestable, les observacions fetes durant la restauració han permès detectar la presència de teixit sobre de la fusta. Les observacions s'han fet en algunes clivelles de juntures i també en algunes zones on hi ha hagut despreniment de material pictòric. Això fa suposar que tota la taula podria estar entelada. Malgrat tot, és una hipòtesi no corroborada.

<sup>I</sup> Un estudi complet del suport, tipus de fusta utilitzada, de talla, gruix, travessers, llarguers, unions, claus de fixació etc. seria interessant de cara a completar l'estudi dels materials i per establir comparacions entre tallers.

Retaule de Conestable, taula de l'Epifania. Sant Josep.



arxiu SRBM



Vista de la tela interna que s'observa a causa del despreniment de capes pictòriques.

Retaule del Conestable, taula de la Nativitat, Verge.



arxiu SRBM



Vista de la tela interna corresponent a una zona d'unió de fustes. La tela no ha aconseguit amortir el moviment de la fusta i, per tant, s'ha produït una fractura a la massa pictòrica (discontinuitat de la capa pictòrica).

Una tela encolada sobre la fusta fa la funció d'uniformitzar la superfície del suport, especialment en aquelles zones on es presenten irregularitats causades pels nusos de la fusta o a les juntures de posts i a les fissures. És una pràctica que es remunta de molt antic i està descrita en diferents tractats relacionats en les arts de la pintura. És, com diu Giorgio Vasari<sup>1</sup>, “...mettere per tutto, con cola di carnicci, tela lina, e poi sopra quella ingessavano per lavorarsi sopra,...”. Sovint només s'hi han adherit tires de tela. Així ho explica Cennino Cennini<sup>2</sup>: després d'haver aplicat una capa de cola adherir tires de tela de lli impregnades de cola. Així, per exemple, a la pintura italiana<sup>3</sup> durant els segles XIII, XIV i fins al segle XV el teixit de lli s'aplica sobre tota la superfície suport, durant la segona meitat del segle XV el teixit de lli s'utilitza com a bandes posades a les juntes o nusos de la fusta per tal d'atenuar els

efectes del moviment de la fusta sobre la capa pictòrica. La utilització de la tela com a suport autònom<sup>3</sup> té els seus inicis, de diferents maneres, cap al 1450 a Itàlia, cap al 1460-1500 a Flandes, també al segle XV a França i al segle XVI a Alemanya.

L'adhesió de cola, tela encolada o capes de preparació a la fusta es produeix conjuntament per interaccions químiques febles (contribució de forces de Van der Waals) i mecàniques segons la textura i la porositat.

La disposició de les capes pictòriques aplicades per Jaume Huguet, bé sigui directament sobre el suport de fusta, bé sobre la tela, segueixen una tipologia general. La microscòpia òptica i la microscòpia electrònica han permès observar aquesta estructura de capes, que s'estructura en una base o substrat de preparació blanc, per sobre del qual es troben les diferents capes cromàtiques.

### **Substrat de preparació**

La capa de preparació, blanca, es presenta homogènia i de característiques semblants per tot el gruix. Naturalment, per la major part de mostres no es té el gruix complet de les capes de preparació, però per algunes mostres s'han agafat gruixos de fins 0.8 mm, les quals poden donar idea de l'estat i naturalesa de la preparació general.

Mitjançant la difracció de raigs X i FTIR s'ha determinat  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  guix. Amb microscòpia electrònica hem observat la dimensió de partícula i les diverses morfologies associades. La dimensió de partícula és petita, de (3 $\mu\text{m}$  - 6 $\mu\text{m}$ ), i en general de formes allargades; es troben també alguns aglomerats de diferents dimensions dispersos.

Amb l'anàlisi puntual per EDS a partícules s'han determinat algunes impureses d'origen natural amb composició elemental Mg i Ca que s'ha associat a carbonats com la dolomita, o de silici que s'ha associat a quars.

El  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  es troba aglutinat amb una substància orgànica de naturalesa proteica caracteritzada amb l'espectroscòpia d'infraroig FTIR, que per comparació amb els espectres de referència es relaciona amb una cola animal, col·lagen. Per obtenir-ne més informació es proposa una anàlisi de la composició en aminoàcids mitjançant la tècnica instrumental HPLC, la mostra de capa de preparació amb col·lagen cal hidrolitzar-la i analitzar-la fent un previ procés de derivatització. Amb aquesta finalitat s'han reservat uns pocs fragments de mostra.

### *Caracterització*



## Origen

El guix és d'origen natural. És un mineral del qual es troben dipòsits arreu i el seu ús en pintura ha estat molt generalitzat.<sup>II, III</sup> El guix natural extret és molturat i homogenitzat i després pot ser tèrmicament deshidratat a la fase  $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , bassanita. La regularitat de les partícules de guix indiquen que, calcinat o no, s'ha fet un procés d'amassat en aigua i mòlt amb aigua i/o cola. Els aglomerats puntuals de partícules poden correspondre a fraccions que no s'haurien hidratat en aquest procés. La cola s'infla quan es deixa reposar en aigua formant un gel i en aigua calenta s'hidrolitza parcialment i es solubilitza. Les molècules de col·lagen es troben unides les unes a les altres per enllaços d'hidrogen. La baixa proporció de cola i porositat podria ser indicatiu d'haver tractat, mesclat, el guix encara humit amb la solució de cola animal calenta. El fet de presentar una sola capa de preparació, que no vol dir que hi hagi una sola capa d'aplicació sinó una única composició química i característiques de densitat, granulometria i morfologia semblants, marquen una diferència respecte a les taules de finals del segle XV de la regió de la Toscana on es troba d'una manera bastant generalitzada la tendència d'aplicar una doble capa de preparació blanca (*gesso grosso i gesso sottile*), com es demostra en el treball de Martin, Sonoda i Duval (1992) sobre un conjunt de taules italianes<sup>4</sup>. I tal com indiquen, és una metodologia que s'explica al tractat de Cennino Cennini<sup>IV</sup>. L'aplicació d'una sola capa de guix es demostra en el mateix

<sup>II</sup> Del tractat de Teòfil. *Schedula Diversarum Artium*. Capítol XIX. “*Emblanquinament amb guix sobre pell i fusta*. Després d'això pren guix calcinat a la manera de la calç, o creta, amb les quals s'emblanquinen les pells, i l'has de moldre amb cura sobre una pedra amb aigua. Després posa-ho dins un pot de terrissa, aboca-hi la cola de pell, i col·loca-ho al foc a fi que es torni líquida la cola, i llavors amb un pinzell faràs una passada lleugera sobre el cuir. I quan estigui sec, en faràs una altra una mica més espessa, i si calgués una tercera. Quan estigui completament sec, [igual a fregant amb un ferro] agafa l'herba que s'anomena *asperella*, que creix a semblança del jonc i és nuosa; la qual colliràs a l'estiu i assecaràs al sol. Amb ella fregaràs l'objecte emblanquinat fins que es torni llis i brillant. Si faltés cuir per cobrir les taules, cobreix-les, de la mateixa manera i amb la mateixa cola, amb una tela nova de lli o de cànem de qualitat mitjana”. C. Escalopier. *Théophile prète et moine. Essai sur divers arts* 1996 (1843 París).

<sup>III</sup> Del manuscrit de Bolonya. *Il libro dei colori, segreti del sec. XV* (Guerrini Ricci, 1887). “*A fare gesso sottile: piglia la chiavarda del gesso lucida e metila a mollo in vaso, si che l'acqua stia di sopra al gesso, e miscola molto bene omne di 3 o 4 volte, e in capo de 5 di tolli una stacia e cola fora l'acqua: e se tu la triti, serà più sottile. De poi fanne pagnetti e mectile sopra coppì novi, o vero matone, a ciò che se sciugano. Poi la ripone e fino che se sciugano guarda non vi vada polvere né altra bructura, e serà bello gesso sottile*”. Fragment ressenyat per Franco Brunello a les notes al llibre *Cennino Cennini. Il libro dell'arte*; Neri Poza, 1997 (1982).

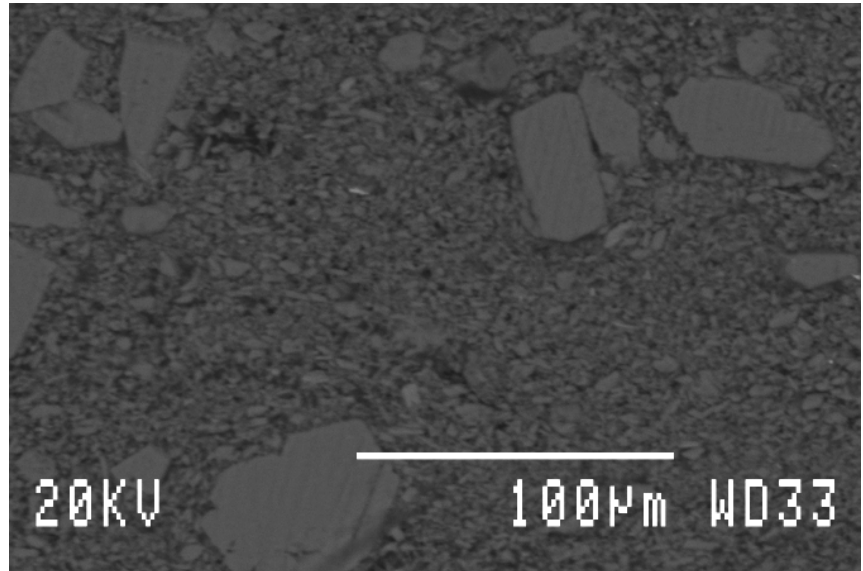
<sup>IV</sup> Del tractat de Cennino Cennini. *Il libro dell'arte*. Capítol CXV. *In che modo si debbe ingessare un piano di tavola, a stecca, di gesso grosso*. “*Poi abbi gesso grosso, cioè volteriano [de la zona de Volterra], ch'è purgato ed è tamigiato a modo di farina. Mettine uno scodellino in sulla prieta proferitica, e macina con questa colla bene, per forza di mano, a modo di colore*.”

Capítol CXVI. *Come si fa il gesso sottile da ingessare tavole* “*Ora si vuole che tu abbi d'un gesso el quale si chiama gesso sottile; el quale è di questo medesimo gesso, ma è purgato per bene un mese, tenuto in molle in un mastello: Rimena ogni di l'acqua, che quasi si marcisce, ed escene fuori ogni focor di fuocco, e viene morbido come seta. Poi si butta via l'acqua, fassene come pane, lasciassi asciugare;...*”

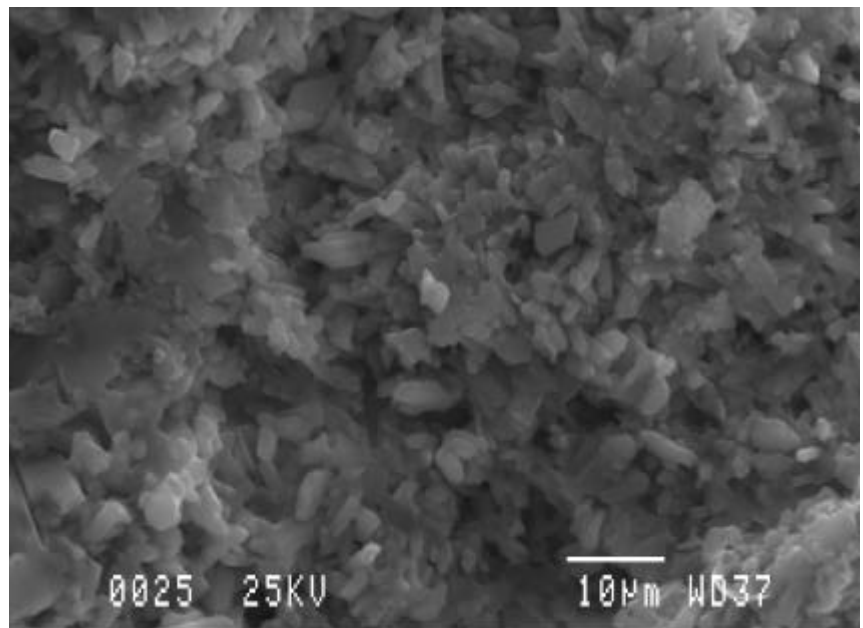
Capítol CXVII. *Come s'ingessa una ancona [taula] di gesso sottile, e a che modo si tempera*. “*...togli di questo gesso sottile; a pane a pane mettilo in una catinella d'acqua chiara; lascialo bere quant'acqua e' vuole. Poi il metti a poco a poco in sulla prieta proferitica e, senza mettervi altr'acqua dentro, perfecttissimamente il macina nettamente. Poi'l metti in su'n on pezzo di panno lino, forte e bianco; e così fa'tanto che n'abbi tratto un pane. Poi el rinchiudi in questo panno, e strucalo bene, che l'acqua n'esca fuori quanto più si può.(...) E vuole essere il gesso sottile temperato meno che'l gesso grosso.(...) Togli il pane di questo gesso, e col coltellino il taglia sottile, come tagliassi formaggio; e metti in questa pignatta. Poi vi metti su della colla; e*

treball, és estès al segle XV per les altres escoles italianes. Per altra banda, en el manuscrit de Bolonya (primera meitat del segle XV) es descriu l'aplicació d'una sola capa. Si bé un tipus d'aplicació o altre no és estrictament reservada a una zona geogràfica, sí que es marquen tendències.

Imatge obtinguda al microscopi electrònic amb electrons retrodispersats de la capa de preparació de la mostra H13, mostra polida, del retaule del Conestable.



Imatge obtinguda al microscopi electrònic amb electrons secundaris de la capa de preparació de la mostra H34, fractura fresca, del retaule del Conestable.

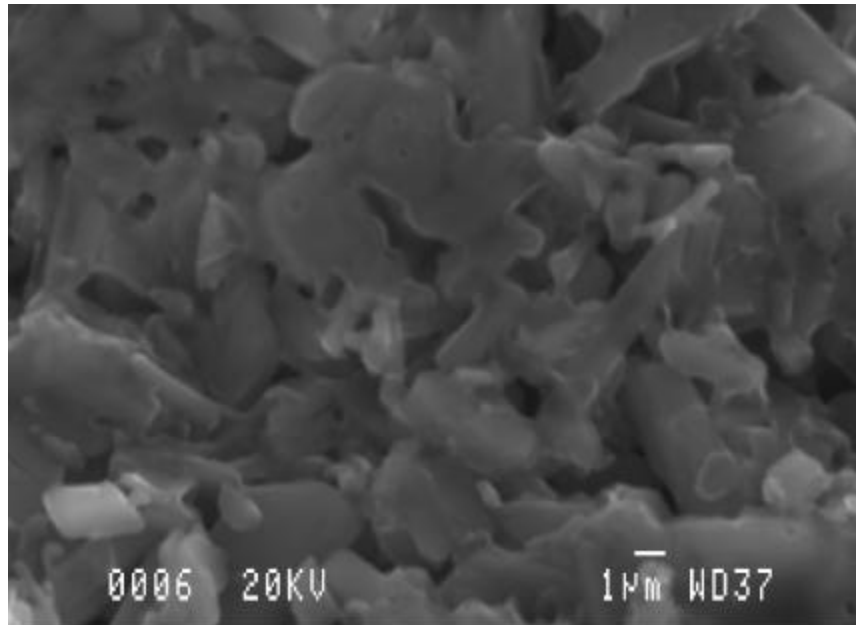


*colla mano va' disfacciendo questo gesso, come facessi una pasta da fare frittelle, pianamente e destramente, che non ti facci spiuma. Poi abbi una caldare d'acqua, e falla ben calda, e metitivi questa pignatta di gesso temperato. (...) e per questo modo, sempre tenendo il tuo gesso caldo, ne da'in su' piani per lo meno otto volte."*

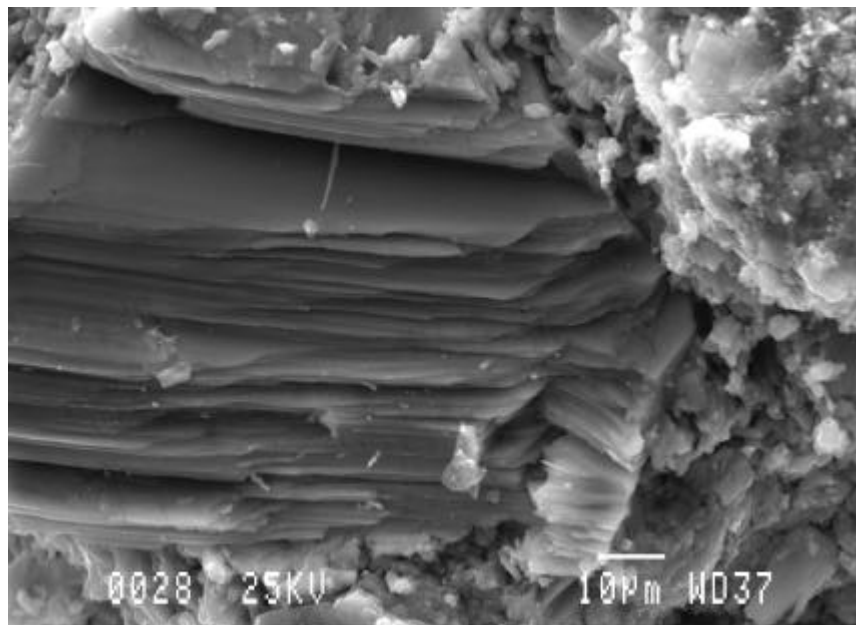
Capitolo CXVIII. *Come si può ingessare di gesso sottile, none avendo ingessato prima di gesso grosso. "Ancora si può bene incollare due o tre volte, come da prima ti dissi, cotali lavoriuZZi piccoli e gentili; e darne solo di gesso sottile tante volte, quanto per pratica vedrai che bisogno sia"*

Brunello, F. Cennino Cennini, *Il libro dell'arte*. Neri Pozza Editore, 1982, 1997

Imatge obtinguda al microscopi electrònic amb electrons secundaris de la capa de preparació de la mostra H1 del retaule del Conestable. S'hi observen les partícules de pigment aglutinades amb un medi orgànic. Les anàlisi han determinat un aglutinant proteic, probablement cola animal.



Imatge obtinguda al microscopi electrònic amb electrons retrodispersats de la capa de preparació de la mostra H33 del retaule del Conestable. Aglomerat laminar.



Aquesta preparació magra, és a dir, porosa i adsorbent, bàsicament de  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  i una petita quantitat d'aglutinant proteic, probablement cola animal, fa diverses funcions, uniformitza la superfície, té una porositat que facilita el procés d'assecat de les capes pictòriques, i el fet de ser blanca dóna major lluminositat. Aquestes capes de guix, poc flexibles, s'adapten bé a un suport com la fusta.

Les mostres en què s'ha caracteritzat únicament  $\text{CaCO}_3$ , calcita, o amb una proporció elevada s'han considerat mostres no originals (retocs).

### Capas cromàtiques

És bastant comú trobar una capa, que hem anomenat preparació cromàtica, que en els colors vermells està formada per blanc de plom i HgS en més o menys proporció, en els blaus per blanc de plom i negre de carbó en poca proporció, en els verds per blanc de plom pel “pigment verd” i en alguns casos per groc d’òxid de plom i estany. De vegades, però, aquesta preparació es tracta només d’una capa blanca de blanc de plom. En els metalls, tant per l’or com per la plata, la preparació cromàtica és de color vermell; argiles, feldspats i òxids de ferro, l’anomenat bol. Els daurats sovint són tractats en relleu per destacar alguns punts o motius per l’efecte que es produeix quan hi reflecteix la llum. Per alguns colors com el groc, els liles, ocres, i alguns verds només trobem una capa cromàtica, en alguns casos amb una veladura superficial. En aquells colors en què es troba una preparació cromàtica, per sobre hi ha disposades una o diverses capes cromàtiques que, en colors com els vermells i verds, les més superficials sovint hi són com veladures. Per sobre d’aquestes capes hi ha, el que hem anomenat capa 0, que correspon a deposicions de brutícia, de guix i d’oxalat de calci i en alguns casos vernís alterat o ceres de fixació...

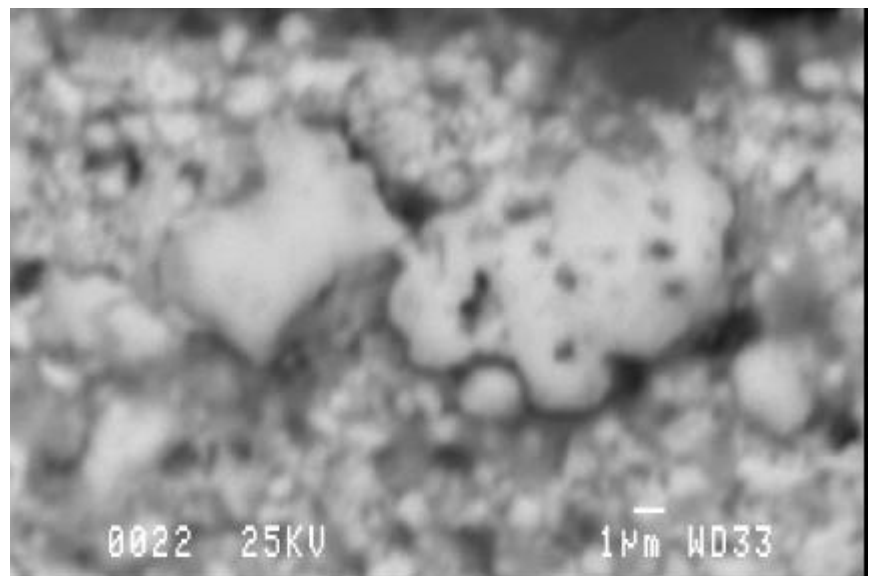
## 8.2. PIGMENT BLANC

### Pigment blanc de plom

Com a pigment blanc s’ha caracteritzat una mescla de carbonat de plom/carbonat bàsic de plom,  $\text{PbCO}_3/2\text{PbCO}_3\cdot\text{Pb}(\text{OH})_2$ . La distribució de dimensió de partícula és de 1-2 $\mu\text{m}$  i agregats de partícules de majors dimensions.

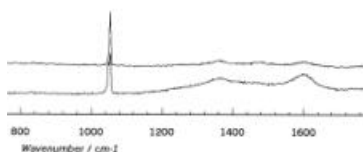
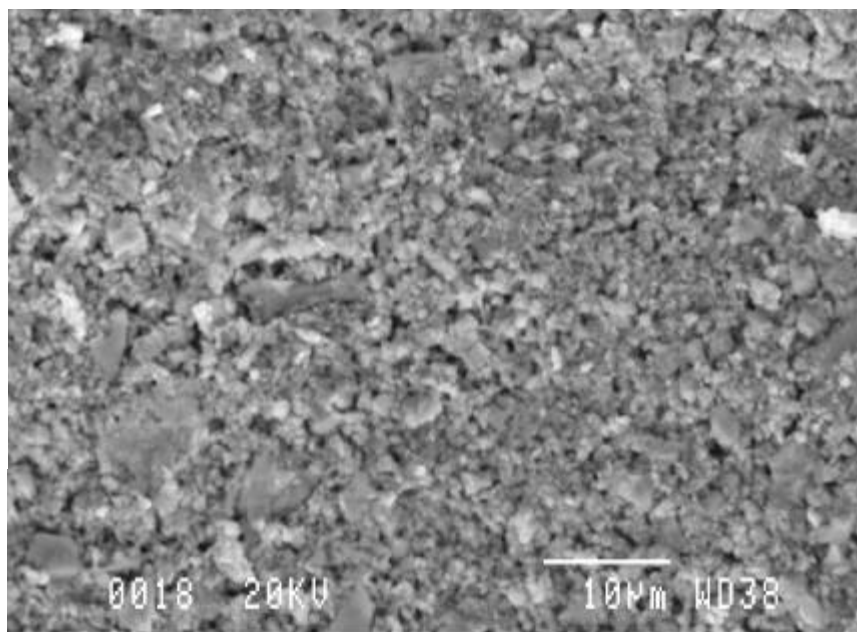
#### *Caracterització*

Imatge obtinguda al microscopi electrònic de rastreig, a 25kV i 1nA. Correspon a la capa de pigment blanca de la secció polida de la mostra HT11 del retaule de Sant Abdó i Sant Senén.

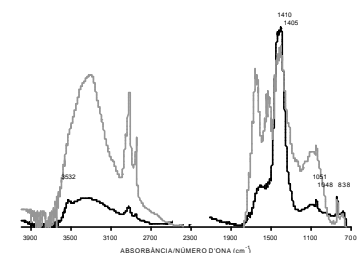


Imatge obtinguda al microscopi electrònic de rastreig, a 25kV i 1nA. Correspon al revers de la capa de pigment blanca de la mostra H7 del retaule del Conestable.

En aquesta imatge, i en l'anterior, s'hi observen les partícules de pigment amb una distribució de dimensió de partícula 1-2µm i aglomerats de fins a 10µm.



Espectre Raman, mostra H9 (retaule del Conestable), es determina blanc de plom (1052 cm<sup>-1</sup>) i negre de carbó. A l'espectre inferior s'observa un desdoblament de la banda (cerussita/hidrocerussita).



Espectre FTIR mostra H14 (retaule del Conestable), es determina blanc de plom. A l'espectre gris es determina blanc de plom i rovell d'ou.

L'estructura dels compostos ha estat ben determinada, tant per l'espectroscòpia FTIR com per difracció de raigs X. També puntualment s'ha fet l'assaig amb la tècnica d'espectroscòpia Raman. S'han determinat clarament les dues fases PbCO<sub>3</sub> i PbCO<sub>3</sub>·Pb(OH)<sub>2</sub>. A la bibliografia generalment només es contempla el compost bàsic com a pigment, però les nostres anàlisis manifesten una clara coexistència de les dues fases i amb relacions variables<sup>V</sup>. Per difracció de raigs X gairebé sempre apareixen PbCO<sub>3</sub> cerussita (JCPDS-5-0417) i 2PbCO<sub>3</sub>·Pb(OH)<sub>2</sub> hidrocerussita (JCPDS-13-0131) conjuntament.

Les bandes característiques dels espectres FTIR<sup>5,6,7,8</sup> són: hidrocerussita 683, 780, 851, 1045, ~1410, 1736, 3530 cm<sup>-1</sup>/ cerussita 677, 838, 1051, 1102, ~1400, 1727 cm<sup>-1</sup>. Els espectres Raman<sup>9,10</sup> presenten una banda intensa a ~1050 cm<sup>-1</sup>.

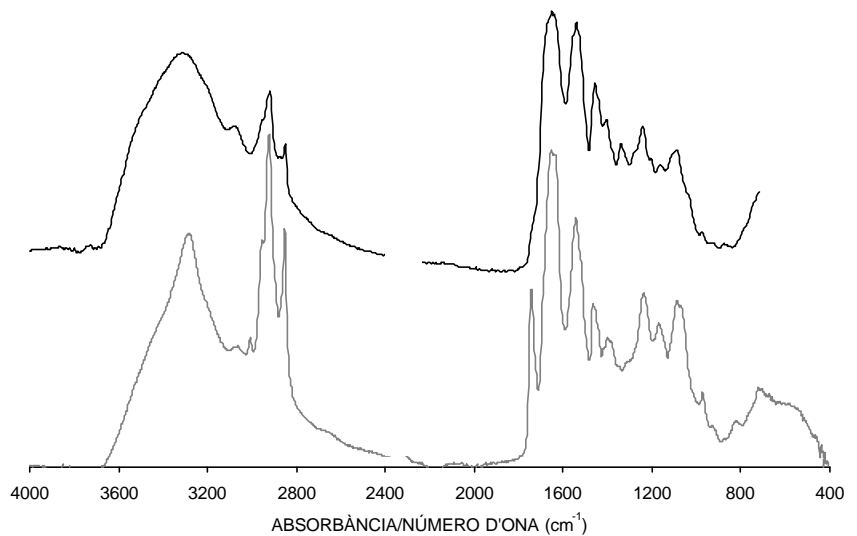
Com a medi aglutinant del blanc de plom s'ha identificat rovell d'ou (o ou). La complexitat dels espectres es pot atribuir en gran part a la mescla de substàncies, a l'envelliment i a productes de degradació dels compostos orgànics i a possibles reaccions entre les substàncies. La intensitat relativa de les absorbcions es veu alterada per la presència dels carboxilats com a resultat dels productes de saponificació dels triglicèrids i el blanc de plom. La interpretació dels espectres FTIR s'ha fet amb dades complementàries, d'espectres de referència de sistemes semblants i de les pròpies mostres. Així, per exemple, ha estat de gran

<sup>V</sup> A les mostres analitzades del quadre amb tècnica a l'oli *Sant Francesc canvia la roba a un pobre* de la Sèrie de Sant Francesc, d'Antoni Viladomat (s.XVIII) també s'hi va determinar la coexistència de PbCO<sub>3</sub>/PbCO<sub>3</sub>·Pb(OH)<sub>2</sub> mitjançant la difracció de raigs X i FTIR. Nati Salvadó 1993, Tesi de llicenciatura UB.

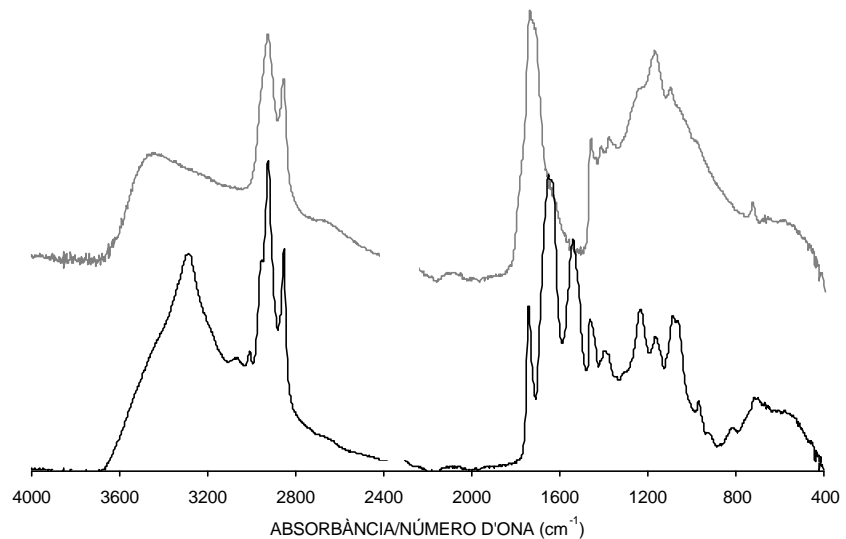
ajut conèixer a quines capes cromàtiques es determina fòsfor, element que ha corroborat la presència de rovell d'ou (o ou sencer). Només dos dels aglutinants tradicionals contenen un percentatge important de P a la seva composició, l'ou i la caseïna, aquest darrer en menor proporció. El perfil de l'espectre IR obtingut s'ajusta al d'ou (segons les consideracions esmentades) i no pas al de la caseïna, només proteic i amb grans semblances amb els altres aglutinants proteics com la cola animal o la clara d'ou.

Per diferenciar rovell d'ou respecte d'un oli assecant s'han tingut en compte diferents consideracions: el perfil i la posició de bandes de les vibracions de tensió C-H dels grups alifàtics. L'oli assecant presenta bandes a  $2926$  i  $2855\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_2$ ) i una esquena a  $\sim 2960\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_3$ ), mentre que l'ou presenta bandes a  $2954\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_3$ ),  $2922$  i  $2850\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_2$ ) i també una banda ampla i de poca intensitat a  $3080\text{ cm}^{-1}$ .

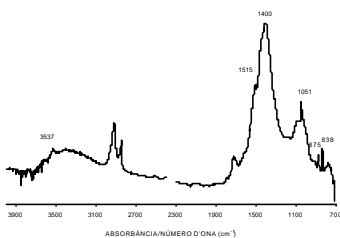
Espectres FTIR: en gris de rovell d'ou i en negre de cola de conill (producte Moreu) ambdós amb un any d'envelliment. Els espectres s'han obtingut utilitzant una cel·la de diamant com a portamostres, amb un condensador de feix  $\times 4$ , 125 scans i resolució  $4\text{ cm}^{-1}$ .



Espectre FTIR : en gris d'oli de llinosa, en negre de rovell d'ou (emulsionat) ambdós deixats assecar (envellir) durant un any. Els espectres s'han obtingut utilitzant una cel·la de diamant com a portamostres, amb un condensador de feix  $X^4$ , 125 scans i resolució  $4\text{cm}^{-1}$ .



La presència de blanc de plom modifica l'espectre: les bandes d'absorció del C=O  $1740$  (w) i  $1736$  (w)  $\text{cm}^{-1}$  del blanc de plom es troben barrejades amb el grup alquil C-C i carbonil dels èsters característics associats als triglicèrids. La banda a  $\sim 1736$   $\text{cm}^{-1}$ , menys intensa pel rovell d'ou, va disminuint d'intensitat amb l'envelliment. Aquest fet, juntament amb la pèrdua de senyal a aquestes freqüències en utilitzar un portamostres de diamant, fa que no s'observi clarament la banda en els espectres enregistrats d'algunes mostres. Els canvis produïts pel blanc de plom en l'asseccament dels olis assecants dona com a resultat la presència de dues noves bandes a  $1622$  i  $1515$   $\text{cm}^{-1}$  que s'atribueixen a la formació d'anions carboxilat a causa de la reacció de saponificació dels èsters i a la desprotonació dels àcids carboxílics pel blanc de plom. Les sals d'àcids grassos de plom són químicament estables<sup>11</sup>. Val a dir que la formació d'aquests carboxilats del metall es proposa com un fet important en el manteniment de la duresa de les pel·lícules d'oli amb pigment envellides. Així, en l'ou apareix com un aparent desdoblament de la banda de  $1545$   $\text{cm}^{-1}$  (grup amina) i dona dues bandes a  $1545$  i  $1515$   $\text{cm}^{-1}$ , mentre que en l'oli com a aglutinant apareix un única banda a  $1515$   $\text{cm}^{-1}$  aproximadament.



Espectre FTIR de la capa cromàtica d'una mostra de color blanc, pigment blanc de plom (carbonat de plom/carbonat bàsic de plom) de la pintura a l'oli de *Sant Francesc canvia la seva roba per la d'un pobre* de la sèrie de sant Francesc (1722-1724), d'Antoni Viladomat. Els espectres es van obtenir utilitzant una cel·la de diamant com a portamostres, amb un condensador de feix  $X^4$ , 125 scans i resolució  $4\text{cm}^{-1}$ .

Tant l'ou com els olis assecants són medis que contenen unitats de triglicèrids formats per èsters insaturats. De tota manera, les proteïnes hi són tan sols presents en el rovell d'ou. Així, la presència de rovell d'ou es demostra també per les absorbàncies degudes a les proteïnes de l'ou (enllaços amida) a  $3289$ ,  $3080$ ,  $1654$ ,  $1632$   $\text{cm}^{-1}$  i una banda a  $1542$   $\text{cm}^{-1}$ . És més difícil discernir entre rovell d'ou i ou sencer (rovell i clara), caldria una anàlisi quantitativa dels aminoàcids (iguals quan a la

composició qualitativa, les diferències són quantitatives), assaigs que es podrien realitzar amb tècniques cromatogràfiques (en fase de desenvolupar la metodologia adequada per HPLC).

El fet de donar bona resposta a totes les tècniques aplicades per caracteritzar el blanc de plom fa que es tingui una composició inequívoca del pigment, però quan es troba barrejat amb altres compostos sol donar moltes interferències. Per exemple en els espectres EDS apareixen interferències entre les línies M del Pb i les línies K del S i del Cl i les línies M dels elements Hg, Au, i les línies L del Pb amb la  $K\alpha$  de l'As, etc. D'altra banda l'elevat voltatge d'acceleració, de 25keV, necessari per identificar la presència d'elements d'elevat nombre atòmic, provoca una elevada contribució del soroll de fons deguda al Pb, amb un perfil decreixent a majors keV, que pot arribar a solapar línies d'altres elements minoritaris.

#### Aplicació

El blanc de plom el trobem aplicat com a pigment sol i en mescles amb tots els altres pigments caracteritzats. La seva funció a les mescles és diluir els altres pigments obtenint colors menys saturats i més lluminosos, alhora que ofereix opacitat a les capes cromàtiques que contenen pigments poc cobrents.

També el trobem a la base de les capes de preparació cromàtiques llevat de les preparacions per làmines metàl·liques d'or o plata.

#### Origen

El pigment  $PbCO_3/2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$  conegut amb el nom de *blanc de plom*<sup>12,13</sup> i obtingut artificialment, ja era conegut en època clàssica<sup>VI</sup> (*cerussa*). El procés de fabricació<sup>VII</sup> es basa en la reacció de làmines de plom amb vinagre en un recipient tancat o bé trossos de plom submergits en el vinagre. A les diferents receptes hi ha certes modificacions, com ara la temperatura (situant els recipients sobre fens,...), exposats a  $CO_2$  (producte de procés de fermentació), deixant el producte obtingut exposat a l'aire (permet la carbonatació posterior), etc.

La petita mida de partícula, i també la puresa, en què s'ha determinat corroboren aquest origen artificial.

<sup>VI</sup> Plini descriu el procés ambdós mètodes mentre que Teofrasto i Vitruvi fan referència només al procés de vapors de vinagre. *La fabbrica dei colori*, Bagatto, Roma 1986

“Los rodios lo preparan de la siguiente manera: colocan sarmientos en unas tinajas y los rocían con vengre; sobre los sarmientos ponen unas planchas de plomo; cierran las tinajas con unas tapaderas, para que no se produzca ninguna emanación hacia el exterior. Cuando pasa un tiempo determinado, abren las tinajas y obtienen ya el albayalde, que se ha generado a partir de las planchas de plomo.” *Los diez libros de arquitectura. Vitruvio*. Traducció de José Luis Oliver Domingo. Alianza forma, 1995.

<sup>VII</sup> Del tractat de Teòfil. *Schedula Diversarum Artium*. Capítol XLIV. “De cerosa et minio. Per a fabricar *cerosam*, fes aprimar làmines de plom, i després de col·locar-les seques en una fusta buidada (...), hi aboques vinagre calent o orina, i ho cobreixes. Al cap d'un mes, ho destapes, treus el que sigui blanc i ho tornes a posar de nou com abans.” [*cerosam*: blanc de plom]. C. Escalopier. *Théophile prète et moine. Essai sur divers arts* 1996 (1843 París).

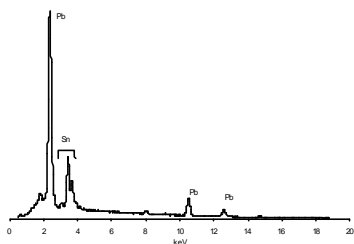


Val a dir que el blanc de plom no era un color adequat en pintura al fresc per la seva possible reacció amb la calç humida, perquè s'enfosquia, però en canvi ha estat un pigment de molta utilització en pintura al tremp i pintura a l'oli fins al segle XIX i encara utilitzat al segle XX.

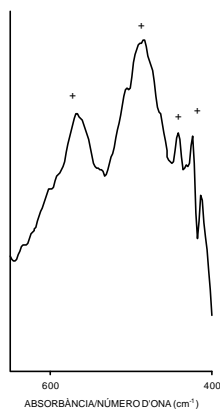
### 8.3. PIGMENTS GROCS

#### Pigment groc de plom i estany

##### Caracterització



Espectre EDS d'una partícula de pigment groc (imatge inferior) de la mostra H12 de color verd (barreja de pigment groc i verd), adquirit a 20kV, 3nA i 100 s.



Espectre IR de la capa cromàtica, de color verd, mostra H1 (cel·la de diamant, condensador de feix X<sup>4</sup>, 125 scans, resolució 4cm<sup>-1</sup>). Es determina 2PbO·SnO<sub>2</sub>, 570, 490, 441, 424 cm<sup>-1</sup>

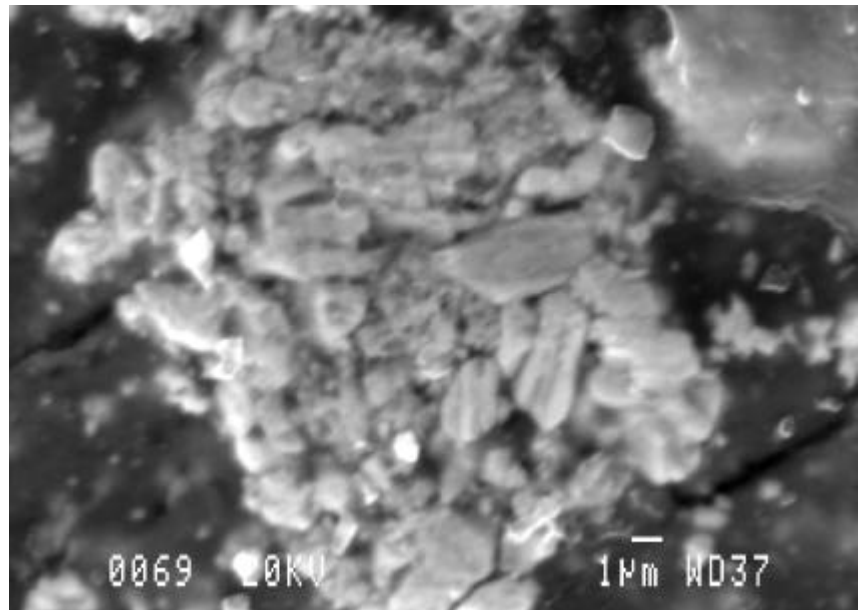
S'ha caracteritzat un pigment de composició elemental, determinada amb EDS, de Pb i Sn amb major resposta del Pb, en part per la seva major proporció i en part pel fet de ser un element de major nombre atòmic.

Per difracció de raigs X s'ha caracteritzat com a òxid de plom i estany, 2PbO·SnO<sub>2</sub>/PbO·SnO<sub>2</sub>. Gràcies a la seva alta cristallinitat s'han obtingut espectres de difracció RX de qualitat fins i tot en mostres en què hi és en baixa proporció, barrejat amb altres pigments, o en capes internes. La identificació mitjançant l'espectroscòpia d'infraroig FTIR no ha estat gaire satisfactòria, però ha contribuït a corroborar els resultats obtinguts per les altres tècniques. Aquest pigment presenta bandes d'absorció IR característiques<sup>14,15</sup> per sota de 600 cm<sup>-1</sup> (573, 495, 451, 421 cm<sup>-1</sup>). Això comporta que no podem utilitzar la microespectroscòpia FTIR, perquè l'equip de què disposem té una limitació a 700 cm<sup>-1</sup>, de manera que només hem pogut enregistrar espectres amb la cel·la de diamant i el condensador de feix arribant fins a 400 cm<sup>-1</sup>, i hem hagut de limitar l'assaig a unes poques mostres. Una altra limitació ha estat no disposar d'espectres de referència propis, obtinguts en les mateixes condicions. Alguns treballs proposen la caracterització per espectroscòpia Raman<sup>16</sup>. Amb la microscòpia òptica es diferencien bé partícules de color groc que corresponen a aglomerats de partícules, tal com es pot observar per microscòpia electrònica de rastreig<sup>17</sup>.

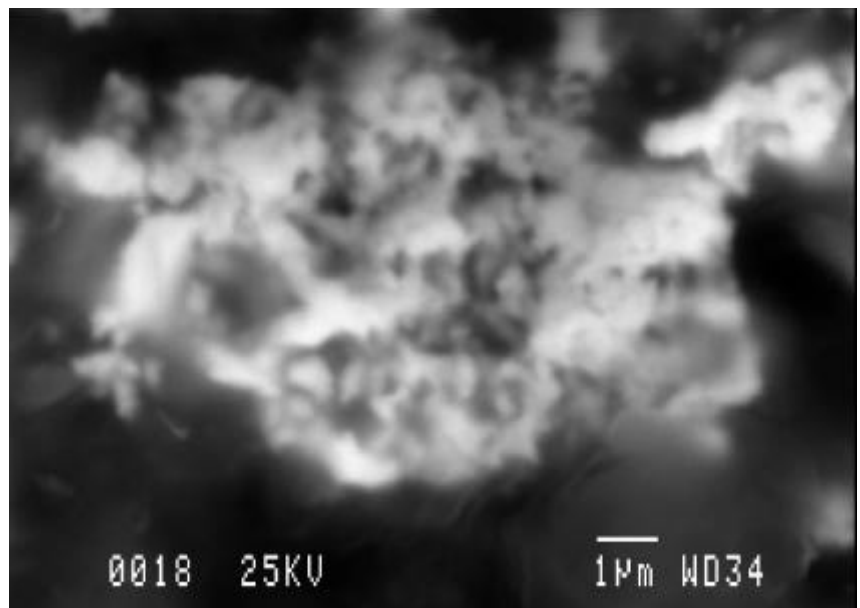
A la bibliografia es referencien dos tipus de pigments grocs de plom i estany, els tipus I i II. Tots els difractograms obtinguts de les mostres que contenen el pigment groc s'ajusten a la fitxa cristal·logràfica de referència 2PbO·SnO<sub>2</sub> JCPDS 24-0589, que correspon al pigment groc de plom i estany tipus I. Per altra banda també ho corrobora tant la morfologia com el fet de no haver identificat silici, present en el pigment tipus II<sup>16</sup>, PbSn<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub>O<sub>3</sub>. Cal indicar que en alguna mostra també s'ha determinat, conjuntament, una altra fase PbO·SnO<sub>2</sub> JCPDS 4-0550. Relacionat amb aquest pigment tipus I sembla ser que hi ha una varietat

que incorpora Pb, Sn i Sb, però en les nostres mostres no s'ha determinat Sb.

Imatge d'un agregat de partícules de pigment groc obtinguda en el microscopi electrònic de rastreig en electrons secundaris a 20kV i 3nA, recobrint amb C.



Imatge d' agregat de pigment groc , mostra HC8, obtinguda en el microscopi electrònic de rastreig en electrons secundaris a 25kV i 1nA, recobrint amb C.



### *Aplicació*

El pigment groc de plom i estany l'hem trobat aplicat com a pigment sol, i també combinat amb altres pigments en capes de color verd, carnacions, porpres, i en veladures, puntualment també en preparacions cromàtiques de mostres de color vermell. Hem observat que en el verd modifica la qualitat del color i fa el paper de diluent, de manera que moltes gradacions de verd estan aconseguides d'aquesta manera, sovint també amb la participació de pigment blanc de plom. En

les altres mescles hi sol ser en petites proporcions amb la finalitat d'aconseguir un determinat to.

Quan el trobem com a únic pigment de la capa cromàtica els gruixos de les capes oscil·len d'entre 10 µm i 15 µm, mai superiors. La causa pot ser que es tracta d'un pigment amb un relatiu elevat índex de refracció<sup>18</sup>, superior a 2, amb conseqüència un bon poder cobrent. Ara bé, quan el trobem combinat amb blanc de plom (capes que tenen veladures superficials) els gruixos són notablement superiors, de fins a 80 µm. El carbonat de plom/carbonat bàsic de plom era un pigment fàcil d'aconseguir.

Igual que el pigment blanc de plom, en medis que contenen àcids grassos lliures o àcids dicarboxílics pot formar sals de plom d'àcids grassos químicament estables durant el procés d'assecat, i afavorir així el procés d'assecat de medis com el rovell d'ou i especialment d'olis assecants.

#### Origen

Es coneixen diverses mescles d'aquest pigment amb d'altres. Probablement per la seva estabilitat química. En aquest aspecte és notori que, segons Kühn (1993), les més freqüents són les mescles amb verdigris, atzurita i blanc de plom que es troben en verds de paisatges de les pintures de l'escola Holandesa, sovint amb veladures de resinat de coure. Així doncs, aquest (vegeu mostres verd retaule del Conestable i Sant Abdó i sant Senén) pot ser un punt en comú entre el nostre pintor i les escoles del Nord.

L'origen<sup>14-19</sup> d'aquest pigment encara presenta actualment algunes incògnites, si bé darrerament s'han fet diversos estudis per determinar-ne l'origen, la tecnologia de producció i la composició. Tal i com es manifesta en alguns d'aquests treballs, tant la nomenclatura, la diferent manera d'anomenar-lo en diferents zones geogràfiques i diferents èpoques (*zallolino*, *giallolino*, *giallorino*, *giallo di vetro*, en manuscrits italians, i *massicot*<sup>VIII</sup>, *masticot* en manuscrits del nord d'Europa,...), com les anàlisis poc completes basades en la determinació de l'element Pb, han conduït a confondre'l amb altres pigments grocs com l'òxid de plom, PbO o antimonià de plom Pb<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (groc de Nàpols). En el manuscrit de Bolonya (*Il libro dei colori*, s.XV) s'expliquen receptes<sup>IX</sup> per obtenir el pigment groc de plom i estany. Rp.272. "A fare vetrio giallo per patre nostre o ambre.-Tolli piombo lb

<sup>VIII</sup> Que es pot confondre amb PbO, òxid de plom, actualment anomenat *massicot*.

<sup>IX</sup> Les receptes les trobem ressenyades per Franco Brunello (1982,1997) a *Cennino Cennini Il libro del arte*, del llibre de Guerrino Ricci, *Il libro dei colori, segreti del secolo XV*, Bologna 1887 i per E. Martin; A.Duval (1990) Hermann Kühn (1993) del llibre de M.P. Merrifield, *Original Treatises dating from the XIIth to the XVIIth Centuries on the Arts of Painting*, Londres 1849

*j.stagno lb doj. et fundi et calcina et fa vetrio per patrenostro”. Rp. 273. “A fare zallolino per dipengiare.-Havve lb doi questo stagno et piombo calcinato et doi lb de questo vetrio da patrenostrj et doi lb et 1/2 de minio et mezza lb de rena de valdarno sotilment pista et mecti in fornace et fa affinare et sera perfecto.”*

Aquest és un dels casos clars de relació amb d'altres tecnologies, en aquest cas la del vidre i la ceràmica; l'aplicació d'òxids d'estany com a opacificants en vidre i vidrats de ceràmica<sup>X,20</sup> es remunta a molt abans que fos aplicat com a pigment, almenys segons les dades de què fins ara es disposa. L'inici dels esmalts opacificats amb estany<sup>21</sup> es situa a Iraq a la primera meitat del segle VIII. Segons Kühn (1993) el pigment groc de plom i estany ha estat identificat en pintures des del segle XIII fins al 1750, i hauria estat utilitzat sobretot durant els segles XV, XVI i XVII. Se n'hauria introduït primer el tipus II i posteriorment el tipus I. En el treball de Duval (1990) ja s'avançava la hipòtesi que estableix que a Itàlia s'hauria substituït el pigment tipus II pel pigment tipus I durant el segon quart del segle XV i amb la possible procedència del pigment (tipus I) d'Alemanya. Clark *et al.* (1995) proposen una cronologia<sup>XI</sup> simplificada de la utilització de pigments grocs en què s'indica del 1300-1650 groc de plom i estany tipus II, i 1450-1750 groc de plom i estany tipus I.

Val a dir que unes anàlisis puntuals realitzades a la pintura de Bernat Martorell (primera meitat del s.XV) indicaren la utilització d'orpiment com a pigment groc. I que, uns 250 anys més tard de la pintura de Jaume Huguet, Antoni Viladomat a la sèrie de *sant Francesc d'Assís*<sup>22,23</sup>, també utilitza orpiment com a pigment groc. D'altra banda pintors del País Valencià<sup>24,25,26</sup> dels segles XV i XVI havien emprat pigment groc de plom i estany.

El fet d'haver caracteritzat aquests pigment, groc de plom i estany tipus I,  $2\text{PbO}\cdot\text{SnO}_2$ , a la pintura de Jaume Huguet (segona meitat del segle XV) pot contribuir, d'una banda, a explicar la història d'aquest pigment, i a més també demostra que el pintor estava al corrent de les innovacions quant a materials.

<sup>X</sup> El mètode medieval de producció de vidrats opacificats amb Sn en ceràmica consistia a preparar una “frita” per calcinació d'una mescla d'estany i plom, aconseguint una homogenització de l'òxid d'estany  $\text{SnO}_2$ . Aleshores, aquesta pols era barrejada amb sorra i la mescla fosa; durant aquest procés es produeix la recristal·lització del  $\text{SnO}_2$  en petits cristalls de l'ordre de nanòmetres a micròmetres. Aquesta “frita” era molturada, i se n'obtenia una pols blanca, que era aplicada sobre la ceràmica i, escalfant-la s'obtenia l'esfalt. (Judith Molera *et al.* 1999)

<sup>XI</sup> La cronologia que estableixen: anterior al 1300 orpiment ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ), *massicot* ( $\text{PbO}$ ); 1300-1650 groc de plom i estany tipus II ( $\text{PbSn}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_3$ ); 1450-1750 groc de plom i estany tipus I ( $\text{Pb}_2\text{SnO}_4$ ); 1700-1850 groc de Nàpols ( $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ ); posterior a 1800 cromat de plom ( $\text{PbCrO}_4$ ); posterior a 1850 sulfur de cadmi ( $\text{CdS}$ ), groc de cobalt ( $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ ). (Clark *et al.* 1995)

Per les dades de què fins al moment disposem, a Catalunya podria no seguir-se aquesta cronologia; Bernat Martorell anterior a Jaume Huguet utilitza  $\text{As}_2\text{S}_3$  i Antoni Viladomat (1678-1755) posterior torna a utilitzar el  $\text{As}_2\text{S}_3$ .

### **Pigment ocre groc**

Només s'ha estudiat una mostra en què s'hi ha determinat pigment ocre groc, i en concret en una capa de veladura. Probablement la seva utilització és més àmplia, però cal indicar que els tons grocs en la seva major part han estat aconseguits amb pigments groc de plom i estany, modificat amb laques o òxids de ferro, tal i com s'ha vist en l'apartat anterior. Dels pigments terres ocres, de tons més propers al vermell, ens n'ocupem a l'apartat de pigments vermells.

Aquest pigment l'hem caracteritzat per l'anàlisi elemental EDS i pel color observat amb la microscòpia òptica.

Els pigments terra són una mescla d'òxids i hidròxids de ferro com la goethita  $\text{FeO}(\text{OH})$ , de silicats d'alumini (argiles), quars i impureses diverses (calcita, guix...). En els ocres grocs la goethita i /o altres hidròxids de ferro en general amorfs o poc cristal·lins, són els compostos que li donen el color característic. Un major percentatge dels òxids de ferro es reflecteix en una major intensitat de color, saturació, i en general en un major poder de cobriment. Petits percentatges de compostos com òxids de manganès i també òxids de ferro com l'hematites modifiquen el to del color.

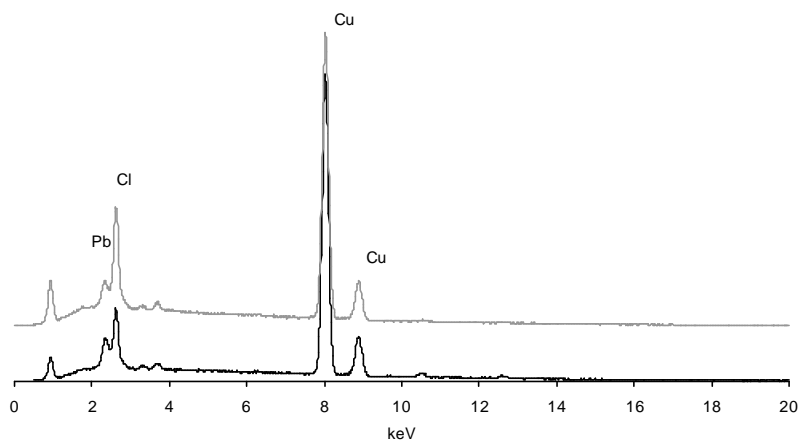
Les terres d'origen mineral, han estat utilitzades com a pigments des de la prehistòria i en gran diversitat de tècniques pictòriques. A l'actualitat s'utilitzen majoritàriament sintètics. Les formes naturals són heterogènies quant a composició i dimensions de partícula, mentre que les formes artificials són homogènies i finament dividides però no sempre són fàcilment distingibles. Els diversos pigments sovint s'han anomenat segons el seu lloc d'origen (Siena,...) i actualment pigments amb tons semblants els comerciants els designen així. Calcinant els ocres s'obtenen pigments vermells (ocre calcinat),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Com pigment groc de ferro també s'ha utilitzat la jarosita, sulfat bàsic de ferro i potassi.

### **8.4. PIGMENTS VERDS**

Mitjançant la microscòpia òptica s'han observat partícules associades al pigment amb diferents tons de verd, algunes amb tons propers al blau; amb la microscòpia electrònica s'han observat diferents morfologies associades, indicatiu d'heterogeneïtat de fases. L'anàlisi elemental EDS ha indicat una composició de Cu, i amb més o menys proporció de Cl. En algunes mostres s'ha trobat sempre associats el Cu i el Cl, mentre que en d'altres s'ha trobat una barreja de partícules amb ambdues composicions, de Cu i de Cu i Cl. Les adquisicions dels espectres EDS s'han fet a diferents voltatges d'excitació, 15, 20, 25 kV.

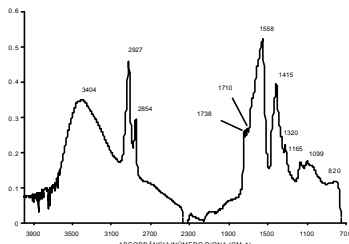
Elevats voltatges són apropiats per identificar elements d'elevat nombre atòmic, però llavors es produeix una resposta relativament baixa d'elements més lleugers. Aquest és el cas que ens hem trobat a l'analitzar partícules de composició Cu i Cl barrejades amb carbonat de plom i/o òxid d'estany i plom. A baixos voltatges <20kV el plom es pot confondre amb el S pel fet que no es determinen les línies L del plom, però en treballar a voltatges superiors es perd resposta pel Cl.

Comparació de dos espectres obtinguts de la mateixa àrea d'una partícula de pigment verd (mostra H22 capa 2), però en diferents condicions d'adquisició: l'espectre representat en color gris a 20kV i 3nA, el negre a 25kV 1nA. Es posa de manifest un augment de la relació Cl:Cu en disminuir el voltatge d'acceleració.

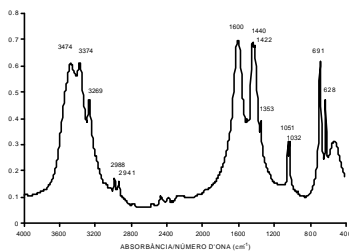


Algunes mostres han donat bona resposta a l'anàlisi per difracció de raigs X, en què s'ha caracteritzat  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ , atacamita (JCPDS-25-0269), paratacamita (JCPDS-0947) i en una mostra s'ha determinat  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$  malaquita (JCPDS-10-0399). La barreja de fases i probablement la seva baixa cristal·linitat, juntament amb unes capes superficials que interfereixen, han conduït a tenir poc senyal i així han dificultat la identificació exacta de les fases presents per a la major part de mostres. És per això que es proposa fer un estudi amb microdifracció de raigs X (en geometria de transmissió) utilitzant radiació sincrotó (SR)<sup>XII</sup>, a preparacions de seccions transversals de les mostres. L'alta intensitat del feix SR i la possibilitat de fer un escombrat, focalitzant petites àrees de l'estratigrafia d'uns 50-100  $\mu\text{m}$ , permetrà obtenir un mapa de distribució de fases. Aquests assaigs es duran a terme posteriorment a la presentació d'aquesta memòria en el marc d'un projecte d'ús d'aquesta radiació al sincrotó de Daresbury.

<sup>XII</sup> Aquesta recerca forma part d'un projecte conjunt amb *Archaeometry Unit, SRS, Science Division* del *Daresbury Laboratory* (Warrington).



Espectre IR mostra HT20 verd (microespectroscòpia FTIR, 125scans, resolució  $4\text{cm}^{-1}$ ). Capa 2/3 verd. Es determina verdigris com a pigment i oli com a medi aglutinant.



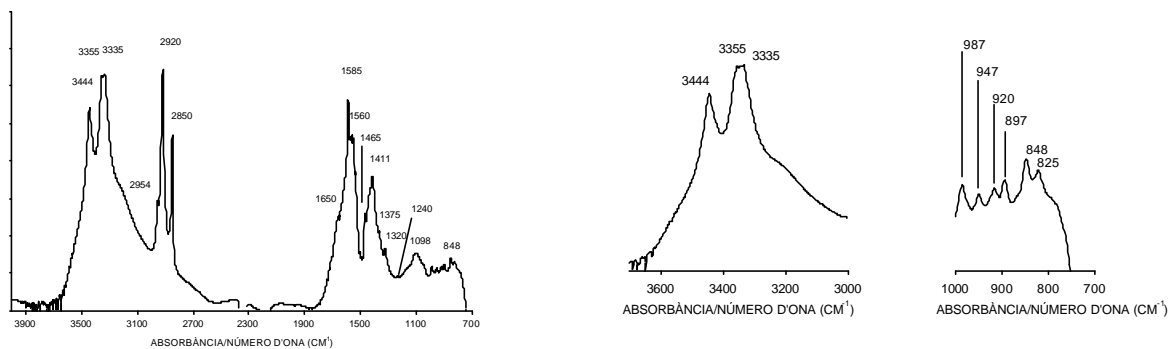
Espectre FTIR d'acetat de coure monohidratat  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [3474,3374, 3269, 2985,2941,  $\sim 1600$ , 1440, 1422, 1353, 1051, 1032, 691, 628  $\text{cm}^{-1}$ ]. (Producte Zecchi 0997).

Amb la microespectroscòpia FTIR s'ha obtingut informació molt important del pigment, del qual s'han identificat algunes de les fases presents, i de la naturalesa del medi aglutinant orgànic.

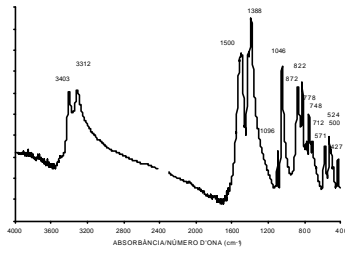
Per algunes capes de pintura, l'aglutinant es tracta d'un medi proteic identificat com rovell d'ou (o ou) i en d'altres oli assecant. Les capes on s'ha determinat rovell d'ou contenen P, determinat per EDS.

Pel que fa al pigment, tot i la complexitat inicial dels espectres obtinguts a causa de la sobreposició de bandes que produeix la mescla de fases del propi pigment verd i també altres compostos com el medi aglutinant i el blanc de plom (carbonat de plom/carbonat bàsic de plom), la successiva focalització de punts de la preparació ha permès diferenciar diversos compostos. La comparació d'espectres de les diferents mostres ha estat de gran ajut a l'hora de fer-ne la interpretació. La resolució dels espectres s'ha fet a partir d'espectres FTIR de referència (de la bibliografia i de la nostra base de dades), de possibles compostos com carbonat bàsic de coure<sup>27,28,29,30,31</sup> (malaquita), fases de trihidroxiclour de dicoure<sup>28,30</sup> (atacamita, paratacamita) i acetats de coure<sup>32,33,34</sup> (acetat de coure monohidratat, acetats de coure bàsics).

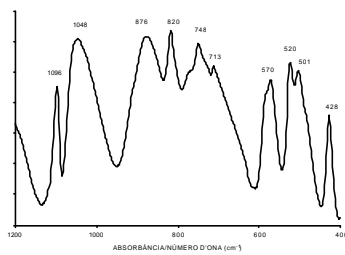
L'aparició de bandes entre  $1560\text{-}1610\text{ cm}^{-1}$  es relaciona amb acetats de coure<sup>34</sup> que presenten una vibració *stretching* no simètrica C-O del grup acetat. Pel que fa a les fases dels clorurs bàsics de coure, les bandes que presenten per sota de  $1000\text{ cm}^{-1}$  són poc intenses ( $800\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$  modes de deformació planar del grup -OH) i han estat difícils d'atribuir perquè sovint no es presenten ben resoltes. Malgrat això, quan es té senyal atribuïble a aquestes fases també es té senyal a  $\sim 3345\text{ cm}^{-1}$  característic del grup hidroxil (vibració *stretching*) d'aquests compostos (l'acetat de coure monohidratat presenta bandes d'absorció a 3482, 3378 d'aigua de cristal·lització). La següent figura és un exemple d'una mostra que s'ha resolt bé l'espectre de les partícules de paratacamita:



Espectre FTIR mostra H34 (microespectroscòpia FTIR, 125 scans, resolució  $4\text{ cm}^{-1}$ ). Capa cromàtica de color verd. Es determina paratacamita  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$  : 3444, 3355, 3335, 987, 947, 920, 897, 847, 830  $\text{cm}^{-1}$ . Les bandes a 2954, 2920, 2850, 1650, (1540), 1465, 1240 són coincidents amb l'espectre de referència de rovell d'ou amb dos anys d'envelliment (el fet d'haver determinat P reforça aquesta hipòtesi).



Espectre FTIR  $\text{CuCO}_3\cdot\text{Cu}(\text{OH})_2$  malaquita mineral de la col·lecció del Dept. de Cristal·lografia, mineralogia i Dipòsits minerals, UB.

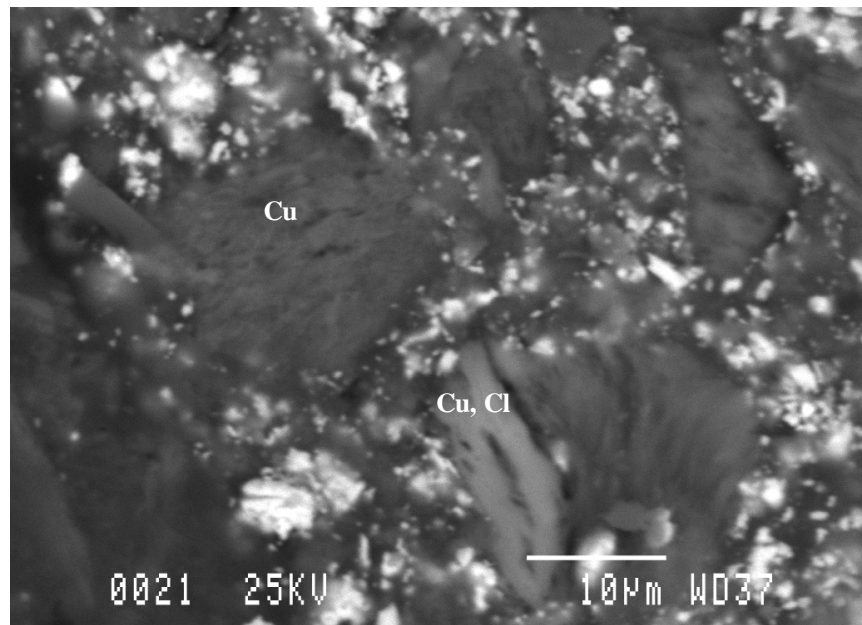


Espectre FTIR  $\text{CuCO}_3\cdot\text{Cu}(\text{OH})_2$  sintètic (producte Probus).

En la major part de capes cromàtiques verdes s'ha obtingut, en alguns espectres, una banda a  $820\text{ cm}^{-1}$ ; el  $\text{CuCO}_3\cdot\text{Cu}(\text{OH})_2$  malaquita<sup>5,27</sup> presenta una banda intensa a aquesta freqüència (no és assignable a cap de les altres possibles fases inorgàniques. El rovell d'ou sí que presenta una banda a  $820\text{ cm}^{-1}$  però no tan intensa i de perfil més ampla); les altres bandes característiques han estat més difícils d'assignar. La banda a  $\sim 875\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) no apareix d'una manera clara (aquesta banda presenta variacions importants si la malaquita és d'origen sintètic o natural). Les bandes a  $1048\text{ cm}^{-1}$  (O-H),  $1096\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) es sobreposen amb les bandes de l'aglutinant, les bandes de vibració interna del ió carbonat a  $1390, 1420\text{ cm}^{-1}$  es sobreposen amb les bandes  $\sim 1440\text{ cm}^{-1}$  ( $-\text{CH}_3$ ) i  $1421\text{ cm}^{-1}$  (*stretching* simètric C-O del grup acetat) i les del grup carbonat de la cerussita/hidrocerussita (interferència que es pot eliminar focalitzant només partícules verdes quan hi són amb relativament gran dimensió). La banda entre  $1494\text{-}1510\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) tampoc és prou evident; de fet, si hi és, pot quedar parcialment sobreposada entre les bandes d'aglutinants proteics. Les bandes a  $3313, \sim 3405\text{ cm}^{-1}$  (O-H) tampoc s'han determinat clarament en cap dels espectres adquirits. Així el carbonat bàsic de coure pot ser-hi però en molt baixa proporció.

Valorant els resultats obtinguts amb les diferents tècniques es suggereix que es deu tractar d'una mescla de fases que tindrien l'origen en un pigment, la tecnologia de producció del qual es descriu en manuscrits medievals com el de Teòfil, com comentem posteriorment.

Imatge obtinguda al microscopi electrònic de rastreig a  $25\text{ kV}$  i  $1\text{ nA}$ , d'una capa de color verd de la mostra H34 del retaule del Conestable.





### Aplicació

Aquest pigment l'hem trobat aplicat juntament amb groc de plom i estany tipus I i /o blanc de plom (carbonat de plom/carbonat bàsic de plom). En algunes mostres, sobretot en capes superficials -veladures-, barrejat amb negre de carbó. En algunes capes es troba amb un medi orgànic que s'ha relacionat a un oli assecant; en aquestes capes no apareixen partícules ben definides. Es sol trobar una seqüència de capes de color verd amb diferents tons; en general es troba una capa que es pot relacionar amb la preparació cromàtica, i seguidament una disposició de capes la més superficial de les quals correspon al pigment aplicat amb medi d'oli assecant. Aquesta última, quan devia ser acabada d'aplicar, molt probablement devia ser de verd intens i oferia transparència de les capes més inferiors. Actualment amb l'envelliment apareix enfosquida. En algunes mostres l'ordre de les capes que hem descrit apareix alterat. Això s'interpreta per les repintades que el pintor va aplicar per aconseguir lluminositats i tons més o menys foscos per aconseguir un efecte de relleu, per exemple, per simular els plecs de teixits.

Diversos tractats <sup>XIII</sup> fan referència del pigment verd de coure amb oli però la tècnica de mesclar-lo amb groc de plom i estany i la manera en que estan disposades les capes de color verd, amb aglutinants de naturalesa diferents, rovell d'ou i oli assecant, el fa proper a un procediment comú en la pintura del nord d'Europa de l'època (pintura flamenca).

Cal esmentar que aquest pigment també l'hem trobat, en petita proporció, en el color carnació on el pigment majoritari és el blanc de plom i també hi ha groc d'estany i plom tipus I i vermell de cinabri. És una mescla de colors habitual per obtenir els colors carnació.

### Origen

Els pigments verds de coure sintètics són productes de corrosió del coure o aliatges de coure exposats a vapors de vinagre. Ja eren descrits en època clàssica<sup>13</sup>, tot i que fins al moment es tenen poques evidències de la seva aplicació en pintura d'aquells temps<sup>XIV</sup>. Vitruvi<sup>35</sup> explica en el seu tractat que a Roda el preparen (*aeruca o aerugo*) fent un fons de vergues dins un recipient de terra sobre les quals s'addiciona vinagre, es posen les làmines de coure i es deixa ben tapat. Per aquest procediment, que també es troba descrit en els textos d'època medieval<sup>13</sup>, s'obtenen fonamentalment acetats de coure (acetats de coure monohidratat i acetats de coure bàsics)<sup>33</sup>, però també es poden obtenir

<sup>XIII</sup> Capítol CL, *In che modo si colorisce un'acqua o un fume, con pesci o senza, in muro e in tavola*. "...In secco dare poi a distesa, per tutto il campo, verderame ad olio; e per questo modo ancora in tavola. E se non volessi fare ad olio, togli verdetera o verde azzurro, e cuopri per tutto ugualmente, ma non tanto che non trapai sempre pesci e onde d'acqua;..." Brunello, F. Cennino Cennini. *Il Libro dell'arte*. Neri Pozza Ed. 1997 (1982).

<sup>XIV</sup> Probablement per la seva reactivitat amb Ca(OH)<sub>2</sub> en pintura al fresc.

tartrats de coure, segons el tipus de vinagre. Amb el nom de *verdigris*<sup>XV</sup> s'assignen els acetats de coure. De la inestabilitat del pigment en parla Cennino Cennini<sup>XVI</sup> i Leonardo da Vinci en el seu Tractat de pintura<sup>36</sup>. Cennino recomana que es molturi amb vinagre (en altres tractats<sup>13</sup> també s'indica que es tracti en vinagre). D'aquesta manera es converteixen els acetats de coure bàsics en acetat de coure, més estable. En els procediments d'obtenció antics es troben algunes variacions més o menys importants del mètode de fabricació; temperatura, additius, etc..

La identificació de clorurs de coure bàsics, trihidroxiclòrid de dicoure<sup>XVII</sup>  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ , en el pigment verd és indicatiu d'un origen diferent d'aquest descrit. De fet, aquestes fases trobades en pigments verds<sup>37</sup> poden ser el pigment original<sup>38</sup> o bé ser una transformació de les fases inicials d'altres compostos de coure com la malaquita<sup>XVIII</sup>. Del resultat de les nostres anàlisis es suggereix un pigment original, perquè la disposició d'aquests compostos sovint hi és en capes internes, on no hi ha cap font possible que pugui aportar ions clorur. En el tractat de Teòfil es descriu un procés d'obtenció<sup>XIX</sup> de pigment verd, que ha servit com a referència per a la justificació d'aparició de les fases  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$  en pigments verds d'època medieval. El procediment es basa a impregnar amb mel i sal (clorur de sodi) les làmines de coure i exposar-les a vapors de vinagre dins un recipient ben tancat. Reproduccions del procés en el laboratori han demostrat que es produeix una mescla de fases d'acetats i trihidroxiclòrids de dicoure<sup>39</sup>, i que el temps i determinades condicions de reacció afavoreixen la producció d'algunes fases<sup>40</sup>. Així, per exemple, si el recipient no es troba ben tapat es produeix fonamentalment acetat de

<sup>XV</sup> Francès: *ver-de-gris*, italià: *verdame*, castellà: *cardenillo*, *verdete*, anglès: *verdigris*, alemany: *grünspan*,

<sup>XVI</sup> Capítol LVI. *Della natura d'un verd che si chiama verdame*. "Verde è un colore il quale si chiama verdame. Per se medesimo è verde assai; ed è artificio con archimia, cioè di rame e d'acieto. Questo colore è buono in tavola, temperato con colla. Guar'ti di none avvicinarlo mai biacca, perché in tutto sono inimici mortali. Trialo con aceto, che ritiene secondo suo natura. E se vuoi fare un verde in erba perfectissimo, è bello all'occhio, ma non dura. Ed è buono più in cart o bambagina o pecorina, temperato con rosse d'uobo." Brunello, F. *Cennino Cennini Il Libro dell'arte*, Neri Pozza Ed. 1997 (1982).

<sup>XVII</sup> Fases de  $\text{CuCl}(\text{OH})_3$ , atacamita, clinoatacamita, paratacamita i botlackita.

<sup>XVIII</sup> Alteració d'atzurita a atacamita en pintura mural (Naumova M.M., *et al.* 1990 // Dei, Luigi *et al.* 1998).

<sup>XIX</sup> Capítol XLII. *Sal verda*. "Si vols fer color verd agafa llenya d'alzina, de la llargada i l'amplada que vulguis, i buida-la en forma de caixa. Després agafa coure i fes-ne làmines de l'amplada que vulguis, de tal manera però que l'allargada cobreixi l'amplada del buidat de la fusta. Després d'això agafa una copeta plena de sal, i prem-la ben fort i posa-la al foc i cobreix-la amb carbó durant la nit, i l'endemà moldre-la amb molta cura sobre una pedra seca. Agafa branques petites i col·loca-les a la caixa esmentada de tal manera que dues parts de la cavitat estiguin a sota i una tercera a sobre. I així podràs recobrir les làmines de coure amb mel pura a banda i banda, tirant per damunt sal en pols, i les col·locaràs sobre les branquetes, cobrint amb la màxima cura amb una fusta disposada per això, de manera que no puguin sortir gens de vapors. Fes un forat a l'angle de la fusta per tal de poder abocar vinagre calent o orina calenta fins a omplir-ne la tercera part, i tot seguit tapa el forat. Has de col·locar la fusta on la puguis cobrir de fems per tot arreu. Al cap de quatre setmanes obre la tapa i rasca i conserva allò que trobis sobre el coure, i torna-ho a posar una altre cop i tapa-ho com abans. Capítol XLIII. *Verd hispànic*. Si veritablement vols obtenir verd hispànic agafa làmines primes de coure, rasca-les amb molta cura banda i banda, banya-ho amb vinagre pur i calent sense mel ni sal, i les disposes en una fusta buidada més petita, de la forma que s'ha esmentat més amunt. Després de dues setmanes inspecciona i rasca, i fes això fins que tinguis prou color."

Escalopier, C. *Théophile prêtre et moine. Essai sur divers arts* 1843, París. 1996

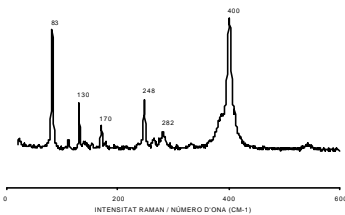
### Caracterització

$2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ , atzurita:

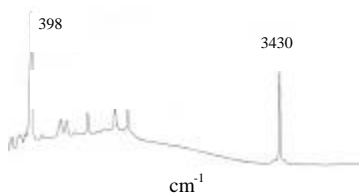
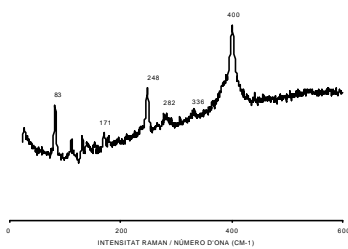
FTIR Bandes d'absorció característiques

**3427, 2923, 2551, 2498, 1881, 1861, 1835, 1499, 1463, 1418, 1385, 1172, 1092, 953, 838, 820, 770, 747, 496, 458, 406  $\text{cm}^{-1}$ .**

Difracció de RX: JCPDS 11-0682



S'han obtingut espectres de referència amb atzurita mineral de la col·lecció del Dept. de Cristal·lografia i mineralogia, UB.



Espectre Raman de la mostra H9 del retaule del Conestable. A dalt  $\lambda=514.5\text{nm}$ , a baix  $\lambda=1064\text{nm}$ .

coure monohidratat, cosa que hem constatat en assaigs realitzats al laboratori. De totes maneres, tant la identificació de les fases en capes de pintura com la producció o origen de determinades fases (relacionat amb la seva estabilitat) encara no està del tot resolta<sup>41</sup>.

## 8.5. PIGMENT BLAU

### Pigment blau d'atzurita

S'ha caracteritzat un pigment de color blau amb composició  $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ , atzurita. Amb microscòpia òptica s'han determinat partícules, de color blau intens i en general de grans dimensions. Es troba una distribució de dimensió de partícula entre  $5\mu\text{m}$  i  $30\mu\text{m}$ , per bé que puntualment es troben partícules de majors dimensions. En mostres en què es troba l'atzurita a la capa més superficial, i especialment quan hi és en gran proporció respecte als altres compostos, s'ha caracteritzat sense dificultat per difracció de raigs X, però en aquelles mostres en què s'hi troba en baixa proporció i/o en capes internes ha estat fonamental la microespectroscòpia FTIR<sup>27,42</sup>. Realment s'obtenen espectres d'infraroig de qualitat, cosa que ve facilitada per la dimensió de partícula que permet fer preparacions de pràcticament només pigment sense interferència d'altres compostos "veïns". Per aquest mateix motiu també s'ha utilitzat la microespectroscòpia Raman<sup>9,42</sup> amb una font d'excitació convencional en el visible (laser d'Ar). Cal esmentar que s'ha utilitzat la microespectroscòpia Raman, per fer un estudi puntual d'una mostra utilitzant una font d'excitació en l'infraroig proper, per evitar els problemes de fluorescència, especialment de compostos orgànics de l'aglutinant<sup>43</sup> que es produeixen amb els làsers en el visible (verds, blaus). L'elevada fluorescència sovint es sobreposa al senyal del compost que es vol caracteritzar i s'obtenen, llavors, espectres no interpretables. L'objectiu ha estat doble: d'una banda assajar les possibilitats de la tècnica amb una mostra (secció polida) de la qual es coneixien bé els components inorgànics majoritaris i, d'altra banda, aportar dades referents a problemes d'alteració cromàtics observats però no determinats per cap altra de les tècniques fins al moment aplicades (vegeu capítol d'alteracions cromàtiques).

La microscòpia electrònica, a més de la interessant informació quant a disposició de capes, distribució i morfologia de les partícules ha estat d'un gran ajut en l'observació i caracterització d'impureses. En algunes mostres, compostos com el sulfat de bari, carbonat de calci, etc. ja s'havien determinat amb les tècniques FTIR (també amb Raman) i amb la difracció de raigs X, però la seva identificació no aportava

suficients dades que expliquessin si es tractava d'una impuresa d'origen natural. Cal tenir present que en èpoques posteriors compostos com el sulfat de bari sintètic,<sup>XX, 19,44</sup> han estat àmpliament utilitzats com a pigments, com a càrregues o com a adulterants. Així, amb la microscòpia electrònica s'ha observat unes poques partícules de dimensions diverses, que la disposició poc regular de les quals les fa perfectament associables a impureses naturals, i s'han d'associar a productes de paragèlisi de l'atzurita. La determinació d'aquestes impureses ha permès, per tant, corroborar l'origen natural del pigment.

#### Aplicació

Aquest pigment l'hem trobat aplicat, en àrees fosques, amb ampli interval de dimensió de partícula, majoritàriament de grans dimensions. L'aglutinant caracteritzat per FTIR correspon a un medi proteic que per comparació amb els espectres d'infraroig de referència es relaciona amb una cola animal. El fet d'estar aglutinat amb cola animal no sembla un fet singular després d'haver fet la lectura de diferents tractats. A continuació n'indiquem alguns fragments:

Cennino Cennini<sup>2</sup> parlant de l'atzurita diu “...*Questo è buono in muro, in secco, e in tavola. Soffera tempera di rossume d'uovo, e di colla, e di ciò che vuoi.*” Capítol LXI. Però després, en referència al blau també diu “*Ell'è una colla la quale si fa di raditura di carta di cavretto o di picora. (...) Sappi ch'ell'è una colla chiarissima che pare un cristallo, e buona a temperare azzurri scuri*”. Capítol CXI. “...*tempera il tuo azzurro oltremarino con un poco di colla e un poco di rossume, forse due goccioline; ...*” Capítol CXLI.

Vasari<sup>1</sup>, en el Capítol *Del dipignere a tempera, ovrero a uovo, sulle tavole o tele; e come si può usare sul muro che sia secco*, diu “...*Solo gli azzurri temperavano con colla di carnicci; perché la giallezza dell'uovo gli faceva diventar verdi, ove la colla li mantiene nell'essere loro; e il simile fa la gomma.*”

Aquesta capa cromàtica, de color blau, es troba sobre d'una preparació cromàtica de pigment blanc, i en la major part de les mostres s'hi determinen unes poques partícules de negre de carbó. En aquesta capa, l'aglutinant determinat és un medi proteic que ara es relaciona a rovell d'ou o ou.

Pels blaus menys saturats, el pigment es troba dispers en una matriu blanca de carbonat de plom/carbonat bàsic de plom aglutinat amb rovell d'ou o ou; la gradació a blaus més clars s'aconsegueix per la dilució amb pigment blanc.

<sup>XX</sup> El sulfat de bari fou sintetitzat a començaments del s. XIX. L'any 1782, Guyton de Morveau's proposa la utilització del sulfat de bari mineral com alternativa al blanc de plom (Harley, R.D. 1982).

També el trobem barrejat amb vermell i blanc per obtenir liles (més proper a tons blaus) i barrejat amb aquest pigments i amb groc per obtenir els porpres (més propers a tons vermells).

Algunes vegades el verd s'ha obtingut per l'ús d'una veladura groga sobre una capa d'atzurita. També, l'atzurita barrejada amb pigments laca vermells o atzurita amb una veladura de laca vermella, és utilitzat per obtenir colors violetes.

#### Origen

És un pigment d'origen, mineral que s'obté per molturació, rentat i tamisat del mineral atzurita<sup>45</sup>. Amb partícules de grans dimensions s'obtenen colors foscos i saturats mentre que amb granulometries més petites blaus menys saturats.

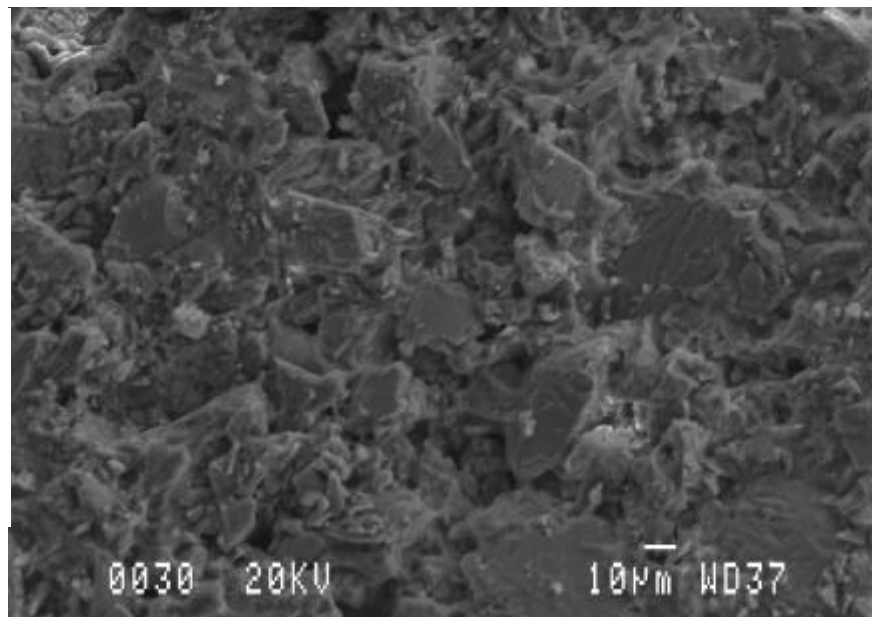
És considerat estable, tot i que en determinades condicions s'hi associen algunes alteracions. En pintura mural es coneixen alteracions de l'atzurita a clorurs bàsics de coure quan hi ha presència de ions clorur<sup>28</sup>. En contacte amb solucions bàsiques evoluciona cap a òxid de coure (II), tenorita; per exemple, en contacte amb  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  en ambients humits<sup>46</sup>.

S'ha utilitzat en diferents tècniques pictòriques, en miniatures, pintura mural, tremp, pintura sobre taula, i en pintura a l'oli,...

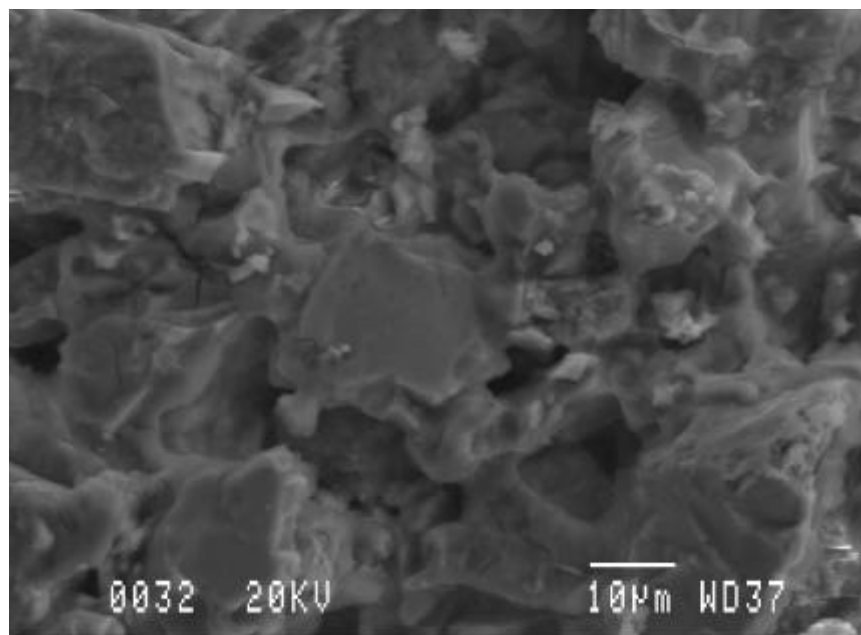
De les paraules de Cennino Cennini<sup>2</sup> (capítol CXLVII): “...*E se non volessi far la spesa di queste medesime partite* [blau ultramar del mineral Lazurita], *troverrai azzurri della Magna*[atzurita]” es dedueix que l'atzurita era un pigment que devia ser relativament fàcil d'obtenir a Itàlia i molt probablement també en terres catalanes. De fet, així ho suggereix la seva àmplia utilització en la pintura europea durant l'època medieval. En són exemples algunes pintures murals romàniques del Pirineu<sup>47</sup> o la pintura gòtica de Bernat Martorell. A més d'haver-se determinat en nombroses obres, també ha estat descrit i anomenat en molts dels tractats (Bolonya, Vasari,...), contractes o escrits relacionats amb pintura. En algunes d'aquestes fonts escrites també s'hi expliquen els mètodes de purificació i de manipulació. Naturalment, sempre el trobem “coexistent” amb d'altres pigments blaus; així en època medieval i en el Renaixement, l'atzurita era de menys categoria que el molt apreciat lapislàzuli (mineral Lazurita), però més preuada que el blau d'indi: fins i tot estava establert en els contractes o reglaments que un blau no podia ser substituït per l'altre. Durant els segles XV i XVI, de vegades era utilitzada com a preparació cromàtica del lapislàzuli. Abans hem esmentat la utilització de l'atzurita per part d'algun mestre de la pintura mural romànica a la zona del Pirineu (Sta. Maria del Burgal, Sta. Maria d'Àneu). En aquelles èpoques, però, també s'utilitzà un altre pigment d'origen local, l'aerinita<sup>48,49</sup>, reservat a pintures no tan rellevants

o motius menys importants, cosa que sembla indicar devia estar considerat de menor qualitat o inferior categoria. Tot i que la utilització de l'atzurita natural es va perllongar a Europa, fins al segle XVIII, en va minvant la utilització; fins al moment no es disposa d'un estudi complet que ho justifiqui, caldria conèixer bé els llocs d'obtenció de major i menor importància i quines eren les vies de comercialització. Harley<sup>19</sup> (1982) indica que se'n devia reduir o fins perdre la comercialització a moltes zones geogràfiques, quan al segle XVI els turcs van entrar a Hungria, que segons sembla era, fins llavors, la font d'obtenció més important. Harley ho dedueix a partir d'un manuscrit de Francisco Pacheco (1564-1654)<sup>50</sup> en què s'explica que abans d'aquests fets era més fàcil d'obtenir. Un fet significatiu és que en el tractat *Museo Pictórico y escala óptica* de Palomino<sup>XXI,51</sup> (1655-1726) no se'n fa cap referència, malgrat que parla de pigments com el blau d'indi, el blau d'ultramar o el blau d'esfalt. Aquest darrer va ser utilitzat per Antoni Viladomat al segle XVIII a Catalunya: el que fa evidència que l'atzurita no devia ser fàcil d'obtenir. Els escrits i receptes d'obtenció de l'atzurita artificial<sup>40</sup> daten del segle XVII.

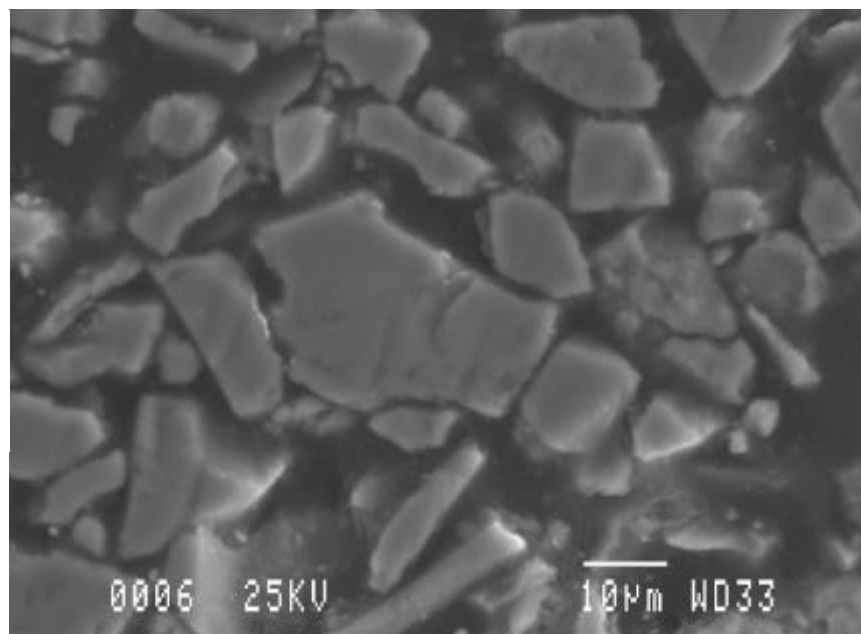
Imatge obtinguda al microscopi electrònic de rastreig, a 20kV i 3nA. Correspon a una fractura fresca de la mostra H9 del retaule del Conestable. S'hi observen les partícules d'atzurita envoltades per l'aglutinant. Queden molts buits sense omplir d'aglutinant.



<sup>XXI</sup> *Museo Pictórico y escala óptica* és un tractat de pintura escrit per en Antonio Palomino (Bujalance 1655-Madrid 1726) entre el 1715-24. Analitza temes estètics i de representacions en perspectiva, però també tracta temes empírics on es reflecteix la seva experiència de pintor. Descriu detalladament l'Art de la Pintura, explica les propietats de les eines i materials i fa una anàlisi dels avantatges i els inconvenients dels diferents materials i procediments.



Imatge obtinguda al microscopi electrònic de rastreig, a 25kV i 1nA. Correspon a la capa de pigment blava de la secció polida de la mostra HT11 del retaule de Sant Abdó i sant Senén. S'observen les partícules de pigment amb una distribució de dimensió de partícula 2-30µm.



## 8.6. PIGMENTS VERMELLS

### Sulfur de mercuri, $\alpha$ -HgS, cinabri

#### *Caracterització*

Les zones vermelles amb  $\alpha$ -HgS s'identifiquen clarament amb la microscòpia òptica, perquè es veuen les partícules de cinabri d'un color vermell intens. Els estudis al microscopi electrònic de rastreig permeten reconèixer que sempre tenen mides inferiors a les 3  $\mu\text{m}$ .

La seva caracterització per difracció de raigs X és inequívoca per causa de la bona cristal·linitat del pigment. Així es demostra en fragments de pintura de molt petites dimensions, en què hi és present en baixa proporció o en capes internes i, fins i tot, en baixa proporció en aquestes capes. Quan ens referim, aquí, a capes internes, cal dir que a les més superficials hi ha fonamentalment compostos orgànics, capes de pigment laca i/o capes de veladura, que són poc absorbents pels raigs X. En aquest cas l'espectroscòpia FTIR és poc adequada, ja que aquest compost presenta bandes d'absorció per sota de  $400\text{ cm}^{-1}$  i per adquirir espectres per sota de  $400\text{ cm}^{-1}$  es requereix massa quantitat de mostra. És molt important, per contra, la informació que s'obté amb la microscòpia electrònica i l'anàlisi EDS, ja que es pot obtenir un mapa de distribució del pigment, cosa que és indispensable per a la interpretació de la tècnica. Per l'anàlisi de sulfur de mercuri en EDS cal treballar a 25kV per tenir una bona resposta, especialment quan hi és en petita proporció respecte altres compostos. Les línies M del Hg es sobreposen amb les línies K del S i les línies M del Pb i les de Au; és per això que cal excitar les línies L, per poder-ne fer una correcta identificació.

#### *Aplicació*

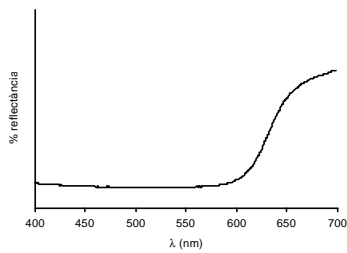
A les mostres que hem estudiat, el sulfur de mercuri el trobem localitzat en capes cromàtiques vermelles barrejat amb pigment laca i pigment blanc de plom. El cinabri ofereix opacitat a aquestes mescles, ja que té un alt poder cobrent, però sobretot dóna vermells saturats. L'opacitat també s'aconsegueix amb el blanc de plom (carbonat de plom/carbonat bàsic de plom).

També el trobem localitzat a la capa de preparació cromàtica de les laques vermelles, consistent en una mescla de HgS vermell amb blanc de plom. Per sobre hi ha aplicades capes de laca amb més o menys transparència. En algunes d'aquestes capes cromàtiques de laca s'hi troba, com hem dit anteriorment, una dispersió de partícules de cinabri.

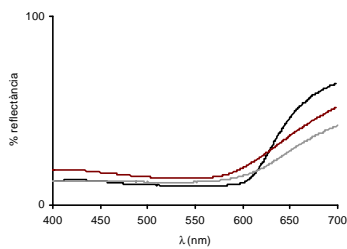
L'altra aplicació d'aquest pigment és en colors carnació, diluït amb blanc de plom i amb petites proporcions de pigment groc, òxid de plom i estany, i pigment verd.



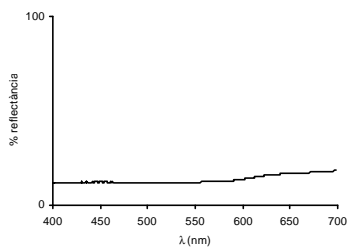
Espectre de reflectància de:



cinabri mineral



laca d'àcid carmínic (en negre)  
laca de granza (en vermell)  
sang de drago (en gris)  
(productes Zecchi)



hematites mineral.

Tal com s'ha dit, l'hem trobat barrejat amb d'altres pigments vermells perquè així s'aconsegueix una àmplia gamma cromàtica de tons vermells i colors més o menys saturats; Guineau<sup>52</sup> (1995), en referència a la pintura romana, diu “...De vegades es barreja amb un altre vermell (vermell d'òxid de ferro, laca vermella orgànica), operació que amb freqüència s'ha interpretat erròniament com una adulteració fraudulenta. De fet, aquestes mescles perduren fins al segle XVIII, de la mateixa manera que les acusacions de què són objecte. Però al segle XVIII s'acusa al vermelló de mercuri d'adulterar la laca vermella.” Si bé podem estar amb acord amb aquest comentari d'en Guineau sobre les mescles, que també estan descrites en altres tractats, tampoc es pot deixar de banda que en alguns dels textos antics, com el de Cennino Cennini<sup>XXII</sup> (que només fa referència al pigment sintètic) alerta de les adulteracions. A les mostres estudiades hem trobat cinabri de molta puresa barrejat únicament amb pigment blanc de plom, però també l'hem trobat barrejat amb proporcions variables de laca vermella. Si fos una adulteració, la proporció entre el pigment i l'adulterant seria constant. D'això es pot concloure que es tracta d'un únic pigment. Dues mostres interessants de comparar són les HT3 i HT10 del retaule de Sant Abdó i sant Senén, que més endavant justificarem que són, molt probablement, d'una taula no pintada per Jaume Huguet. A la mostra HT3 la capa cromàtica vermella és aconseguida per mescla de pigments HgS, pigment laca i blanc de plom, mentre que en la mostra HT10 a més d'aquests compostos hi trobem un pigment terra (òxids de ferro, argila,...). Realment, la darrera mescla no sembla gaire justificada des del punt de vista cromàtic ja que probablement amb una relació adequada de pigment laca i cinabri hauria aconseguit el mateix to; però tampoc sembla fonamentat la utilització de dos pigments de qualitats diferents per aplicar una seqüència de capes semblant en una mateixa taula, que a més a més, és de petites dimensions. A criteri nostre, correspondria a una correcció cromàtica.

Origen

El cinabri<sup>53,13</sup> era anomenat antigament *minium*<sup>XXIII</sup>. Actualment se'n diu *vermelló*, si bé avui dia sota aquest nom hi ha nombrosos pigments (inorgànics i orgànics); és, per tant, un cas més dels que, per

<sup>XXII</sup> Capítol XL. “Rosso è un colore che si chiama cinabrio; e questo color si fa per archimia, lavorato per lambicco; (...) Compera sempre cinabro intero, e non pesto né macinato. La ragion: che le più volte si froda o co minio o co matton pesto [ocre vermell]” Brunello, F. Cennino Cennini, “Il libro dell'Arte”, Neri Pozza Ed. 1997 (1982.)

<sup>XXIII</sup> amb el nom de mini actualment es fa referència a un tetraòxid de triplom, Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. El nom *cinnabarium* era reservat per la laca “sangre di drago”, extret de la secreció resinosa de diferents palmeres. Guimeau, B. Couleurs et techniques. Catàleg de l'exposició: *Jeunesse de la beauté. La peinture romaine antique./Albori de la bellezza. La pittura romana antica./Albores de la bellezza. La pintura romana antigua.* Ars latina 1995

similitud en la percepció del color, materials diferents es designen de la mateixa manera.

El sulfur de mercuri,  $\alpha$ -HgS, ha estat utilitzat de molt antic, fou emprat en pintura Romana<sup>13,52</sup> i ens han arribat escrits en què se n'expliquen els inconvenients. Vitruvi<sup>35</sup>, en el Llibre VII, parla de l'acció de la llum del sol a les parets pintades amb aquest pigment.

Es relaciona tant a un material natural com a un d'artificial, fins al moment no sembla ben resolt quins són els inicis<sup>13</sup> del compost sintètic, que podria haver estat introduït a Occident pels àrabs cap al segle VIII. No obstant això si que està ben documentada l'existència del sintètic en època medieval a Europa. De fet, tractats medievals com els de Teòfil i Cennino Cennini només mencionen el sintètic. En el tractat *Museo Pictórico y escala óptica* de Palomino<sup>XXIV</sup>, que cal recordar que és posterior, s'hi mencionen tots dos però amb clara preferència pel sintètic a excepció que el mineral sigui molt escollit.

El procés d'obtenció es basava en fer reaccionar el mercuri amb sofre groc (síntesi per via seca)<sup>XXV</sup>; el mercuri era obtingut per calefacció del cinabri a l'aire fins obtenir l'òxid que es descompon a uns 500°C produint mercuri lliure. El cinabri natural i artificial són químicament i físicament semblants i no presenten diferències òptiques. Poden presentar diferències quant a dimensió de partícula i impureses, tot i així és difícil distingir-los. Les mines d'Almadén es relacionen amb el lloc antigament anomenat Sisapo, explotades ja en època Romana; Plini en parla a la seva *Historia Natural*<sup>XXVI</sup> (segle I d.c.). Si bé hi ha altres mines d'obtenció, no són pas de tanta importància, per tant, per la proximitat geogràfica, podia ser que pigment mineral o sintètic, utilitzat a la pintura de Jaume Huguet provingués de les mines d'Almadén. Per la dimensió de partícula i per la seva puresa suggereix un origen sintètic. Això no obstant, aquestes no són dades prou concloents.

El sulfur de mercuri, HgS, existeix en dues formes cristal·lines estables diferents; el cinabri i el metacinabri. El cinabri,  $\alpha$ -HgS, de color vermell intens pot transformar-se per exposició a la llum, reacció

Mines de cinabri més importants a l'actualitat (explotades per obtenir mercuri):  
 Monte Amiata (Toscana).  
 Idra (Istria).  
 Almadén (Castella).  
 Kweichow (Xina meridional).  
 (La fabbrica dei colori, Roma, 1986, 1995)

<sup>XXIV</sup> Palomino, en el seu tractat de pintura, els defineix: "*Bermellón artificial. Color encarnado, el más hermoso, hecho, por arte química, de azogue y azufre, calcinados juntos.-Lat. Cinnabaris*" (p. 525) N'explica detalladament el procés per fabricar-lo (p. 526) "*Bermellón mineral. Color encarnado, de piedras de las minas de azogue: biueno para la Pintura.-Lat. Cynnabrium minerale*". "*El bermellón, aunque suele ser más hermoso el artificial, si se consigue el mineral, que se trate de las minas de azogue, no el de las piedras, sino de las venas, y vetillas menudas, y de esto se escoge el más relumbrante, es tan bueno, y mejor, que el artificial, moliendo bien con vino blanco,...*". Palomino A., *Museo pictórico y escala óptica*, Aguilar, 1988 (1947).

<sup>XXV</sup> A partir del segle XVII van apareixent nous mètodes de síntesi per via humida.

<sup>XXVI</sup> "... *Le plus connue est celui de la région de Sisapo en Bétique, d'une mine de minium que fait partie des domaines de l'État romain. ...*" *Histoire Naturelle*, livre XXXIII, 118 (traduction Coll. Guillaume Budé, édit. "Les belles Lettres") [Fragment referenciat per Barbet, A. a "L'emploi des couleurs dans la peinture murale romaine antique". *Pigments et colorants*, CNRS, 1990]

fotoquímica induïda per ultraviolat, a metacinabri ( $\alpha'$ -HgS) de color negre. La velocitat d'aquesta conversió<sup>54</sup> sembla ser que depèn del procés de preparació del pigment. El canvi es pot produir en pocs anys o bé no passar en alguns segles. Pel que es demostra a les anàlisis realitzades, no hi ha cap indicatiu d'aquesta transformació. No obstant això, aquesta és una reacció que caldria preveure, si es proposessin, per exemple, neteges amb làser.

És un pigment estable, excepte quan es mescla amb d'altres pigments que contenen plom que pot produir sulfur de plom negre. Més que per reacció del sulfur de mercuri pròpiament és per reacció amb impureses d'algun altre sulfur.

### **Òxid de ferro, hematites $\text{Fe}_2\text{O}_3$**

#### *Caracterització*

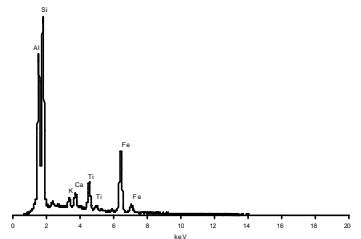
La seva caracterització es basa, a més a més de l'observació amb microscòpia òptica, en la determinació de Fe amb l'anàlisi EDS. Els compostos que contenen Fe, sobretot si són minoritaris, són difícils d'identificar per difracció de raigs X, ja que poden ser poc cristal·lins, però també perquè aquest element presenta alta absorció de la radiació  $\text{CuK}\alpha$  utilitzada; això no obstant, en alguns casos s'han obtingut interessants resultats. L'espectroscòpia FTIR és adequada quan els òxids de ferro hi són en elevada proporció i es disposa de suficient mostra per realitzar l'assaig amb la cel·la de diamant i un condensador de feix, cosa que permet un rang més ampli de treball (fins a  $400\text{ cm}^{-1}$ ). Els òxids de ferro presenten bandes d'absorció característiques per sota de  $700\text{ cm}^{-1}$ , tret de quan es tracta de fases hidratades. El fet de tenir partícules de petites dimensions i disperses en altres compostos en dificulta la identificació. Els compostos que acompanyen als òxids de ferro en pigments *terra* poden ajudar a la identificació del pigment i en aquest aspecte, la tècnica de microespectroscòpia d'infraroig es presenta molt adequada, per exemple, en la determinació d'argiles.

#### *Aplicació*

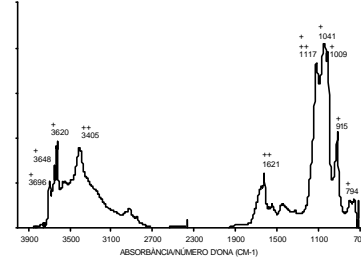
S'han identificat òxids de ferro amb alta puresa en capes cromàtiques de tons ocres. Es tracta d'una discreta dispersió de partícules vermelles, en què s'ha identificat Fe, en una matriu de blanc de plom.

En una única mostra, HC6 de color violeta, s'ha determinat una preparació cromàtica que és una mescla de pigment vermell d'òxids de ferro, pigment groc de plom i estany i pigment blanc de plom; el resultat cromàtic és semblant al que s'obté amb preparacions de cinabri. La composició elemental associada al pigment, Fe, Al, Si, Ca i K es

relaciona a un pigment terra amb  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , hematites. En aquesta capa, a diferència de les formades per blanc de plom i cinabri, no s'ha produït clivellat horitzontal ni tampoc vertical (vegeu alteracions cromàtiques); de tota manera el gruix de la capa és inferior al que trobem per les altres preparacions cromàtiques esmentades.



Espectre EDS (25kV, 1nA)



Espectre FTIR (microespectroscòpia FTIR, 125 scans, resolució  $4\text{ cm}^{-1}$ ), indicat amb + argila, amb ++ guix. Mostra HCl1, capa de preparació cromàtica, bol.

També té una important aplicació en daurats i platejats. En aquestes capes de preparació cromàtica de l'or i de la plata, de gruixos de  $10\mu\text{m}$ - $20\mu\text{m}$  i color terrós, s'hi ha determinat una mateixa composició; Al, Si, K, Ca, Ti, Fe que es relaciona a argila, feldspats i òxids de ferro. Amb microespectroscòpia FTIR s'ha caracteritzat una argila, caolinita<sup>55</sup>  $\text{Si}_4\text{Al}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ . En una mostra en què només queda la capa de preparació cromàtica (les altres capes s'han perdut) amb la difracció de raigs X s'ha determinat  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . El medi aglutinant associat a aquestes capes de preparació cromàtica és en tots els casos de naturalesa proteica. És difícil determinar-ne l'origen donat que hi és en baixa proporció i algunes bandes d'absorció a l'infraroig queden totalment o parcialment solapades. D'entre les substàncies més probables hi ha la cola animal, la clara d'ou, i la caseïna; el perfil de les bandes  $-\text{CH}_2$ ,  $-\text{CH}_3$  és més coincident als espectres de referència de la cola animal. No obstant això, caldria fer una anàlisi més completa de composició d'aminoàcids.

## Origen

Els òxids de ferro són els compostos cromòfors del que s'anomenen pigments terra i ocre. Els òxids de ferro es troben com a compostos simples o mesclades de fases, i proporcionen una àmplia variació de colors en l'interval de groc, taronja, vermell, marró, fins al negre. La importància d'aquests pigments al llarg de la història, des de les pintures rupestres fins avui dia, es basa en la diversitat de tons, juntament amb la fàcil disponibilitat, l'estabilitat química i la no toxicitat. L'estabilitat química ha propiciat la seva utilització en moltes tècniques pictòriques. Com en d'altres pigments, la nomenclatura<sup>13</sup> també ha estat diversa i canviant. Aquestes terres acolorides per òxids de ferro contenen diferents minerals depenent dels dipòsits de procedència; quars, argiles, feldspats, carbonat de calci, sals solubles... Així el processat dels pigments òxids de ferro natural depèn de la seva composició. En aquest apartat ens ocupem dels òxids de ferro vermells, els quals van associats a  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  hematites. En general es tracta de moldre fins a obtenir una pols fina, un tamisat i levigació de manera que les impureses es deposen i les partícules d'hematites es queden en suspensió. Es separa i es fa un procés d'evaporació. Amb l'augment de la dimensió de partícula del  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  hematites el to varia des del vermell

intens fins al violeta. També es pot obtenir ocre vermell per calcinació d'un ocre groc (vegeu ocre grocs). El to d'aquests productes ve determinat pel temps de calcinació, la temperatura i la composició del material de partida.

Els materials aplicats com a capa de preparació cromàtica en làmines metàl·liques, l'anomenat bol, és important que presentin una dimensió petita de partícula per tal d'afavorir el procés de polit del metall, cosa que ofereixen les argiles; de fet, el bol vermell també anomenat bol d'Armènia, es relaciona amb caolinita contenint òxid de ferro, tal com hem determinat a les mostres analitzades. Aquest bol, barrejat amb un aglutinant de naturalesa proteica, que també actua de substància adhesiva per la làmina d'or, és aplicat sobre el substrat de guix i dóna un fons homogeni i fi, apropiat pel brunyit de la fulla d'or. També es troba utilitzat en fulla de plata. Val a dir que en els tractats de pintura (Cennino Cennini<sup>2</sup>, Giorgio Vasari<sup>1</sup>) es fa referència a la clara d'ou com a medi adhesiu; Thompson<sup>56</sup> (1956) indica que aquesta era la substància emprada en època medieval, mentre que al segle XVIII, a França és generalitzat l'ús de la cola animal, però es desconeix quan se n'inicia l'ús. Tots els nostres resultats apunten a la possibilitat que es tracta de cola animal.

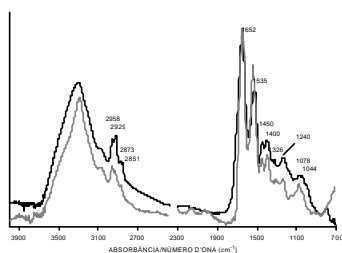
### **Laques carmí**

Són colorants orgànics naturals d'origen vegetal o animal, utilitzats en pigments laca i en colorants de teixits. És per això que els pigments laca sempre es relacionen també amb la tecnologia de tinció de teixits.

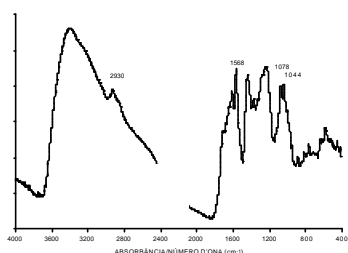
#### *Caracterització*

L'anàlisi de colorants naturals és complexa. En aquest treball s'han dut a terme les anàlisis necessàries per conèixer la composició de tots els compostos relacionats amb la laca, i amb els resultats obtinguts s'ha apuntat la probable naturalesa química d'un compost que actua de colorant, en concret l'àcid carmínic.

Amb microscòpia òptica s'observen partícules vermelles de formes allargades i arrodonides de dimensions 5µm-30µm, algunes fins a 100µm, que donen poca resposta a l'anàlisi elemental EDS. Per FTIR s'ha determinat una substància proteica.



Espectre FTIR, en negre, d'una partícula vermella de la capa cromàtica de la mostra H16 (microespectroscòpia FTIR, 125 scans, resolució  $4\text{cm}^{-1}$ ). En gris, espectre de referència de la clara d'ou amb dos anys d'envelliment).



Espectre FTIR d'àcid làctic (reactiu Sigma-Aldrich) (microespectroscòpia FTIR, 125 scans, resolució  $4\text{cm}^{-1}$ ). 2930, 1714, 1614, 1568, 1445, 1377, 1270-1220, 1078,  $1044\text{cm}^{-1}$ .

A les partícules de color vermell es determina molt poc Al i una mica més de Ca. Val a dir que la relació ha estat variable en diferents mostres. Amb la microespectroscòpia FTIR hem pogut focalitzar partícules de color vermell en què s'ha determinat, per tots els casos, una substància proteica. L'espectre d'infraroig s'ajusta molt a l'espectre de referència de la clara d'ou amb dos anys d'envelliment, les petites diferències (major intensitat per la banda a  $\sim 2930\text{cm}^{-1}$  i a  $1044\text{cm}^{-1}$ ) suggereixen la presència d'àcid làctic<sup>57,58</sup> (presenta un doblet característic a 1078 i  $1044\text{cm}^{-1}$ ). Ara bé, seguit a aquestes anàlisis es requereix fer una recerca més completa que pugui aportar dades de la composició d'aminoàcids i dels compostos colorants. Per aquest objectiu cal recórrer a tècniques de separació. En aquest sentit es presenta com una tècnica adequada la cromatografia líquida HPLC<sup>59,60,61,62</sup>, tècnica amb la qual estem iniciant treballs de metodologia; en síntesi el que es proposa és extreure les substàncies colorants de les mostres i mitjançant la HPLC fer-ne una separació en els seus components de manera que es puguin identificar i alhora quantificar. Es necessita un bon i extens patronatge dels diferents compostos, i en la interpretació dels resultats de composició sempre caldrà tenir present la possible barreja de colorants, fins i tot barreges entre colorants vegetals i animals. Pel que fa a l'anàlisi d'aminoàcids, ja hi hem fet referència en apartats anteriors.

La determinació de partícules amb composició Al, K i S a les capes cromàtiques de laca en algunes mostres, es relaciona amb el procés de producció del pigment, concretament a restes de l'agent precipitant<sup>56</sup> del colorant, sulfat (doble) d'alumini i potassi, alum. En algunes mostres s'ha determinat conjuntament Ca i S, cosa que es podria relacionar amb una precipitació de la laca amb solució d'alum i hidròxid de calci, que dona una mescla de sulfat de calci i un complex del colorant amb ió alumini. La diferència entre mostres és la proporció relativa d'Al, Ca i Al, S, K.

### Aplicació

Fonamentalment, el pigment laca es troba aplicat en capes pròpiament cromàtiques i només puntualment s'ha determinat en una capa de preparació cromàtica dispersat en una matriu de pigment blanc de plom, que dona una tonalitat rosada. En aquesta capa de preparació cromàtica es fa evident un marcat clivellat vertical (vegeu alteracions cromàtiques). El pigment laca el trobem barrejat amb carbonat de plom/carbonat bàsic de plom i/o negre de carbó. El carbonat de plom/carbonat bàsic de plom barrejat amb la laca actua d'opacificant en detriment de saturació del color. Amb el negre de carbó es tenen colors menys lluminosos.

En l'obtenció de tons violetes el pigment laca es troba barrejat, amb més o menys proporció, amb pigment blau atzurita, blanc de plom i per aconseguir determinats tons també amb groc, òxid de plom i estany tipus I.

Com ja s'ha comentat, s'ha determinat una substància proteica a les partícules vermelles, tot i no ser descartable que el mateix colorant, d'origen animal, vagi associat a una substància proteica<sup>63</sup>. De la interpretació de les anàlisis es suggereix que el tremp pel pigment laca seria de clara d'ou, mentre que pel blanc de plom l'aglutinant pot correspondre a rovell d'ou (o ou). En el tractat de Teòfil *Shedula Diversarum artium*<sup>64</sup> en el capítol dedicat a la mòlta de pigments amb oli i goma de cirerer o goma de prunera, fent referència a la goma (polisacàrids) diu "(...)Tots els colors i les seves mescles es poden moldre i aplicar amb aquesta goma excepte *minium* i *cerosam*<sup>XXVII</sup> i carmí, que s'han de moldre amb clara d'ou". El pigment carmí<sup>65</sup> molt probablement es pot relacionar amb un pigment laca. Si bé no es tracta de la tècnica de tremp d'ou, sí que dóna una referència d'utilització del pigment laca amb clara d'ou. D'altra banda, Fuchs i Oltrogge (1990), referint-se a pintura de manuscrits medievals, comenten procediments d'obtenció del pigment laca *brazil* a partir de la fusta de *brazil* i entre altres possibilitats donen referències de descripcions (manuscrit de Nàpols<sup>XXVIII</sup> segona meitat del segle XIV) d'extracció amb clara d'ou (s'obté un vermell clar i pàl·lid)<sup>66</sup>.

#### Origen

Els pigments laca<sup>67,68</sup> presenten poca opacitat i s'obtenen fent precipitar un colorant orgànic (d'origen vegetal o animal) damunt d'una substància inorgànica. D'aquesta manera, pot produir-se una reacció química per formació d'un complex de coordinació<sup>69</sup> amb el ió metàl·lic, o pot ser simplement per adsorció física sobre el substrat inorgànic, o bé ambdós processos conjuntament. El substrat pot ser un pigment o compost incolor o blanc. Hi ha colorants poligenètics<sup>70</sup>, és a dir, que donen complexos de diferents colors quan s'utilitzen diferents sals de metalls.

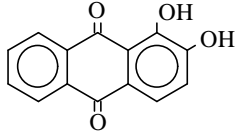
De laques de tons vermells en trobem tan d'origen vegetal, com d'origen animal. Les composicions<sup>60,71,72,73</sup> de les substàncies colorants són diverses, depenent de l'espècie de la qual s'extreu.

D'origen vegetal han estat molt importants els colorants, laques de granza<sup>XXIX</sup>, extrets de l'arrel de les plantes de la família de les

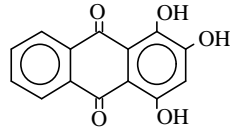
<sup>XXVII</sup> *Minium* tetraòxid de triplom; *cerosam* blanc de plom.

<sup>XXVIII</sup> *De arte illuminandi*, anònim, escrit en llatí. (Bordini, S. *Materia e imagen*, Serbal, 1995)

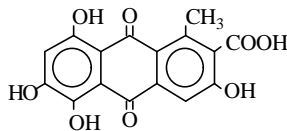
<sup>XXIX</sup> En època medieval la laca de granza, era poc utilitzada en pintura i sempre combinada amb altres vermells, amb la difusió de la tècnica a l'oli als segles XV i XVI se'n difon el seu ús. *La fabbrica dei colori*, Bagatto, Roma, 1995



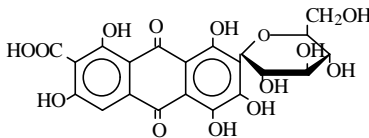
alizarina



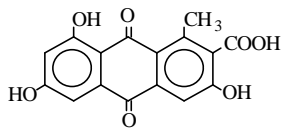
purpurina



àcid kermèsic



àcid carmínic



àcid flavokermèsic

rubiàcies, *Rubia tinctorum*<sup>74</sup> (originària<sup>XXX</sup> d'Àsia), roja o rogeta,<sup>74</sup> *Rubia peregrina* (que es troba en carrascars, alzinars, garrigues, etc. de la Mediterrània), *Rubia cordifolia* (originària de l'Índia). Els principals colorants extrets són de tipus antraquinona, l'alizarina, la purpurina i la pseudopurpurina. Una anàlisi quantitativa permet diferenciar la planta d'origen. Altres pigments laca són: el "sangue di drago", extret del gènere *Dracaena* spp. (de distribució tropical i subtropical) de la família de les Agavàcies, i del gènere *Daemonorops* spp. (de distribució tropical i subtropical) de la família de les Arecàcies, que conté substàncies colorants com "dracorubin" i "dracorhodin"<sup>67</sup>; el vermell Brazil, extret del gènere *Caesalpinia* spp. (de distribució tropical i subtropical) de la família de les Cesalpiniàcies, que conté el colorant "brasilein"<sup>67</sup>, etc.<sup>(75)</sup>

En els vermells procedents dels còccids, insectes de l'ordre dels Hemípters, s'hi troben compostos antraquinònics com l'àcid kermèsic, l'àcid carmínic i l'àcid flavokermèsic<sup>76</sup>. Pel pigment anomenat quermes<sup>XXXI</sup>, que conté principalment àcid kermèsic, s'han proposat còccids com el *Kermes vermilio* (es troba a diferents àrees de clima càlid d'Europa i d'Orient pròxim) i *Kermes ballotae*<sup>60</sup>, que viuen en el garric o coscoll *Quercus coccifera* i el *Kermes ilicis*<sup>XXXII,77</sup>, que viu a les alzines *Quercus ilex* que es troben a la Mediterrània. Els colorants extrets de còccids com, *Porphyrophora hamelii*, originari d'Armènia, *Porphyrophora polonica* de Polònia, Rússia i algunes regions d'Alemanya que viu a les arrels de la planta *Scleranthus perennis*, i *Dactylopius coccus*, espècie originària<sup>77</sup> d'Amèrica centremeridional que viu damunt les cactàcies (la cotxinilla americana fou introduïda a Europa després del descobriment d'Amèrica), tenen en comú un contingut d'àcid carmínic<sup>60,73,78</sup> d'almenys un 90 %. Les diferències són en els components minoritaris. El colorant extret de la *Porphyrophora polonica* també conté àcid kermèsic. Tant el colorant extret de *Porphyrophora hamelii* com *Dactylopius cacti*, contenen un colorant caracteritzat com el colorant groc dcII, l'estructura química del qual és encara desconeguda. Per tal de determinar diferències de composició cal fer una quantificació relativa del colorant dcII, àcid flavokermèsic i àcid kermèsic respecte el contingut d'àcid carmínic. Una altra laca és l'anomenada "Laca Índia", els principals components de la qual són hidroxiantraquinones, com

<sup>XXX</sup> originària d'Àsia però per les seves propietats tinctòries s'havia cultivat al nostre país, actualment encara es pot trobar desnaturalitzada. *Història Natural dels Països Catalans. Plantes superiors*. Enciclopèdia Catalana, 1988, 1989.

<sup>XXXI</sup> El pigment laca quermes, segons s'explica en manuscrits del segle XIV, XV s'obtenia extraient el colorant de tondosatges de teixits tenyits. Cennino Cennini en desaconsella la seva utilització. *La fabbrica dei colori*, Bagatto, Roma, 1995; Brunello, F. *Cennino Cennini Il Libro dell'arte*, Neri Pozza, 1997(1982)

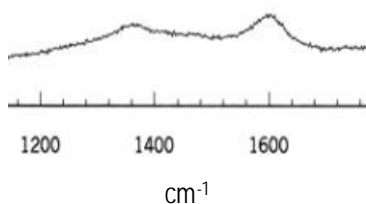
<sup>XXXII</sup> segons Schwegge H. i Rossen-Runge H. (1986) no es pot obtenir el pigment d'aquest insecte, però no donen cap justificació.



l'àcid lacaic A i B. És obtinguda del còccid *Laccifer lacca*<sup>77</sup>, originari de l'Índia, Indoxina, Formosa, Ceilan i l'arxipèlag filipí.

### 8.7. PIGMENTS NEGRES

#### Caracterització



Espectre Raman d'una partícula negra de la capa de preparació cromàtica de la mostra H9.

Amb la microscòpia òptica s'observen les partícules negres, i la seva distribució i dimensions. Per obtenir més informació de la morfologia és adequada la microscòpia electrònica. L'anàlisi elemental EDS i l'espectroscòpia FTIR donen important informació de les impureses associades. Una tècnica que es presenta molt adequada és l'espectroscòpia Raman, utilitzant una font d'excitació a l'infraroig proper; amb aquesta tècnica s'han obtingut bons resultats en l'anàlisi de les partícules negres en una matriu de blanc de plom de la capa de preparació cromàtica dels blaus. Val a dir que sempre es determina també un percentatge de carbonat bàsic de plom ja que el carbó (bandes característiques amples centrades a 1360, 1590  $\text{cm}^{-1}$ ) és molt porós i adsorbent.

#### Aplicació

A les capes cromàtiques negres s'hi ha determinat  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaCO}_3$  i  $\text{SiO}_2$ . El pigment negre correspon a un sòlid finament dividit, amb granulometria molt homogènia, cosa que suggereix negre de fum.

Quan el trobem en capes de preparació cromàtiques de blau (partícules negres en una matriu de blanc de plom) i en capes de veladura, en verds, es presenta amb dimensió de partícula irregular i de formes allargades, i s'hi ha determinat potassi, suggerint negre vegetal. Mentre que quan es troba barrejat amb pigment laca s'hi determina Ca i P, que es relaciona amb fosfats de calci, suggerint negre animal.

#### Origen

Amb el nom de negre de carbó es designa carbó amorf que pot tenir diferents orígens; negre d'os, negre vinyes, negre fum. Els processos de producció<sup>13</sup> que es detallen en els tractats medievals són essencialment iguals als descrits de l'època clàssica. La dimensió de partícula i/o les impureses que incorpora donen una qualitat o una altra de color, variacions de tons. El negre de carbó d'origen vegetal, obtingut de fustes poc resinoses (vergues de vinya, etc...), sol donar tons més propers al blau, i incorpora sals de potassi i altres impureses com argiles. El negre d'os que s'obté de la calcinació d'ossos "desgreixats" i molts conté un elevat percentatge de fosfats de calci. La dimensió de partícula és més gran que el negre de fum i de formes irregulars. Relacionat amb el negre d'os, hi ha el negre marfil, de marfil calcinat. El negre de fum és obtingut per combustió incompleta d'hidrocarburs, de substàncies resinoses, resines o fustes resinoses, olis o greixos. S'obté un sutge de dimensió de partícula petita i regular. El seu to sol ser vermellós, com a

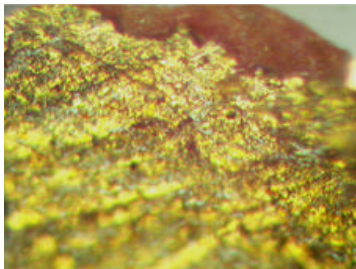
conseqüència del contingut de compostos de la combustió incompleta. D'entre els negres el de fum és el més pur i de major poder de cobriment.

## 8.8. DAURAT

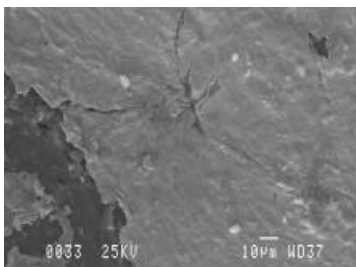
### Caracterització

La caracterització de les làmines metàl·liques s'ha dut a terme amb l'observació al microscopi òptic amb il·luminació en camp fosc (polaritzadors creuats) i en camp clar, per tal d'observar la reflexió metàl·lica. Amb microscòpia electrònica s'han determinat els gruixos aproximats de les làmines 1.2-2.8µm. La composició determinada amb EDS correspon a Au amb impureses, en molt baixa proporció Cu i/o Ag. Puntualment s'ha determinat làmina de plata amb colradura (tractament superficial de tonalitat groga per simular or) i també purpurina (làmines de petites dimensions sobreposades) de coure, però en aquest casos corresponen al guardapols (mostra HT15) i a un retoc (mostra H20) respectivament. La difracció de raigs X ha confirmat els resultats.

### Aplicació



Or brunyit sobre una preparació vermella (bol), mostra H.



Imatge SEM làmina or (mostra H).

A totes les mostres estudiades la làmina d'or es troba aplicada sobre una preparació cromàtica vermella, bol (vegeu colors vermells). Correspon a un procés tradicional descrit en nombrosos textos: sobre aquesta preparació cromàtica (argiles i òxids de ferro) aglutinada en un medi proteic després d'un temps d'assecat, sense deixar que s'assequi del tot (mantenint certes propietats plàstiques), s'hi apliquen les làmines d'or. El daurat és brunyit amb eines com pedres polides o dents d'animal, és a dir, s'allisa el metall sobre l'argila per obtenir una superfície ben llisa. Correspon al que s'anomena *or brillant*, i el trobem tant en superfícies planes, com en relleus (embotits d'estuc). L'hem trobat aplicat així en aurèoles, relleus, cel i fons. A aquestes superfícies s'hi troben decoracions amb diferents motius, dibuixades sobre l'or, amb línies d'incisió i marcant empremtes aplicant pressió mitjançant punxons, burins o cisells sobre la làmina, el que s'anomena punxonat (repicat, granejat) i cisellat (figures geomètriques, flors) respectivament, i s'aconsegueixen així efectes de brillantor i reflexos. També s'hi troba la tècnica d'esgrafiats en línies, amb la qual es recobreix l'or brunyit amb capes cromàtiques i posteriorment s'hi dibuixa a sobre amb un eina que permet eliminar les capes de pintura deixant al descobert l'or. L'or també el trobem en ornamentació de vestits, en alguns detalls brunyit, però sobretot simulant brodats de fil d'or (brocats) mitjançant un repicat de l'or sense brunyir, aplicat també sobre preparació cromàtica d'argiles vermella. Jaume Huguet dominava aquesta tècnica de daurar i a la seva pintura hi trobem autèntiques filigranes.

Retaule del Conestable.  
Detall taula de l'epifania (esquerra).  
Detall taula de la Nativitat (dreta).



arxiu SRBM

arxiu SRBM

Reatule del Conestable.  
Detall taula de l'Epifania (esquerra).  
Detall imatge anterior (dreta).



Retaule de l'Epifania.  
Detall taula Epifania.



L'or és un metall groc (per reflexió) i verd per transmissió, amb una elevada mal-leabilitat i ductilitat. En el tractat de Teòfil<sup>64</sup> s'explica detalladament com preparar làmines d'or del gruix desitjat. Així, es poden preparar làmines de poc gruix que presentin certa transparència

però que, en ser aplicades sobre una superfície, es comporten amb total opacitat; d'aquesta manera, si està brunyit es percep com si fos or massís. D'altra banda, la preparació cromàtica vermella permet dissimular els defectes, les discontinuïtats, de les làmines d'or.

#### Origen

La utilització d'or en tècniques artístiques s'ha relacionat amb "riquesa" i bellesa, coses que eren molt valorades en la producció de retaules a l'època gòtica. De fet, a l'època medieval els daurats tenen molta aplicació, tant en miniatures com en taules, amb màxima esplendor en el gòtic. Cennino Cennini<sup>2</sup> dedica diversos capítols del seu tractat a la tècnica del daurat, mentre que Giorgio Vasari<sup>1</sup> només hi fa una petita referència. D'una banda perquè devia ser una tècnica prou coneguda, amb més o menys variacions, i de l'altra perquè a l'època de Vasari, la tècnica al tremp, i per tant, els daurats en les representacions pictòriques anaven perdent importància. La possibilitat d'aplicar l'or en fines làmines fa que la quantitat d'or utilitzada per cobrir superfícies sigui petita. Les làmines d'or eren sovint obtingudes directament a partir de monedes i així se n'asseguraven la puresa.

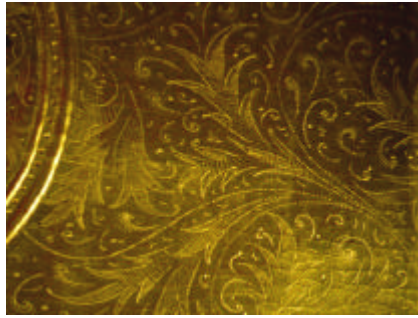
En diferents tècniques pictòriques es troba la làmina d'or aplicada sobre una preparació cromàtica vermella<sup>XXXIII</sup>. En la tècnica de tremp d'ou és generalitzat l'ús de terres vermelles (argila i òxids de ferro). Tal com ja s'ha explicat a l'apartat de pigments vermells, a aquesta preparació cromàtica se li atribueixen dues funcions, una de plàstica i d'adhesió, i l'altra cromàtica (vegeu apartat estudi del color, daurats). En referència a la funció cromàtica, en altres tècniques de pintura, es troben altres pigments vermells aplicats sota de l'or. En el tractat de Teòfil<sup>XXXIV</sup> en la tècnica d'il·luminacions es descriu l'aplicació de l'or (mòlt) sobre una mescla de tetraòxid de triplom (mini) i sulfur de mercuri (cinabri). També en un estudi recent<sup>XXXV</sup> que hem realitzat a restes de policromia sobre pedra de la portada romànica de Ripoll ha resultat una aplicació d'or sobre un fons que conté cinabri.

<sup>XXXIII</sup> També s'ha aplicat sobre terra verda

<sup>XXXIV</sup> Del tractat de Teòfil. *Schedula Diversarum Artium*. "Com l'or i la plata s'apliquen en els llibres. Després agafa mini pur, i afegeix-hi una tercera part de cinabri, molent-lo sobre una pedra. Un cop ben mòlt, bat una clara d'ou, a l'estiu amb aigua i a l'hivern sense aigua, i quan sigui pur, posa mini en un corn, i aboca-hi la clara, i amb una fusta remou-ho una mica, i llavors amb un pinzell cobreix tots els llocs, on vulguis aplicar l'or. (...) És així com aplicaràs i fregaràs l'or, la plata, *auricalcum* i *coure*". *Escalopier, C. Théophile prêtre et moine. Essai sur divers arts* 1996 (1843, París).

<sup>XXXV</sup> Estudi de restes de policromia a la portada de Ripoll (pendent de publicació)

Retaule de sant Abdó i sant Senén.  
Detall de la taula central.  
Detall de la taula de *la professió de la fe cristiana de sant Abdó i sant Senén davant l'emperador Deci*.



Retaule Sant Bernadí i l'àngel custodi.  
Detall de la taula *l'àngel custodi invocat per un rei*.  
Detall de la taula central.



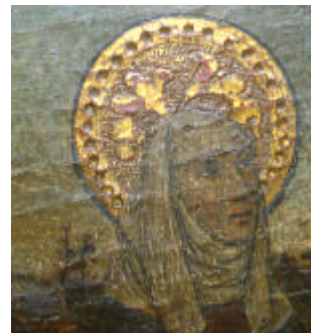
Retaule Sant Bernadí i l'àngel custodi  
Detall de la taula de la *curació d'un paral·lític* (esquerra).  
Detall de la imatge anterior (dreta).



Retaulet de la Mare de Déu i sants,  
detall (esquerra).

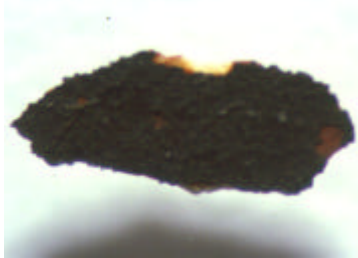


Retaule de l'Epifania  
detall (dreta).

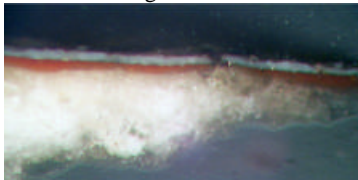


## 8.9. PLATA

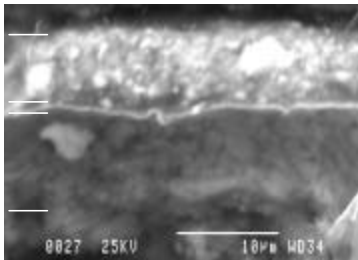
*Caracterització. Aplicació.  
Origen.*



Imatge microscòpia òptica, mostra HC2. Plata degradada.



Imatge microscòpia òptica, secció transversa mostra HT18.



Imatge SEM d'electrons secundaris, 25kV 1nA, mostra HT18.

Làmina de plata, per sota hi ha una cap d'argiles i òxids de ferro, per sobre carbonat de plom/carbonat bàsic de plom.

La plata és un metall blanc, brillant i mal·leable. L'ús de la plata en pintura es remunta a molt antic, en pintura al tremp es troba aplicada amb mètodes semblants que per l'or, i la metodologia de caracterització és semblant a les de l'or. Així a les mostres que hem estudiat, la làmina de plata metàl·lica de gruixos entre  $<1\mu\text{m}$ - $5\mu\text{m}$ , està posada sobre una preparació cromàtica vermella, bol. La plata determinada, per EDS, és d'alta puresa. Els elements que s'hi ha trobat associats són el sofre i també el clor relacionats amb productes de degradació. La plata al descobert en contacte amb l'atmosfera pot presentar ennegriment per formació de sulfur de plata (vegeu alteracions cromàtiques). I de fet en els retaules estudiats pràcticament no hi queda plata i en general s'observa el bol i algunes àrees negres. És per això que en cap de les mostres analitzades es troba plata metàl·lica en superfície. Ara bé es van poder extreure unes mostres (HC3, HT18) sobre les quals hi ha una capa de pigment blanc de plom (pinzellada blanca sobre la plata simulant un reflex metàl·lic d'un casc de soldat i d'una espasa) justament per determinar la presència de plata metàl·lica i el gruix de la làmina. La plata, en general, era reservada a petits detalls, si es compara amb l'àmplia utilització de l'or. Òbviament sense tenir en compte l'or d'imitació, és a dir, plata simulant or. Sovint les representacions amb plata són motius com armadures de soldats i cavallers, espases, etc.

A l'esquerra, imatge del retaule de Sant Bernadí i l'àngel custodi, detall taula de l'àngel custodi invocat per un rei.



A la dreta, imatge del retaule de Sant Abdó i sant Senén, detall (espasa) de la taula central.



## 8.10. COMPARACIÓ ENTRE TAULES I RETAULES

Totes les taules estudiades tenen en comú un substrat de preparació de les mateixes característiques. Els pigments caracteritzats també són comuns entre els diferents retaules. Això ratifica que totes les peces corresponen a l'època i les situa totes en un mateix punt de partida quant a base de materials (per al retaule de l'Epifania caldria un mostreig més ampli; això no obstant, les mostres estudiades van en aquest sentit). Les diferències les trobem en la manera de treballar els materials, cosa que va directament lligada amb la tècnica pictòrica emprada. En aquest sentit hi ha dos factors a tenir en compte: d'una banda, la possible evolució de la tècnica del pintor i en segon lloc, que hi hagi diferents pintors.

Relació de pigments:

- blanc de plom  
( $\text{PbCO}_3/2\text{PbCO}_3\cdot\text{Pb}(\text{OH})_2$  .
- groc de plom i estany (tipus I)  
 $2\text{PbO}\cdot\text{SnO}_2$ .
- verd de coure  
 $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ , acetats, carbonats.
- cinabri,  $\text{HgS}$ .
- pigment laca.
- atzurita  $2\text{CuCO}_3\cdot\text{Cu}(\text{OH})_2$ .
- negre de C (de fum, d'origen vegetal i animal).
- pigments terra, òxids de ferro.

Donat que el retaule del Conestable és del que s'ha fet un estudi més exhaustiu, presenta una tècnica molt homogènia, i es troba ben documentat: es pren com a referència. Tant les preparacions cromàtiques com les seqüències de capes les trobem repetides en les diferents taules. Es tracta d'una tècnica homogènia però elaborada, que aplica diferents solucions cromàtiques segons els efectes que es volen aconseguir, sempre seguint unes tipologies: gradients de tons de verd obtinguts amb mescles de pigment verd de coure, pigment groc de plom i estany (tipus I) i/o pigment blanc de plom; gradient de tons vermells obtinguts amb pigment laca, cinabri i blanc de plom; de tons blau obtinguts amb atzurita i blanc de plom; els blaus foscos són obtinguts només amb atzurita, amb una capa de preparació de blanc de plom amb una dispersió de partícules negres; els liles són obtinguts amb una sola capa cromàtica per mescla de blanc de plom, atzurita, pigment laca, i en algun cas groc de plom i estany; els daurats, amb preparacions cromàtiques vermelles; i, en general, es troben veladures negres per reforçar els colors foscos i pinzellades de poc gruix amb blanc de plom per simular reflexos de llum, etc.

Inicialment hem establert comparacions entre les taules d'un mateix retaule. La comparació entre taules del retaule de Sant Abdó i sant Senén ha mostrat diferències significatives. De les sis taules que s'han mostregat, dues presenten una tècnica diferent. A la taula del *Martiri de sant Cosme i sant Damià* les mostres de color verd i vermell presenten una preparació cromàtica blanca (blanc de plom) per sobre de la qual hi ha aplicades altres capes pròpiament cromàtiques. Aquest fet només es repeteix a la taula de l'*Arribada de les relíquies de sant Abdó i sant Senén al Monestir d'Arles*, en aquest cas per un color blau. També sorprèn a la taula del *Martiri* un color vermell obtingut per una mescla

poc justificada de pigment laca, òxids de ferro, cinabri i blanc de plom. Aquesta barreja no apareix en cap més taula. A les altres taules, les capes de preparació cromàtica estan tractades de maneres semblants que el retaule del Conestable. Aquest darrer factor, juntament amb el fet que algunes d'aquestes taules són les de major importància, com ho és la central, demostra que les dues taules abans esmentades haurien estat realitzades per una altra mà, i no pas per Jaume Huguet. Especulant una mica podem dir que el fet que els materials són els mateixos que per la resta del retaule és indicatiu que es tracti de col·laboradors del mateix taller; però per assegurar això caldrien més estudis comparatius d'altres pintors de l'època gòtica.

El mostreig realitzat al retaule de Sant Bernadí i l'àngel custodi és limitat, i no permet establir comparacions entre taules. A aquest retaule cal afegir el factor que ha estat molt intervingut (retauracions) i un estudi complet del retaule requeriria un mostreig molt més ampli. La presa de mostra que hem realitzat bàsicament ha pretès establir una comparació quant a materials. De tota manera hi ha alguns punts que mereixen ser comentats. A les capes cromàtiques de color verd hi trobem la presència d'un medi aglutinant, identificat (amb les limitacions de l'anàlisi abans esmentades) com a oli assecant, fet que és coincident amb la tècnica del retaule del Conestable i també de Sant Abdó i sant Senén. Al verd estudiat del retaullet de la Mare de Déu i sants no s'hi ha identificat aquest medi, però això no pot ser conclouent, donat que en el retaule del Conestable tampoc hi és present per algunes solucions cromàtiques. D'altra banda, seguint amb el retaule de Sant Bernadí i l'àngel custodi, per l'obtenció d'un to lila hi trobem una solució que no es repeteix en cap més mostra: una preparació cromàtica obtinguda per barreja de pigment groc de plom i estany (pigment que ens serveix d'indicador de materials originals) i òxids de ferro per sobre de la qual hi ha una veladura amb pigment laca vermell, blau d'atzurita i pigment negre. Podem dir que el criteri cromàtic aquí aplicat no sembla estar en els cànons de Jaume Huguet, si es pren com a referència el retaule del Conestable i el de Sant Abdó i sant Senén. Altre cop sembla suggerir la mà d'algun altre mestre, però aquí tenim menys elements per establir correlacions.

Comparant el retaule del Conestable i les taules de sant Abdó i sant Senén, que es consideren pintades pel mestre, les diferències són més subtils però no menys importants. Es tracta fonamentalment de la manera d'obtenir els tons vermells. En el retaule de Sant Abdó i sant Senén, els vermells estan obtinguts amb una capa de preparació cromàtica blanc de plom i pigment laca i amb superposició de capes amb



més proporció de laca; per contra, al retaule del Conestable les capes de preparació cromàtica contenen cinabri. Ara bé, això no es pot considerar una diferència quant a tècnica, ja que pot respondre a diferències de resultats cromàtics volguts pel pintor. La diferència la trobem en el gruix de les capes que contenen pigment laca, que més endavant s'explicarà, i que té molt a veure amb la seva conservació. Aquí voldríem destacar que la mostra estudiada de color carmí del retaule de l'Epifania és de característiques iguals, quant a materials, gruixos i fins i tot "patologia" que les del retaule del Conestable, cosa que afegeix possibilitats que fos pintada per Jaume Huguet. Pel que fa al retaule de la Mare de Déu i sants, els tons vermells estudiats no aporten dades comparatives conclouents; en un dels casos es troba una única capa de pigment vermell de cinabri, mentre que al retaule del Conestable sempre es troba barrejat amb blanc de plom i/o pigment laca vermell. En l'altre cas, és un to rosa que s'ha obtingut per barreja de pigment laca vermell i blanc de plom aplicat sobre un daurat.

---

### Bibliografia

- <sup>1</sup> BALDWIN BROWN, G. *Giorgio Vasari. Le tecniche artistiche*. (introducció i comentari de Baldwin Brown, G.) Neri Pozza Ed. Vicenza 1996 (Vasari on Technique, New York 1960).
- <sup>2</sup> BRUNELLO, F. *Cennino Cennini, Il Libro dell'Arte*. Neri Pozza Ed. Vicenza 1997 (1982).
- <sup>3</sup> "Science et patience" ou la restauration de peintures, (Le support de toile. Rentoilage). Réunion des musées nationaux, París, 1990.
- <sup>4</sup> MARTIN, E.; SONODA, N.; DUVAL, A. R. "Contribution a l'étude des préparations blanches des tableaux italiens sur bois". *Studies in Conservation*, 37, 1992.
- <sup>5</sup> FARMER, V.C. *The Infrared Spectra of Minerals*. Mineralogical Society, Londres 1974.
- <sup>6</sup> MEILUNAS, R.J.; BENTSEN, J.G.; STEINBERG, A. "Analysis of aged paint binders by FTIR spectroscopy". *Studies in Conservation*, 1990.
- <sup>7</sup> BROOKER, M.H.[*et al.*] "Infrared and Raman spectra and X-ray diffraction studies of solid lead (II) carbonates". *Canadian Journal of Chemistry* 61 (3), 1983.
- <sup>8</sup> JONES G.C., JACKSON B. *Infrared transmission spectra of carbonate minerals*, Chapman&Hall, 1993.
- <sup>9</sup> BELL, I.M. [*et al.*], "Raman spectroscopic library of natural and synthetic pigments (pre-1850AD)". *Spectrochimica Acta Part A* 53, 1997
- <sup>10</sup> GUINEAU, B. "L'étude des pigments par les moyens de la microspectrométrie Raman". *PACT 17-II.2.2*, 1987
- <sup>11</sup> BURMESTER, A.; KOLLER, J. "Known and New Corrosion Products on Bronzes: their identification and assessment, particularly in relation to organic protective coating". *A: Recent Advances in the Conservation and Analysis of Artifacts*, Summer Schools Press, Londres, 1987

- 
- <sup>12</sup> GETTENS, R.J.; KÜHN, H.; CHASE, W.T., "Lead White". A: *Artists' pigments. A handbook of their History and Characteristics*, vol 2, Ashok Roy (ed), National Gallery of Art Washington, Oxford University Press 1993.
- <sup>13</sup> RINALDI, S. [et.al.]. *La fabbrica dei colori. Pigmenti e coloranti nella pittura e nella tintoria*, Bagatto, Roma, 1986.
- <sup>14</sup> WAINWRIGHT, I.N.M., TAYLOR, J.M., HARLEY, R.D. "Lead Antimonate Yellow". A: *Artists' pigments. A handbook of their History and Characteristics*, vol 1, R.L.Feller (ed.), National Gallery of Art Washington, Oxford University Press, 1986.
- <sup>15</sup> VIGOROUX, J.P., [et al.]. "Étude par spectroscopie vibrationnelle des oxydes  $Pb_3O_4$ ,  $SnPb_2O_4$  et  $SnPb(Pb_2O_4)_2$ ". *Spectrochimica Acta*, 38A, 1982.
- <sup>16</sup> CLARK, ROBIN J.H. "Synthesis, Structural Characterisation and Raman Spectroscopy of the Inorganic Pigments Lead Tin Yellow Types I and II and Lead Antimonate Yellow: Their Identification on Medieval Paintings and Manuscripts" *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1995.
- <sup>17</sup> MARTIN, E.; DUVAL, A. "Les deux variétés de jaune de plomb et étain: étude chronologique". *Studies in Conservation*, 35, 1990.
- <sup>18</sup> KÜHN, H. "Lead-Tin Yellow". A: *Artist's Pigments: A Handbook of their history and characteristics*, volum 2. Ashok Roy, Editor, National Gallery of Art Washington, Oxford University Press 1993.
- <sup>19</sup> HARLEY, R.D. *Artists' Pigments c. 1600-1835*, Butterworths 2a ed. 1982
- <sup>20</sup> MOLERA, J.; PRADELL, T.; SALVADÓ, N.; VENDRELL SAZ, M. "Evidence of Tin Oxide Recrystallization in Opacified Lead Glazes". *J. Am. Ceram. Soc.* 82 (10), 1999.
- <sup>21</sup> MOLERA, J.; PRADELL, T.; MERINO, L.; GARCÍA VALLÈS, M.; GARCÍA ORELLANA, J.; SALVADÓ, N.; VENDRELL SAZ, M., "La tecnología de la cerámica islámica y mudéjar". *Caesaraugusta*, 73, 1997 (1999).
- <sup>22</sup> SALVADÓ, N. *Estudi dels pigments inorgànics en la pintura d'Antoni Viladomat*, Universitat de Barcelona 1993 [Tesi de Llicenciatura]
- <sup>23</sup> SALVADÓ, N., VENDRELL-SAZ, M., SECO, M., MOLERA, J. "Ageing evaluation from colour measurements as a criterion for restoration: the case of Catalan Baroque Paintings". A: *Proceedings 6th International Conference on Non-Destructive Testing and Microanalysis for the Diagnostics and Conservation of the Cultural and Environmental Heritage*. eds. Marabelli, M; Parisi, C., Roma, maig de 1999.
- <sup>24</sup> FERRERO, J.L. [et al.]. "X-ray fluorescence of yellow pigments in altarpieces by Valencian artists of the XV and XVI centuries". *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. A* 422, 1999.
- <sup>25</sup> FERRERO, J.L. [et al.]. "Applications of the X-ray fluorescence analysis to the cultural patrimony of the Comunidad Valenciana (Spain): Painting, metal and paper". *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 240, 2, 1999.
- <sup>26</sup> DOMÉNECH-CARBÓ, A. [et al.]. "Identification of inorganic pigments from paintings and polychromed sculptures immobilized into polymer film electrodes by stripping differential pulse voltammetry". *Analytica Chimica Acta*, 407, 2000.
- <sup>27</sup> GOLDSMITH J.A., ROSS S.D. "The infrared spectra of azurite and malachite". *Spectrochimica Acta*, 24A, 1968.
- <sup>28</sup> DEI, L. [et al.]. "Green degradation products of azurite in wall paintings." *Studies in Conservation* 43, 1998.
- <sup>29</sup> RUTHERFORD J. GETTENS, W., FITZHUGH, E. "Malachite and green verditer" *Studies in Conservation*, 19, 1974.

- <sup>30</sup> GIANGRANDE C. "Identification of bronze corrosion products by infrared absorption spectroscopy". A: *Recent Advances in the Conservation and Analysis of Artifacts*, Summer Schools Press, Londres, 1987.
- <sup>31</sup> JONES G.C., JACKSON B., *Infrared transmission spectra of carbonate minerals*. Chapman&Hall,1993.
- <sup>32</sup> KÜHN, H. "Verdigris and Copper Resinate". A: *Artist's Pigments. A Handbook of their History and Characteristics*, v2, Ashok Roy (ed), National Gallery of Art Washington, Oxford University Press 1993.
- <sup>33</sup> FUCHS, R.; OLTRAGGE D. "Utilisation d'un livre de modèles pour la reconstitution de la peinture de manuscrits. Aspects historiques et físico-chimiques". A: *Pigments et Colorant de l'Antiquité et du Moyen Age, Colloque Internationale du CNRS, Éditions du CNRS, Paris, 1990*.
- <sup>34</sup> BARALDI P, FABBRI G. "Study of the bands attributable to crystallization water in hydrated metal acetates". *Spectrochimia Acta*, 37A, 1981.
- <sup>35</sup> VITRUVIO, *Los diez libros de arquitectura*, Alianza Forma, 2000 (1995).
- <sup>36</sup> *Leonardo da Vinci. Tratado de pintura*. Angel Gonzalez Garcia, Editora Nacional, Madrid, 1980.
- <sup>37</sup> SCOTT A., D. "A review of copper chlorides and related salts in bronze corrosion and as painting pigments". *Studies in Conservation* 45, 2000.
- <sup>38</sup> NAUMOVA M.M., PISAREVA S.A., NECHIPORENKO G.O. "Green copper pigments of old Russian frescoes". *Studies in Conservation*, 35,1990.
- <sup>39</sup> KÜHN, H., *Studies in conservation* 15, 1970.
- <sup>40</sup> NAUMOVA M.M.; PISAREVA S. A. "A note on the use of blue and green copper compounds in paintings". *Studies in Conservation*, 39,1994.
- <sup>41</sup> SCOTT A. DAVID. "A review of copper chlorides and related salts in bronze corrosion and as painting pigments". *Studies in Conservation* 45, 2000.
- <sup>42</sup> GUINEAU, B. "Analyse non destructive des pigments par microsonde raman laser: exemples de l'azurite et de la malachite" *Studies in Conservation* 29 (1984).
- <sup>43</sup> DRAKE, A.; MOORE, K; "Ways of Seeing: Fourier Transform Raman Spectroscopy in the examination of artist's materials" *The internet Journal of Vibrational Spectroscopy*, volume 2, Edition 2 (<http://www.ijvs.com/volume2/section5.htm>)
- <sup>44</sup> FELLER, ROBERT L. "Barium Sulfate-Natural and Synthetic". A: *Artists' pigments. A handbook of their History and Characteristics*, vol 1, R.L.Feller (ed.), National Gallery of Art Washington, Oxford University Press, 1986.
- <sup>45</sup> GETTENS, J.R.; WEST FITZHUGH, E. "Azurite and Blue Verditer". A: *Artists' pigments. A handbook of their History and Characteristics*, vol 2, Ashok Roy (ed), National Gallery of Art Washington, Oxford University Press 1993.
- <sup>46</sup> GUTSCHER, D. [et al.] "Conversion of azurite into tenorite". *Studies in Conservation*, 34, 1989.
- <sup>47</sup> MORER, A.; FONT-ALTABA, M. "Materials pictòrics medievals. Investigació de les pintures murals romàniques a catalunya". *Butlletí MNAC*, I, 1, 1993.
- <sup>48</sup> PALET, A.; ANDRÉS, J. "The identification of aerinite as a blue pigment in the romanesque frescoes of the pyrenean region." *Studies in Conservation*, 37, 1992.
- <sup>49</sup> MORER, A.; FONT-ALTABA, M. "Materials pictòrics medievals. Investigació de les pintures murals romàniques a catalunya" *Butlletí MNAC*, I, 1, 1993.

- 
- <sup>50</sup> BORDINI, S. *Materia e imagen. Fuentes sobre las técnicas de la pintura*, Ed. del Serbal, 1995 (*Materia e imagine. Fonti sulle tecniche della pittura*, 1991).
- <sup>51</sup> PALOMINO, A. *Museo Pictórico y Escala Óptica*, Aguilar S.A. Madrid, 1988 (1947).
- <sup>52</sup> GUIMEAU, B. “Couleurs et techniques”. A: *Catàleg de l'exposició: Jeunesse de la beauté. La peinture romaine antique./Albori de la belleza. La pittura romana antica./Albores de la belleza. La pittura romana antigua*. Ars latina 1995.
- <sup>53</sup> GETTENS, R.J., FELLER, R.L., CHASE W.T. “Vermilion and Cinnabar”. A: *Artists' pigments. A handbook of their History and Characteristics*, vol 2, Ashok Roy (ed), National Gallery of Art Washington, Oxford University Press 1993.
- <sup>54</sup> NASSAU K. *The Physics and Chemistry of color*. John Wiley&Sons,1983.
- <sup>55</sup> FARMER, V.C.; RUSSELL J.D. “The infra-red spectra of layer silicates” *Spectrochimia Acta*, 20, 1964.
- <sup>56</sup> THOMPSON, D.V. *The materials of medieval painting*. Dover Publications, Inc, New York, 1956.
- <sup>57</sup> FLIEDER F. “Mise au point des techniques d'identification des pigments et des liants inclus dans la couche picturale des enluminures de manuscrits”. *Studies in Conservation*, 13, 1968.
- <sup>58</sup> SCHWEPPE, H.; ROOSEN-RUNGE, “Carmine- Cochineal Carmine and Kermes Carmine”. A: *Artists' pigments. A handbook of their History and Characteristics*, vol 1, R.L.Feller (ed.), National Gallery of Art Washington, Oxford University Press, 1986.
- <sup>59</sup> WOUTERS, J.; VERHECKEN, A. “The coccid insect dyes: HPLC and computerized diode-array analysis of dyed yarns”. *Studies in Conservation*, 34,1989.
- <sup>60</sup> WOUTERS, J. “Analyse des colorants naturels par chromatographie liquide haute performance (HPLC) un élément contibuant à l'étude textile globale”. A: *Le conservation des textiles anciens*; Journées d'Etudes de la SFIC, Auger 20-22 octobre 1994
- <sup>61</sup> NOWIK W. “Application de la chromatographie en phase liquide à l'identification des colorants naturels des textiles anciens”. *Analisis Magazine*, v24, 7, 1996.
- <sup>62</sup> HALPINE, SUSANA M. “An improved dye and lake pigment analysis method for high-performance liquid chromatography and diode-array detector”. *Studies in Conservation* 4,1996.
- <sup>63</sup> ORNA, M. V. [et al] “Applications of Infrared Microscopy to Art Historical Questions about Medieval Manuscripts. Archaeological Chemistry IV.” *Advances in Chemistry Series* 220, 1989.
- <sup>64</sup> ESCALOPIER,C. *Théophile prète et moine. Essai sur divers arts* 1843, París. 1996.
- <sup>65</sup> HAWTHORNE, J.G.; SMITH, C.S. *Theophilus on Divers Arts: the foremost Medieval Treatise on Painting Glassmaking and Metalwork*. New York 1979.
- <sup>66</sup> FUCHS, R.; OLTROGGE, D. “Utilisation d'un livre de modèles pour la reconstitution de la peinture de manuscrits”. A: *Pigment et Colorants de l'Antiquité et du Moyen Age*, Colloque Internationalel du CNRS, Éditions du CNRS, París, 1990.
- <sup>67</sup> MILLS, J.S., WHITE, R. *The organic chemistry of museum objects*, Butterworths, 1987.
- <sup>68</sup> THORNTON, J. “The use of dyes and colored varnishes in wood polychromy.” *Painted wood:History and conservation*. The Getty Conservation Institute, 1998.

<sup>69</sup> SOUBAYROL, P. [et al] “Spectrométrie de masse et chromatographie liquide des laques complexes des teintures à l'alizarine”. *Analisis Magazine*, v24, n7.M34-36, 1996.

<sup>70</sup> GUINEAU B. “Acquisition et traitement de données colorimétriques application à l'étude de la teinture des textiles”. A: *Le conservation des textiles anciens*; Journées d'Etudes de la SFIIC, Auger 20-22 octobre 1994.

<sup>71</sup> SCHWEPPE, H., ROOSEN-RUNGE, “Carmin- Cochineal Carmine and Kermes Carmine”. A: *Artists' pigments. A handbook of their History and Characteristics*, vol 1, R.L.Feller (ed.), National Gallery of Art Washington, Oxford University Press, 1986.

<sup>72</sup> GUINEAU B. “Acquisition et traitement de données colorimétriques application à l'étude de la teinture des textiles. Le conservation des textiles anciens”. A: Journées d'Etudes de la SFIIC, Auger 20-22 octobre 1994.

<sup>73</sup> WOUTERS, J. “L'analyse de colorants organiques naturels par chromatographie liquide haute performance et traitement des données par ordinateur”. A: *Pigment et Colorants de l'Antiquité et du Moyen Age*, Colloque International du CNRS, Éditions du CNRS, Paris, 1990.

<sup>74</sup> *Història Natural dels Països Catalans. Plantes superiors*. Enciclopèdia Catalana, Barcelona, 1988, 1989.

<sup>75</sup> MABBERLEY, D.J. *The plant-book (A portable dictionary of the higher plants)*. Cambridge University Press. 1990.

<sup>76</sup> WOUTERS, J., VERHECKEN, A. “The chemical nature of flavokermesic acid”. *Tetraedron Letters*, 28, 11, 1987.

<sup>77</sup> *Història Natural dels Països Catalans. Artròpodes II*. Enciclopèdia Catalana, Barcelona, 1987, 1992.

<sup>78</sup> WOUTERS, J. Verhecken, André. “The coccid insect dyes: HPLC and computerized diode-array analysis of dyed yarns”. *Studies in Conservation*, 34, 1989.

## 9

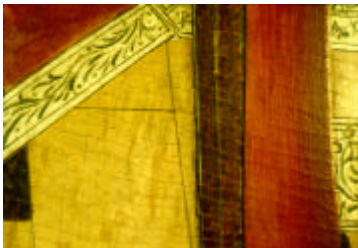
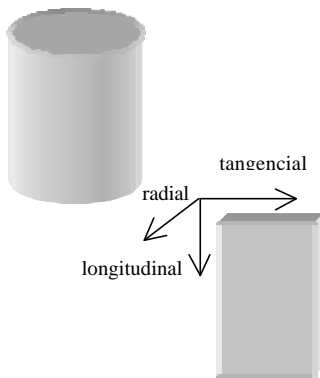
# ALTERACIONS

Els processos de degradació generalment van associats a canvis químics. Tot i així, pel fet que en general les tècniques al tremp donen pintures molt fràgils, també són fàcilment malmeses per efectes físics o mecànics. Hi ha factors externs com la humitat ambiental que poden afectar tant compostos orgànics (per exemple, medis proteics), com inorgànics (per exemple, el guix). L'alteració de les capes cromàtiques és en part causada per la naturalesa de l'aglutinant orgànic arran del seu mateix envelliment, i també pot ser causada per la reacció de l'aglutinant amb altres compostos, com els pigments.

Tant els compostos orgànics que envolten les partícules que conformen les capes de pintura, com les capes superficials, es troben sotmesos a un procés d'envelliment inherent a la naturalesa del mateix compost. Amb l'envelliment, perd o modifica determinades característiques, com ara les cromàtiques. De fet, aquests medis aglutinants s'apliquen en estat fluid o en emulsions, de manera que les primeres fases de modificació comprenen processos d'assecat (pèrdua d'aigua, formació de nous enllaços) i donen capes més rígides. Els mecanismes d'envelliment i/o de degradació<sup>1,2,3</sup> solen ser complexos, i més si es té en compte que hi ha altres factors que poden modificar-los: oxidacions, hidròlisi, pigments (sals de metalls), o factors externs ambientals (exposició a la llum, d'agents de neteges, d'overnissats, etc.) En termes generals, el rovell d'ou utilitzat com a aglutinant és força estable i es sol presentar en bones condicions. En aquest treball no s'han tractat els mecanismes de reacció, però sí que s'han determinat algunes conseqüències com l'engroguiment i la formació d'oxalats de calci.

### 9.1. DEFORMACIONS IRREVERSIBLES. PATRONS DE CLIVELLAT

Els patrons de clivellat<sup>4</sup> estan relacionats amb els materials, la tècnica d'aplicació i la seva distribució (tipus de suport, capa de preparació, capes cromàtiques, gruix de les capes, dimensió de partícula i medi aglutinant). Són causats pels processos d'assecat i d'envelliment dels materials. La informació que es pot obtenir del tipus o patrons de clivellats és tan interessant, com complexa.



Retaule de Sant Abdó i sant Senén



Retaulet de la Mare de Déu i sants



Retaule del Conestable

La diversitat de materials comporta sempre diferències en les propietats mecàniques i diferents comportaments amb les variacions de la humitat<sup>5</sup>. La fusta, el guix, substàncies proteïques, etc. tenen un comportament diferent davant la humitat i determinen intervals de tolerància d'humitat relativa. En particular, la cola animal té molta capacitat d'expandir-se amb la humitat. La cola animal aplicada a una taula suporta fluctuacions d'humitat relativa de l'ordre de  $50\% \pm 11\%$ .<sup>5</sup> Els intervals d'humitat relativa que s'estableixen a causa de les tensions generades en un sistema suport de taula de fusta i una capa de preparació amb cola animal, queda limitat d'un màxim per la tensió tangencial de la fusta (és més limitada per la tensió tangencial que la longitudinal) i d'un mínim per la capa de preparació. Els clivellats es poden produir tant per l'expansió de la fusta, i donar clivellats de les capes pictòriques paral·lels a les fibres, o bé perpendiculars a les fibres, a causa de la retracció de la capa de preparació en condicions de baixa humitat relativa. L'efecte pot estar atenuat per la presència d'un entelat. Amb el temps les capes de preparació i les cromàtiques tenen tendència a perdre elasticitat, fer-se més fràgils a conseqüència de l'envelliment del compostos orgànics. La fusta, però, manté la capacitat de dilatar-se i de contraure's, i materials com el guix poden deshidratar-se i hidratar-se.

S'assumeixen com a valors òptims d'humitat relativa entre un 45% i un 55%, però el que és més important és minimitzar les fluctuacions. És a dir, conservar les peces en condicions de màxima estabilitat, modificant al mínim les condicions d'equilibri, tant si són d'elevada humitat, com baixa. Intentar arribar a valors considerats òptims comporta necessàriament expansions o compressions que poden provocar clivellats o fractures a la pintura. Així, per exemple, el bon estat de conservació del retaule de Sant Abdó i sant Senén es relaciona amb l'estabilitat de les condicions ambientals en què s'ha conservat. L'únic trasllat del retaule conegut, ha estat des de l'església de Sant Pere a la propera de Santa Maria, i per tant, s'ha mantingut en condicions d'estabilitat ambiental durant més de cinc-cents anys.

El retaule del Conestable es presenta notablement més clivellat, i amb marcades clivelles perpendiculars a les fibres de la fusta suport. No és provat, però si probable, que les pèrdues de policromia que es troben al retaule del Conestable responguin en part a les condicions ambientals a què ha estat sotmès, si es té en compte que s'ha traslladat del lloc d'origen en diverses ocasions (al segle XIX entre el 1835-1868 a unes dependències de l'Arxiu de la Corona d'Aragó, durant la guerra civil de l'any 1936 a Olot). Cal tenir en compte que els valors d'humitat relativa a la ciutat de Barcelona presenten mitjanes anuals superiors al 60% i són



Retaule del Conestable

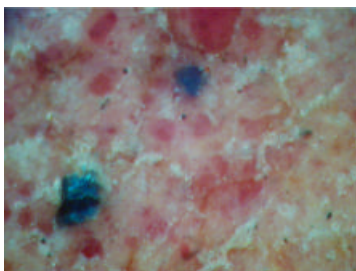
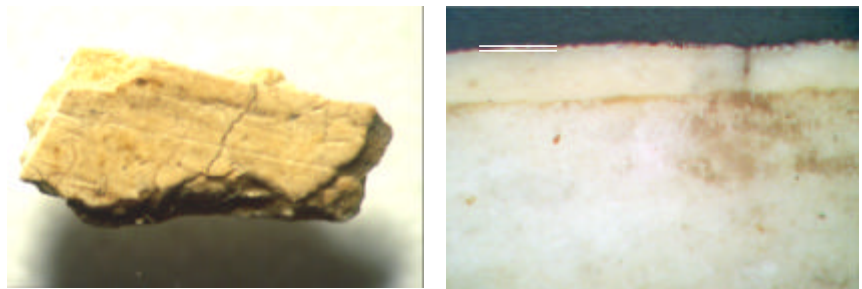
poc habituals mitjanes mensuals inferiors a aquest 60%; són valors d'humitat relativa elevats de manera que petites modificacions poden comportar conseqüències importants.

Les capes de preparació de guix, material *sensible* a l'humitat, solen produir clivellats perpendiculars a la fibres de la fusta, mentre que preparacions amb carbonat de calci (com la pintura flamenca dels segles XV i XVI) solen donar clivellats paral·lels a les fibres<sup>4</sup>.

## 9.2. PÀTINA SUPERFICIAL

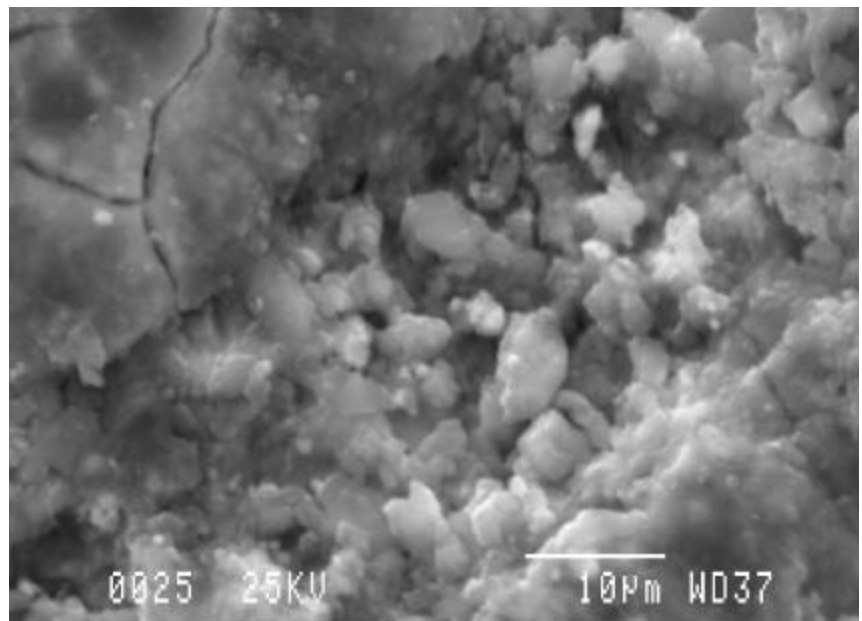
A les mostres analitzades en superfície s'hi determina una capa, que hem anomenat capa 0, en què es troba  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  guix,  $\text{CaCO}_3$  calcita i oxalat de calci (fases  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  *weddellite* -  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  *whewellite*) en relacions variables, a més a més de  $\text{SiO}_2$  quars i argiles, associat a deposicions de pols. Els dos compostos més freqüentment determinats són guix i oxalat de calci. En algunes mostres aquesta capa no es reconeix d'una manera clara, al microscopi òptic, però, s'ha determinat en fer l'anàlisi de la cara superficial de les mostres amb microscòpia electrònica de rastreig amb EDS i difracció de raigs X.

Mostra H7, blanc, del retaule del Conestable.

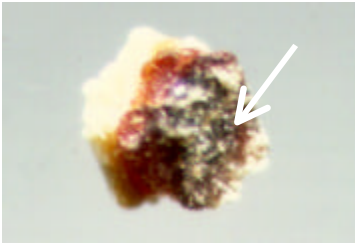


Mostra H33, s'observa la irregularitat de la capa i les deposicions de partícules a les cavitats.

Imatge, obtinguda al microscopi electrònic de rastreig, d'electrons secundaris. A 25kV, 1nA. Detall de les partícules deposades a la superfície, tenen composició elemental Ca i S.

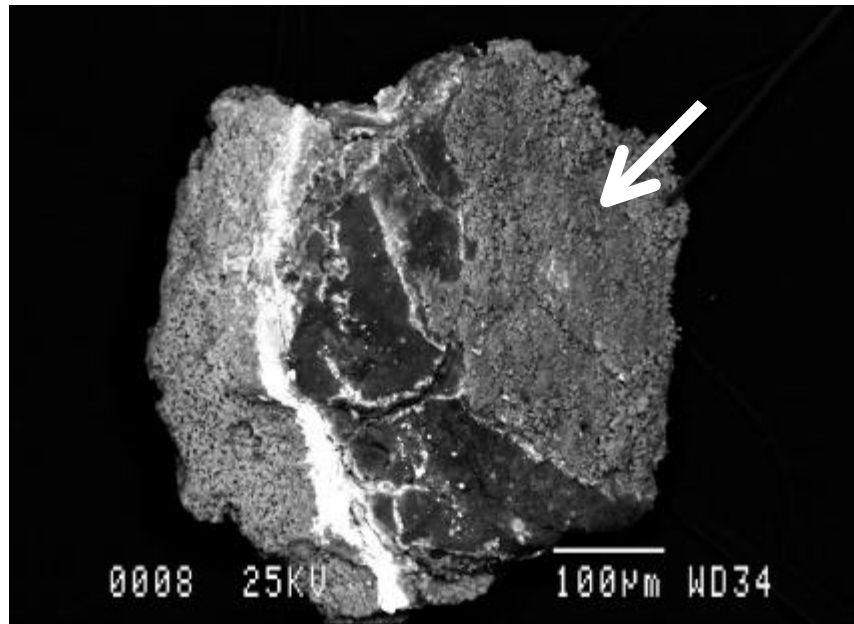




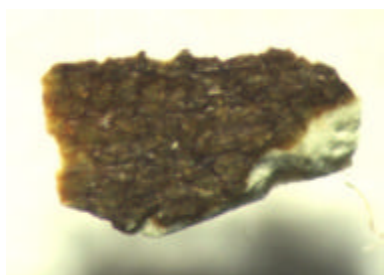


Mostra HE3, color carmí, retaule de l'Epifania.

Imatge obtinguda al microscopi electrònic de rastreig, d'electrons secundaris. A 25kV, 1nA. Amb una fletxa hem indicat la cara superficial on s'hi determina oxalat de calci, guix, i (Si, Al, K, Fe).

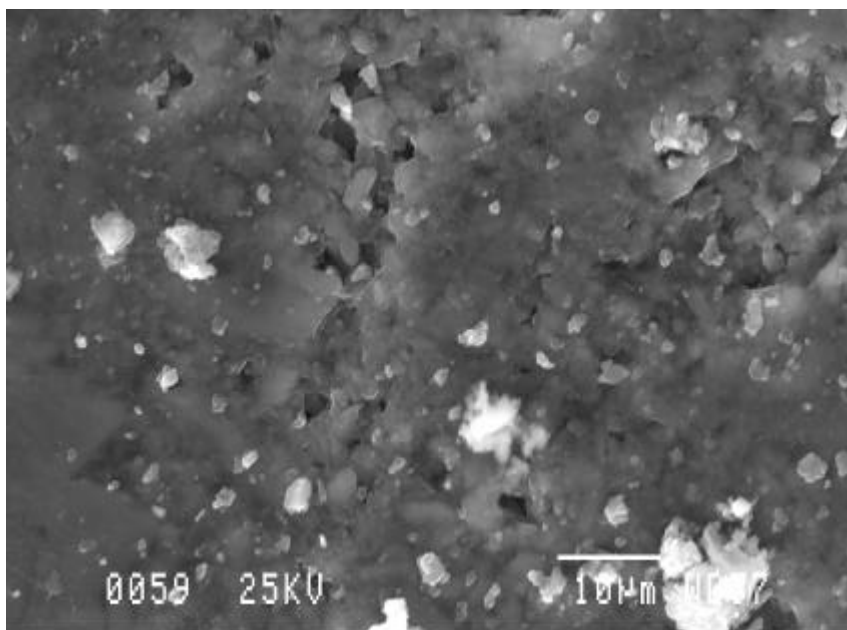


Aquesta capa és constituïda per deposicions de partícules soltes i per partícules ben integrades a la superfície formant una pel·lícula. En aquesta pel·lícula és on s'ha determinat major proporció d'oxalat de calci. Per algunes mostres, especialment a les mostres de color verd i blau, s'observa una patina vermellosa/marronosa. Amb difracció de raigs X s'ha determinat la presència d'oxalat de calci dihidratat, *weddellite* i no s'ha pogut determinar en cap cas  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  *whewellite*. Les bandes d'absorció IR característiques referenciades a la bibliografia de  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  *weddellite*<sup>6</sup> són 1643 (1641), 1330 (1329) i 783 (781) $\text{cm}^{-1}$ , i de  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  *whewellite*<sup>6,7,8</sup> són 1620 (1622), 1316 (1319), 782 (779) $\text{cm}^{-1}$ . Els nostres espectres de referència obtinguts d'oxalat de calci monohidratat (*producte Probus*) 1624, 1318, 781 $\text{cm}^{-1}$ . A les nostres mostres de pintura, en general, hi hem determinat una banda d'absorció centrada entre 1321 i 1326  $\text{cm}^{-1}$  (C-O) i una altra entre 780 i 783  $\text{cm}^{-1}$ . Així doncs, la banda propera a 1320  $\text{cm}^{-1}$  es troba una mica desplaçada, en una posició intermèdia entre la banda característica de la *weddellite* i de la *whewellite*, probablement depèn de la hidratació dels oxalats. Per algunes poques mostres, i només puntualment, s'ha determinat una banda d'absorció a IR a 1318  $\text{cm}^{-1}$ , relacionat amb la fase monohidratada. La tècnica de la microespectroscòpia FTIR ha permès determinar la composició i també localitzar d'una manera clara aquests compostos de guix, calcita i *weddellite*. En aquest sentit cal dir que a les capes vermelloses/ marronoses, com més intens és el color més oxalat de calci es determina als espectres FTIR.

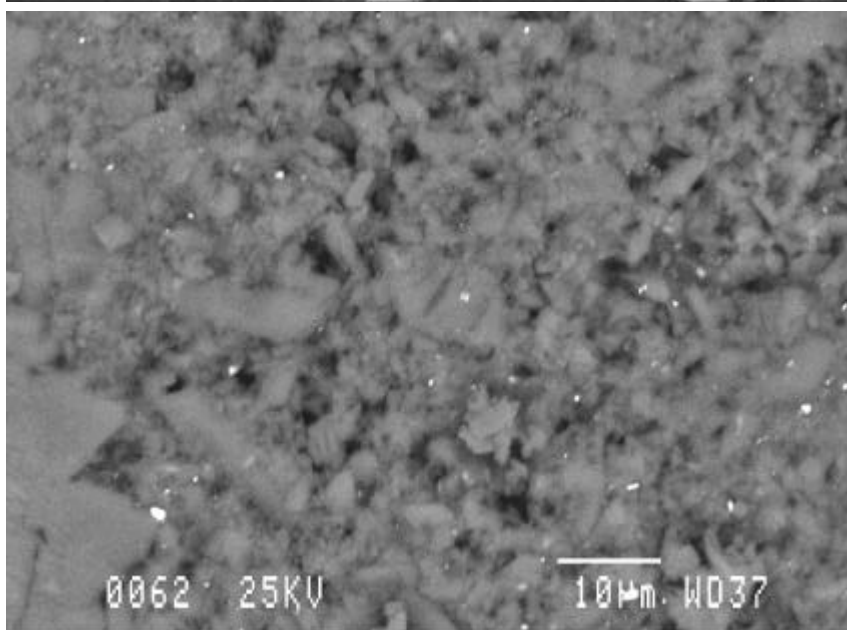


Mostra H12, de color verd, del retaule del Conestable.

Imatge obtinguda al microscopi electrònic amb electrons secundaris de la cara superficial fosca i to marronós. Condicions 25 kV i 1nA. Sulfat de calci i oxalat de calci.

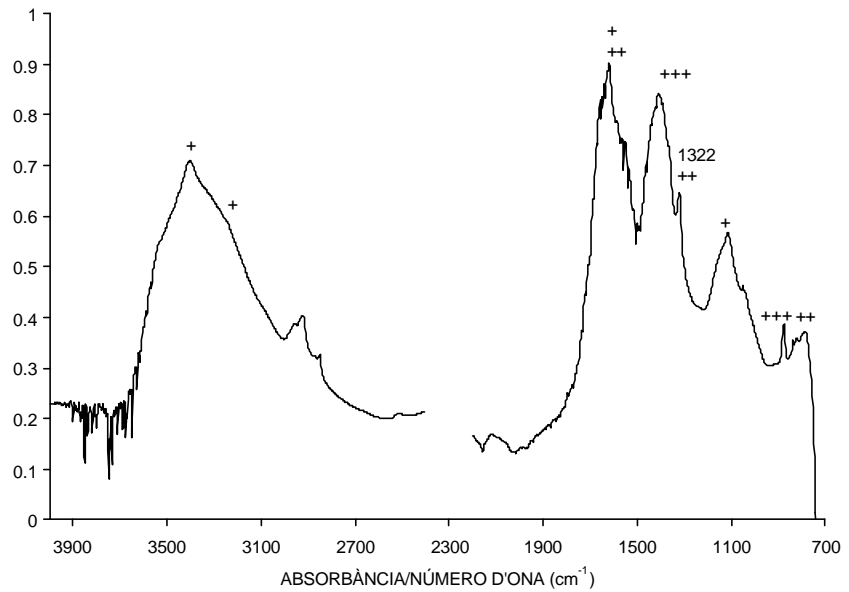


Mateixa àrea que la imatge anterior. Imatge obtinguda al microscopi electrònic de rastreig amb electrons retrodispersats. Condicions 25 kV i 1nA.



Els espectres obtinguts amb microespectroscòpia FTIR presenten també bandes atribuïbles a compostos orgànics que no sempre s'han identificat. Això no obstant, indica que no es tracta sempre del mateix compost orgànic.

Espectre FTIR (microespectroscòpia FTIR, 125 scans, resolució  $4\text{ cm}^{-1}$ ). Capa superficial marronosa. Mostra H22 de color verd. Indicat amb un asterisc, guix; amb dos, oxalat de calci; amb tres, calcita.



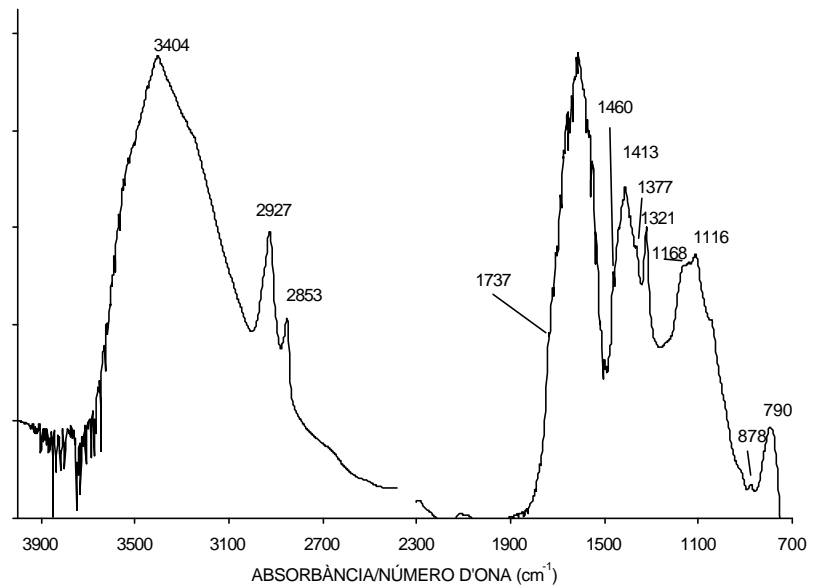
L'origen del sulfat de calci dihidratat pot ser extern, atès que forma part del particulat mineral en suspensió a l'atmosfera, igual que les argiles i quars, mentre que l'oxalat de calci podria ser produït in situ.

La determinació d'oxalats de calci en pàtines d'obres d'art és un fenomen comú. Sobre pedra han estat àmpliament estudiades i en pintura fonamentalment s'han relacionat amb pintura rupestre<sup>9</sup> i pintura mural<sup>10,11</sup>.

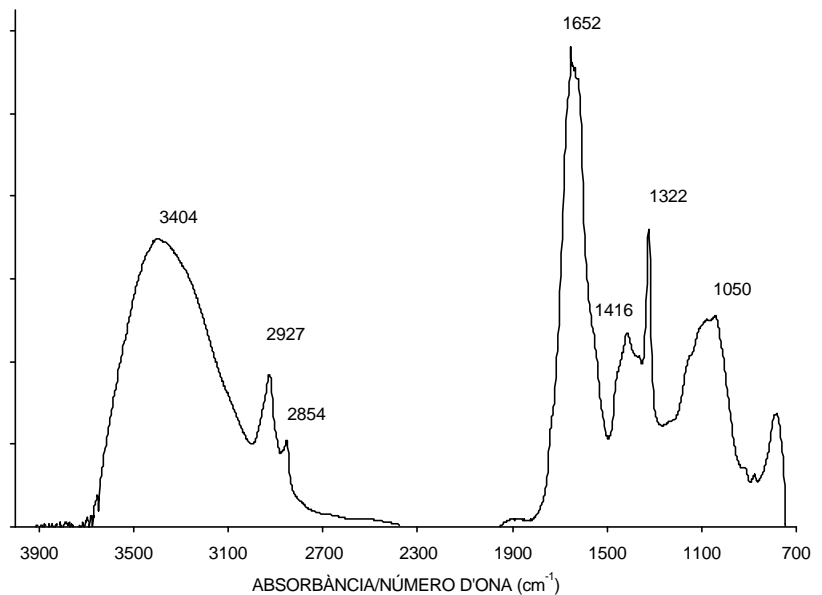
L'origen de l'oxalat de calci que hem determinat es pot relacionar amb la degradació de matèria orgànica, medis aglutinants<sup>6</sup> i/o vernissos, i més si es té en compte que l'oxalat de calci també s'ha localitzat en capes més internes amb diferents naturaleses de pigments. Fins i tot s'ha determinat, en petita proporció, a les capes de preparació de guix (en aquestes capes l'aglutinant hi és present en baix percentatge).

Un fet a destacar és que com més fosca es presenta la pàtina superficial més proporció d'oxalat de calci s'hi determina. Les capes superficials més denses i fosques s'han determinat a les mostres de color verd i de color blau, que tenen en comú l'element coure a la composició del pigment indicant un possible paper del ió coure en el mecanisme de producció de l'oxalat de calci.

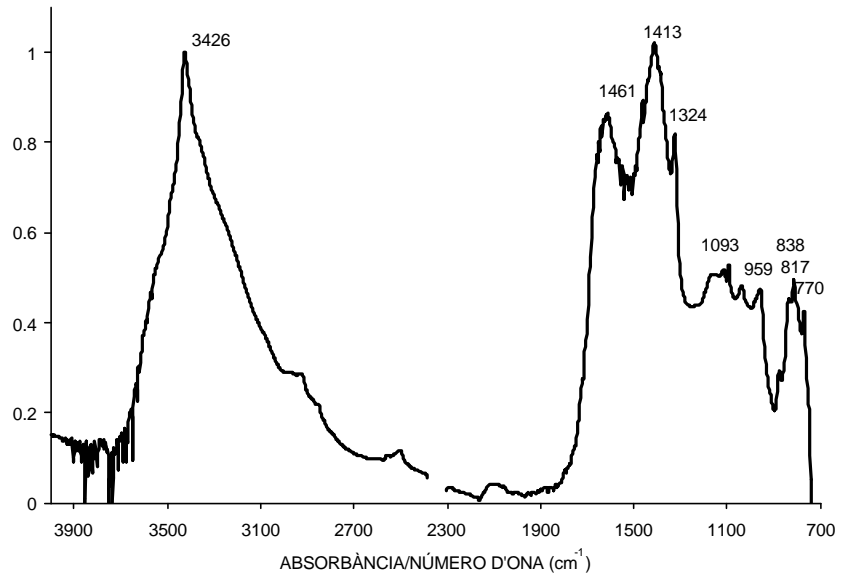
Espectre FTIR (microespectroscòpia FTIR, 125 scans, resolució  $4\text{ cm}^{-1}$ ).  
Espectre de la capa superficial de color terrós, mostra H34 verd. S'hi determina oxalat de calci, banda intensa a  $1321\text{ cm}^{-1}$ , també guix i calcita i un compost orgànic que es relaciona amb oli assecant ( perfil i posició de les bandes de vibració stretching C-H,  $2927, 2853\text{ cm}^{-1}$ , dels grups alifàtics, les altres bandes d'absorció característiques com les  $1736, 1464, 1377, 1170\text{ cm}^{-1}$  queden parcialment sobreposades).



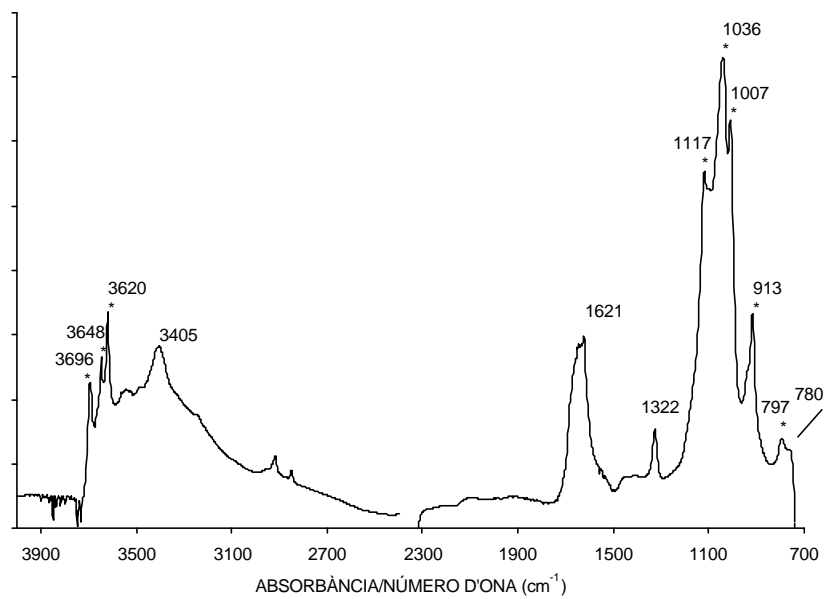
Espectre IR (microespectroscòpia FTIR, 125scans, resolució  $4\text{ cm}^{-1}$ ).  
Capa superficial de color terrós de la mostra HT20, verd, del retaule de Sant Abdó i sant Senén.  
Banda intensa a  $1322\text{ cm}^{-1}$  oxalat de calci.  
El medi orgànic es relaciona amb un medi d'oli assecant, determinat en capes més internes.



Espectre FTIR (microespectroscòpia FTIR, 125 scans, resolució  $4\text{ cm}^{-1}$ ).  
Espectre de la capa cromàtica de la mostra H9 blau. S'hi determina atzurita i oxalat de calci.

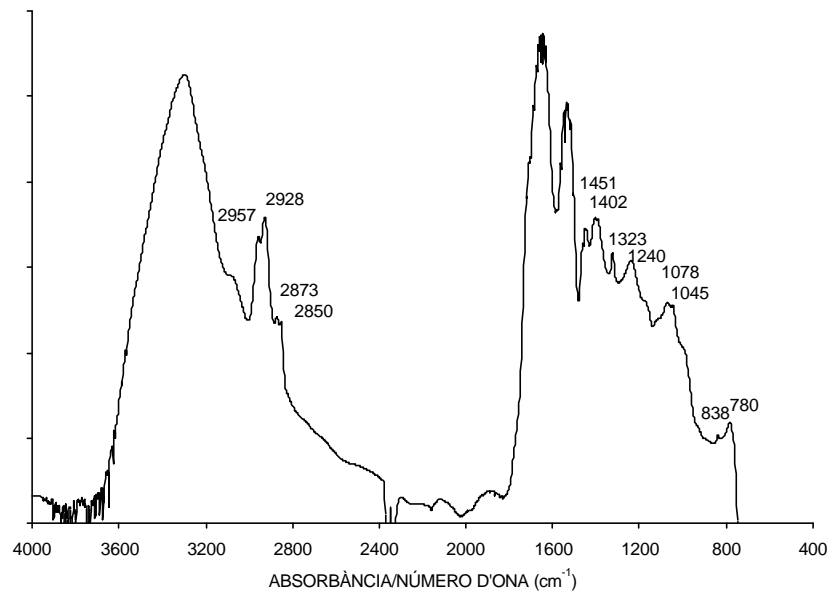


Espectre FTIR (microespectroscòpia FTIR, 125 scans, resolució  $4\text{ cm}^{-1}$ ).  
Espectre de la capa de preparació cromàtica, bol, mostra HR10daurat. S'hi determina majoritàriament una argila, i en menor proporció guix i oxalat de calci dihidratat.

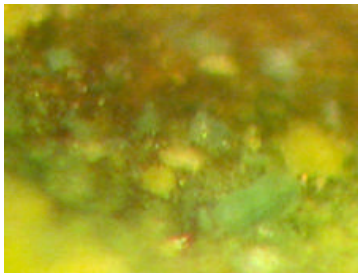


Mostra H6 del retaule del Conestable, color carmí.

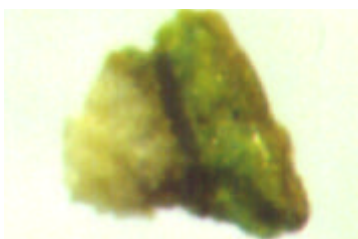
Espectre FTIR (microespectroscòpia FTIR, 125 scans. resolució  $4\text{ cm}^{-1}$ ). Espectre d'una partícula de color carmí. S'hi determina un compost proteic associat al pigment laca i una petita proporció de cerussita/hidrocerussita. Les bandes a  $1323, 780\text{ cm}^{-1}$  es relacionen a oxalat de calci.



### 9.3. ALTERACIONS DELS VERDS

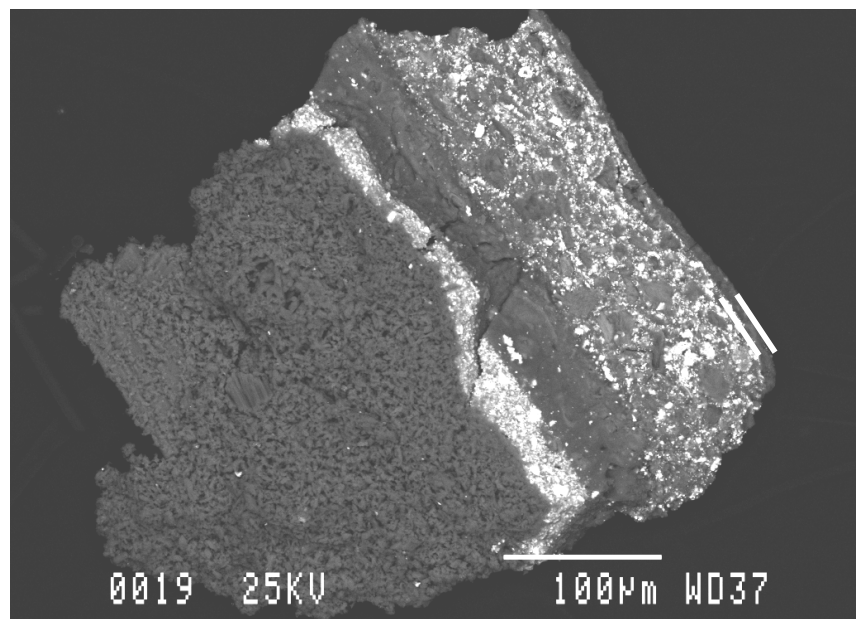


Mostra HT19, verd, del retaule de Sant Abdó i sant Senén. Detall del revers. A sota pàtina marró/vermellosa.



Mostra H34 verd

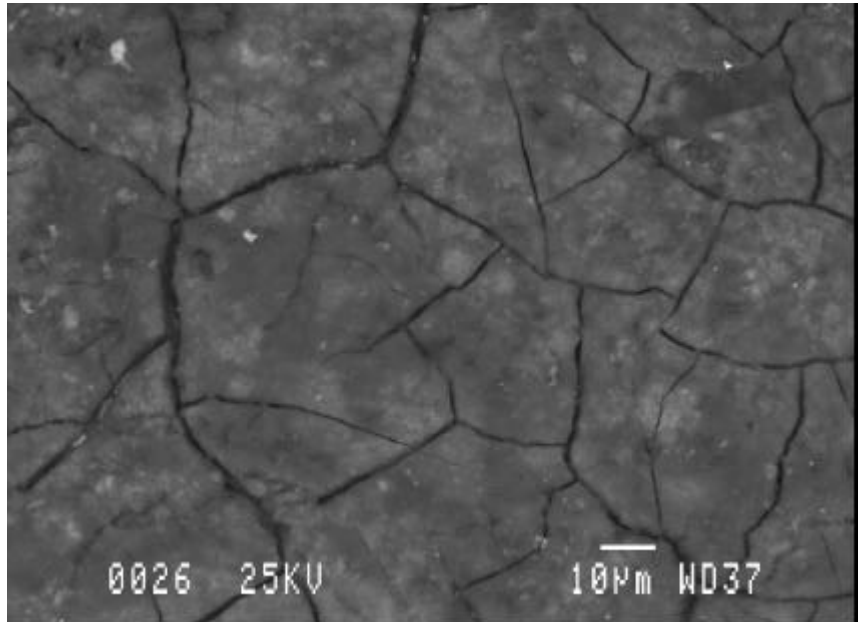
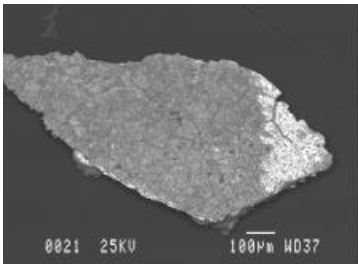
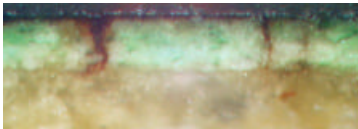
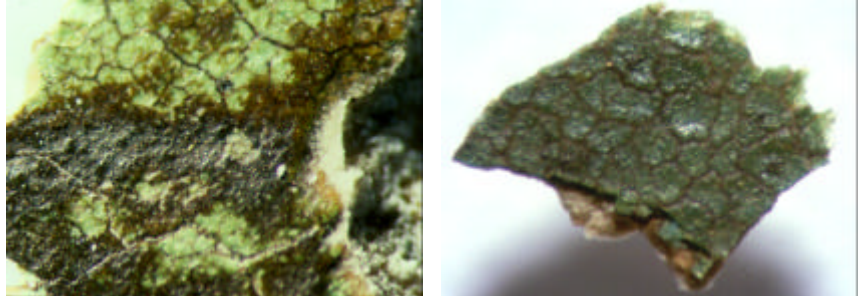
Imatge del microscopi electrònic de rastreig d'electrons retrodispersats,  $25\text{kV}$ ,  $1\text{nA}$ .



Les àrees de pigments verds en general presenten tonalitats marronoses, en part per la pàtina superficial que presenten, però també pel clivellat de les capes cromàtiques. Pel que fa a la pàtina superficial, cal dir que de vegades és difícil de diferenciar d'una veladura superficial. De fet, el que es dedueix de les anàlisis és que és pròpiament aquesta veladura superficial, pigment verd de coure i oli assecant, que es troba parcialment alterada donant tonalitats marronoses.

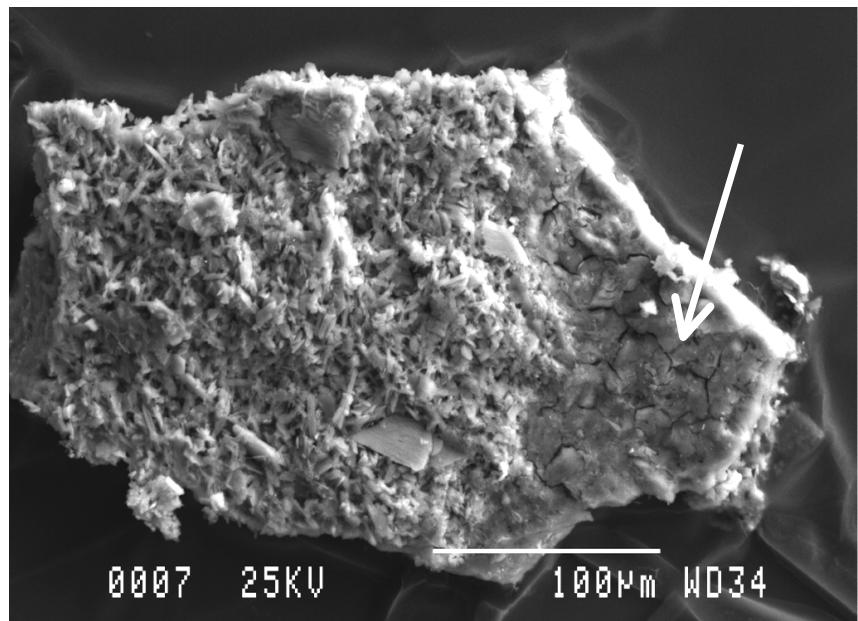
D'altra banda, en general les capes cromàtiques de color verd es presenten molt clivellades i l'interior de les fissures també presenta una tonalitat vermella.

A l'esquerra mostra H22 retaule del Conestable, a la dreta mostra HC8 retaule de Sant Bernadí i l'àngel custodi.

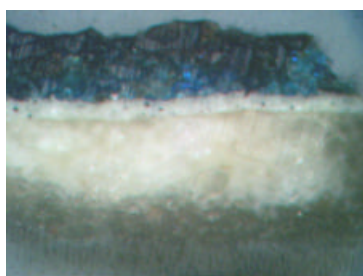


Mostra HR7 del retaule de la Mare de Déu i sants.

Imatge obtinguda al microscopi electrònic de rastreig, 25kV, 1 nA. Fragment situat del revers. S'hi observa la capa de preparació i a la banda dreta la capa cromàtica verda clivellada.



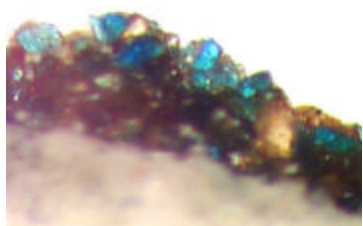
#### 9.4 ALTERACIONS DELS BLAUS



Secció transversal de la mostra H9 de color blau del retaule del Conestable.

Les àrees de pigment blau, tret de quan està barrejat amb pigment blanc, en general es mostren molt enfosquides, fins al punt que és difícil discernir el to blau. Aquest enfosquiment de les capes d'atzurita és un fet conegut,<sup>12,13</sup> però fins al moment no està ben establerta la causa. En general es relaciona a medis en què hi ha participació d'oli assecant però a les nostres mostres no se n'hi ha determinat. Per aquest motiu s'han fet assaigs a les mostres amb la intenció de determinar la causa d'aquesta aparença superficial.

Les observacions de la secció transversal polida realitzades amb microscòpia òptica mostren que en zones més properes a la superfície el color esdevé més fosc, i amb microscòpia electrònica de rastreig es mostra un perfil de les partícules  $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ , atzurita, aparentment no alterat. També s'ha fet l'estudi de fractures fresques per tal de determinar la possible existència de partícules d'alteració<sup>14</sup> adherides a la superfície. Ni amb microscòpia òptica, ni microscòpia electrònica i EDS s'han trobat indicacions de canvis morfològics o de composició. L'anàlisi duta a terme amb la microespectroscòpia FTIR tampoc ha aportat resultats en aquest sentit. No sembla, per tant, associat a una degradació de l'atzurita. Si es tractés d'una capa d'alteració de pocs nm i molt uniforme podria no haver estat determinada per les tècniques d'anàlisi de composició emprades, però, si fos així, les partícules en ser observades al microscopi òptic es veurien fosques; en situar del revers les mostres, les partícules es veuen ben clares tant per reflexió com per transmissió, especialment les de dimensions petites.



Imatge del revers de la mostra H9 de color blau del retaule del Conestable.



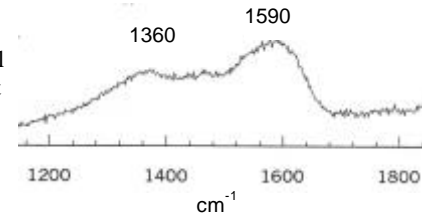
Hi ha diversos factors que contribueixen a aquest enfosquiment: d'una banda, la capa superficial, que en aquest cas pren unes característiques particulars; i de l'altra, es podria atribuir a l'enfosquiment de l'aglutinant. Començant pel darrer punt, en aquestes capes el pigment es troba distribuït amb partícules de grans dimensions i deixa molt d'espai intersticial; així, el gruix i la quantitat d'aglutinant és superior que a les altres mostres, i per tant, l'efecte del seu enfosquiment també és superior. L'enfosquiment, engrogiment, de l'aglutinant és a causa de productes d'envelliment dels compostos orgànics, en aquest cas del medi proteic associat a cola animal, ara bé el fet que les zones negres estiguin a les zones més superficials suggereix que no és aquesta la única causa de l'alteració cromàtica.



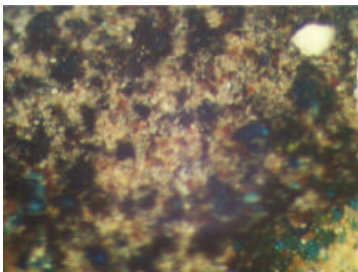
El segon factor important és la textura “granulada” de la capa superficial. L’anàlisi amb l’espectroscòpia Raman ha permès determinar carbó amorf a les àrees superficials. Així, a partir de les observacions



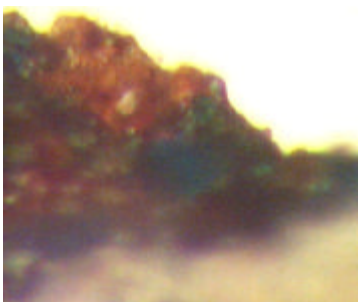
Espectre Raman de la capa superficial fosca de la mostra H9, s’ha determinat carbó amorf. (Làser infraroig proper).



realitzades amb microscòpia òptica i de la determinació de carbó amorf, l’enfosquiment es relaciona a deposicions de carbó que poden provenir de productes de combustió de fonts d’il·luminació, com són llums d’oli o espelmes. Aquest sutge s’hauria anat depositant i formant una pel·lícula, juntament amb partícules de pols, de difícil eliminació. Aquesta capa és de poc gruix i perfectament adaptada a la superfície de les partícules. El fet que aquesta capa de sutge afecti preferentment els blaus respecte d’altres zones, es deu al fet que en aquests, les partícules d’atzurita són notablement gruixudes i deixen força espai intersticial, fenomen que no es dona en altres pigments. L’intent d’eliminar aquesta pel·lícula comporta necessàriament la pèrdua de pigment. Òbviament aquesta deposició de carbó i de brutícia, pols, es produeix a tota la superfície de l’obra; això no obstant, per les àrees en què la superfície és llisa (altres pigments de petita dimensió o la mateixa atzurita barrejada amb cerussita/hidrocerussita) és més fàcilment eliminable. Per sobre d’aquesta pel·lícula en algunes mostres s’ha determinat a més a més una capa vermellova en què s’ha determinat oxalat de calci, i que es pot tractar d’una capa de vernís antiga que, en part, el que ha fet és consolidar la pel·lícula negra.

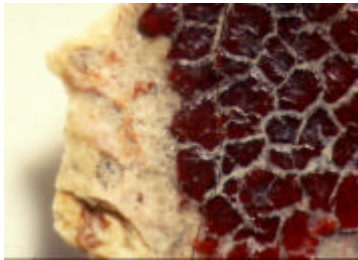


Deposicions superficials.

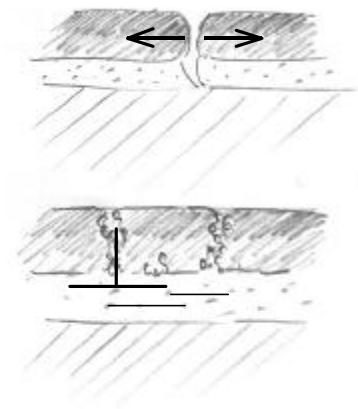


Revers mostra H9 patina vermellova.

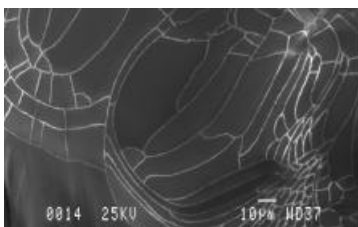
### 9.5. DESPRENIMENT DE CAPES DE COLOR CARMÍ



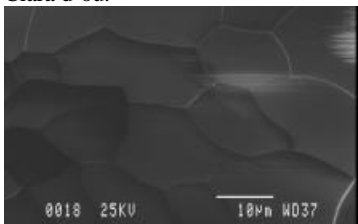
Imatge de la mostra H16 del retaule del Conestable.



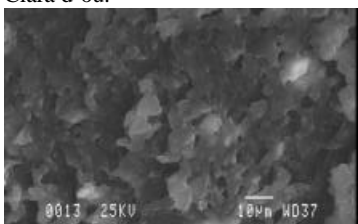
Fractures per contracció de la laca i fragmentació horitzontal.



Clara d'ou.



Clara d'ou.



Rovell d'ou.

Imatges obtingudes al SEM de preparacions amb vuit mesos d'assecat.

En el retaule del Conestable s'ha produït una pèrdua de material de les capes cromàtiques. Aquest despreniment de les capes cromàtiques de color carmí és en part conseqüència de la tècnica d'aplicació, i en part és de les condicions de conservació com les variacions de la humitat relativa.

Les capes de color carmí en general presenten un clivellat molt regular, en espaiats de l'ordre de 200µm. El clivellat i el despreniment de capes són dos fenòmens independents.

La formació d'esquerdes de retracció a la superfície és a causa de la pèrdua d'aigua, del procés d'assecat, que produeix una disminució del volum i, per tant, unes tensions que originen les esquerdes. El clivellat de les laques afecta les dues capes, la de preparació cromàtica i la de laca, però no la de preparació.

La capa de laca carmí es contrau i, per forces de tracció es clivella i arrossega la capa de sota, de preparació cromàtica. Com una conseqüència directa d'aquest procés es produeix una difusió fissural al llarg de les àmplies fractures; d'aquesta manera, les fissures queden reomplertes amb un aglutinant ascendent que en un principi fa un paper de consolidació de la capa de laca. Juntament amb l'aglutinant difon cap a dalt carbonat de plom, cosa que s'observa com "xemeneies".

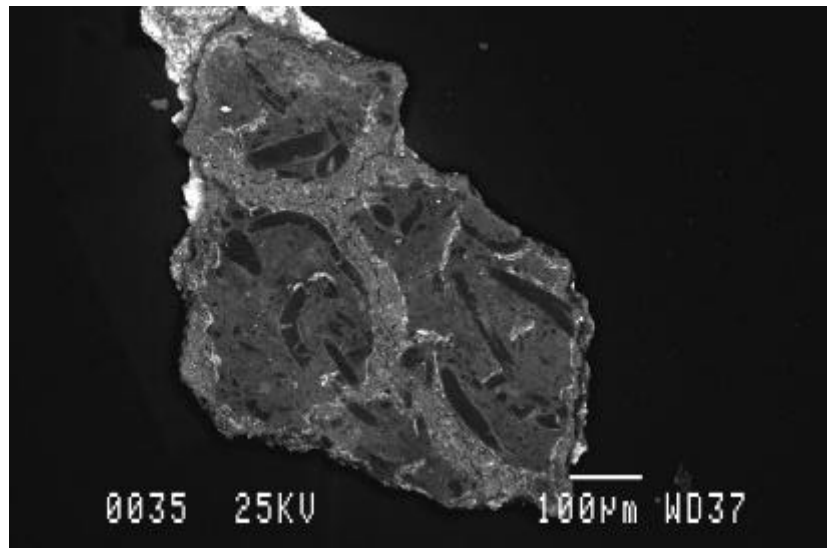
Lentament es van assecant les capes més internes de carbonat de plom. El procés d'assecat és gradual, per capes, de manera que es van originant fractures horitzontals. Aquesta discontinuïtat interna probablement no tindria cap més conseqüència. Així, s'observa en les mostres de color blanc, si no fos que la capa de laca provoca tensions verticals prou intenses per descohesionar. D'aquesta manera es produeix la pèrdua de massa cromàtica per caiguda gradual dels fragments a què dona lloc el clivellat.

L'explicació es relaciona amb l'aglutinant de les capes de laca i, en aquest sentit, les anàlisis per les diferents mostres han estat coincidents a determinar clara d'ou com a medi. La contracció de les capes de laca es relaciona a la matèria proteica sensible a la humitat. La clara d'ou, aglutinant proteic, produeix un assecat "brusc", i dona com a resultat unes capes fràgils. Les capes de cola animal es presenten més cohesionades relacionat amb les interaccions entre cadenes d'aminoàcids gràcies a l'hidroxiprolina. El rovell d'ou dona major flexibilitat, relacionat amb el contingut d'àcids grassos.

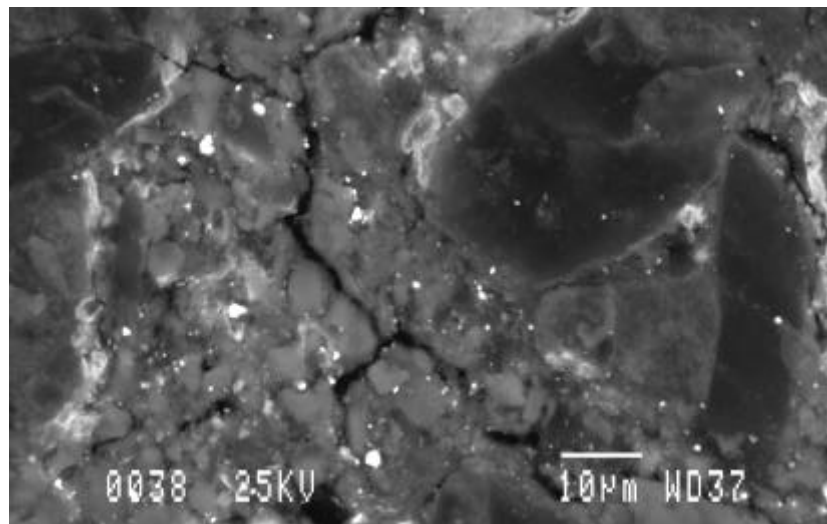
L'altra factor important és el gruix de la capa de laca, ja que el despreniment s'ha produït quan la capa cromàtica presenta gruixos d'uns

70-100  $\mu\text{m}$ . Quan els gruixos són de 10-20 $\mu\text{m}$  no es produeix el fenomen.

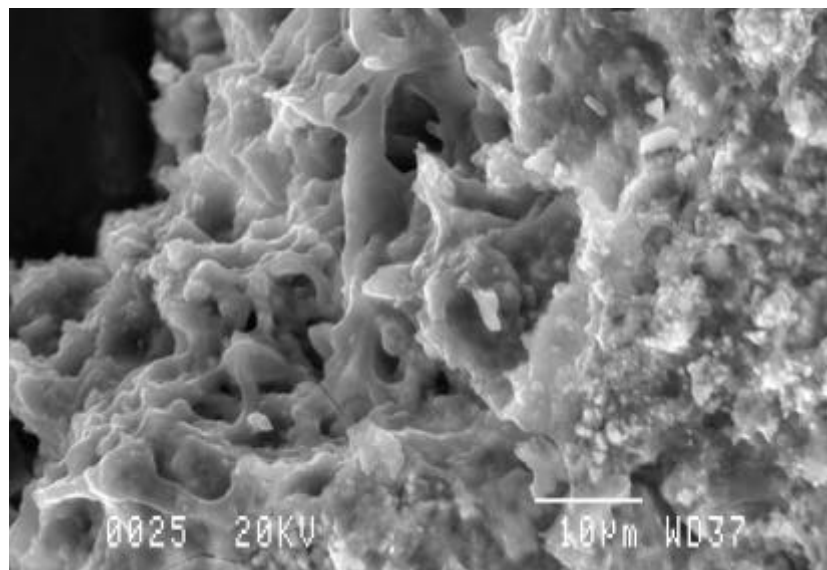
Imatge obtinguda al microscopi electrònic de rastreig adquirida en electrons retrodispersats. Detall de la superfície de la mostra H6 de color carmí del retaule del Conestable. S'observa el clivellat superficial.



Imatge obtinguda al microscopi electrònic de rastreig adquirida en electrons retrodispersats. Mostra H6 de color carmí del retaule del Conestable. S'hi observa un detall del clivellat de la cara superficial.



Imatge obtinguda al microscopi electrònic de rastreig adquirida en electrons secundaris. Mostra H6 de color carmí del retaule del Conestable. S'hi observa la difusió del carbonat de plom esponjós. En aquesta àrea s'obté una composició bàsicament de Pb, però amb una important resposta pels elements P i també Cl, K i Ca associats a l'aglutinant.

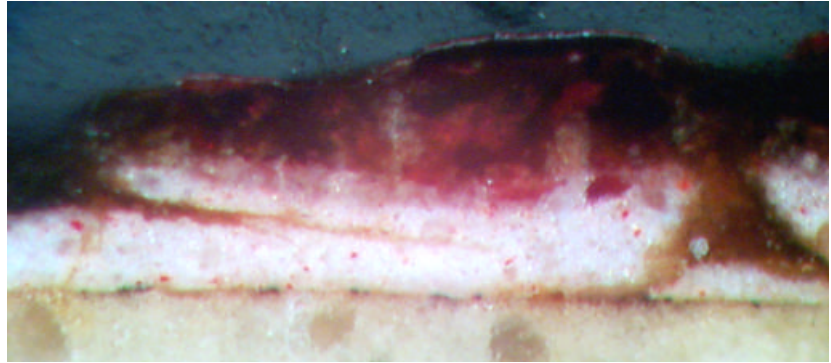




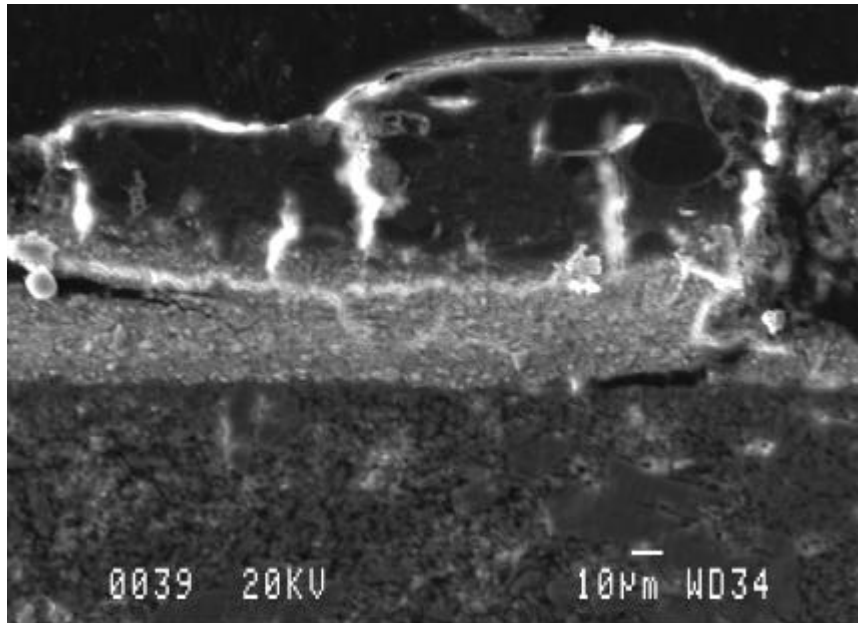
Mostra H16 de color carmí del retaule del Conestable.

S'hi observa:

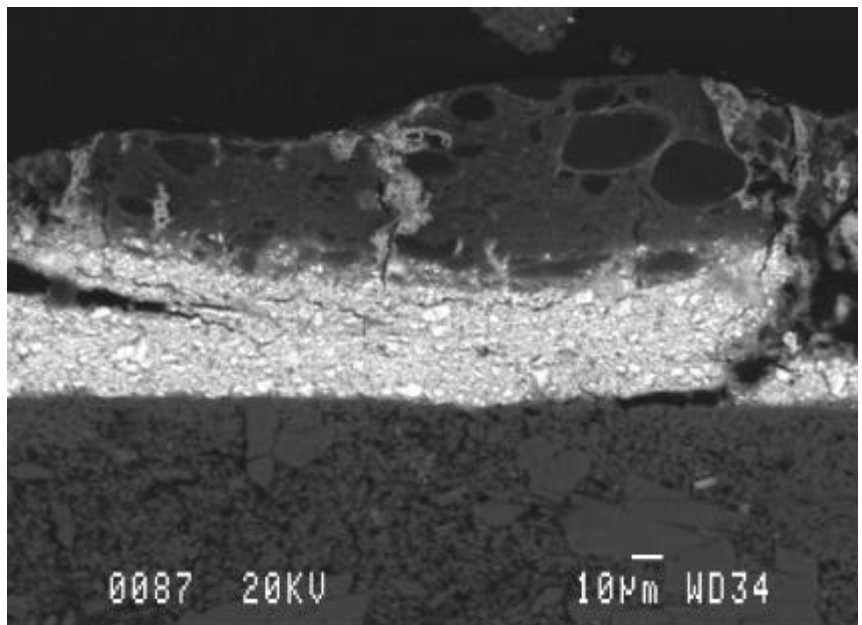
la fina capa superficial blanca de sulfat de calci i oxalat de calci; com difon el carbonat de plom cap a la capa carmí; les partícules vermelles a la capa de preparació cromàtica; i la clivella horitzontal (la que provoca la pèrdua de massa cromàtica carmí).



Imatge obtinguda al microscopi electrònic de rastreig en electrons secundaris d'un detall de la secció de la mostra H16 de color carmí del retaule del Conestable. S'hi observen els diferents clivellats, vertical i horitzontal.

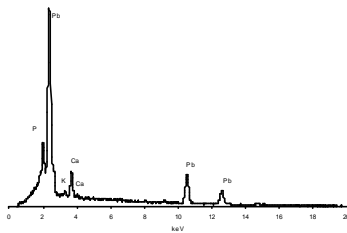
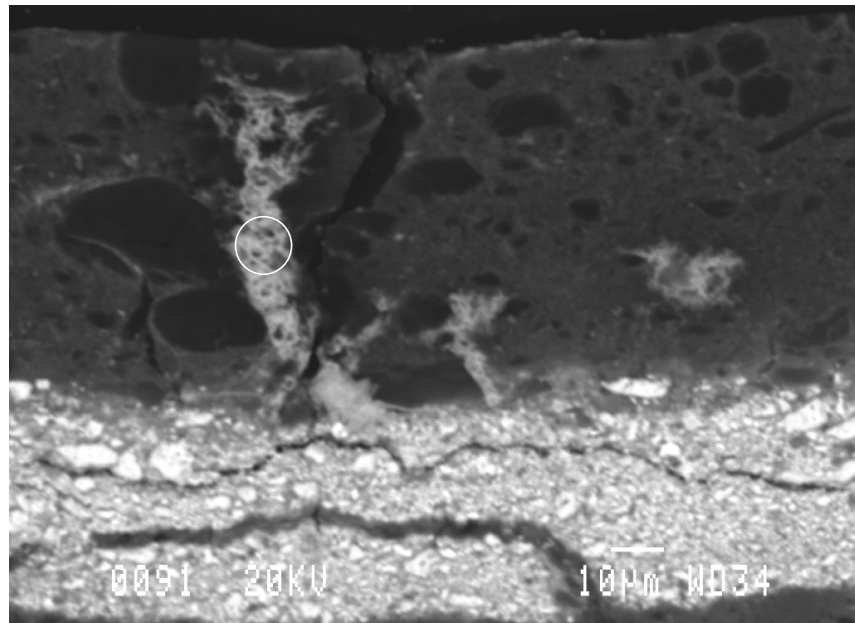


Imatge obtinguda al microscopi electrònic de rastreig amb electrons retrodispersats d'un detall de la secció de la mostra H16 de color carmí del retaule del Conestable. S'hi observen els diferents nivells de clivellat i la distribució del compost de plom, carbonat de plom (més clar).



Imatge obtinguda al microscopi electrònic de rastreig amb electrons retrodispersats d'un detall de la secció de la mostra H16 de color carmí del retaule del Conestable.

S'hi observa la difusió del carbonat de plom.

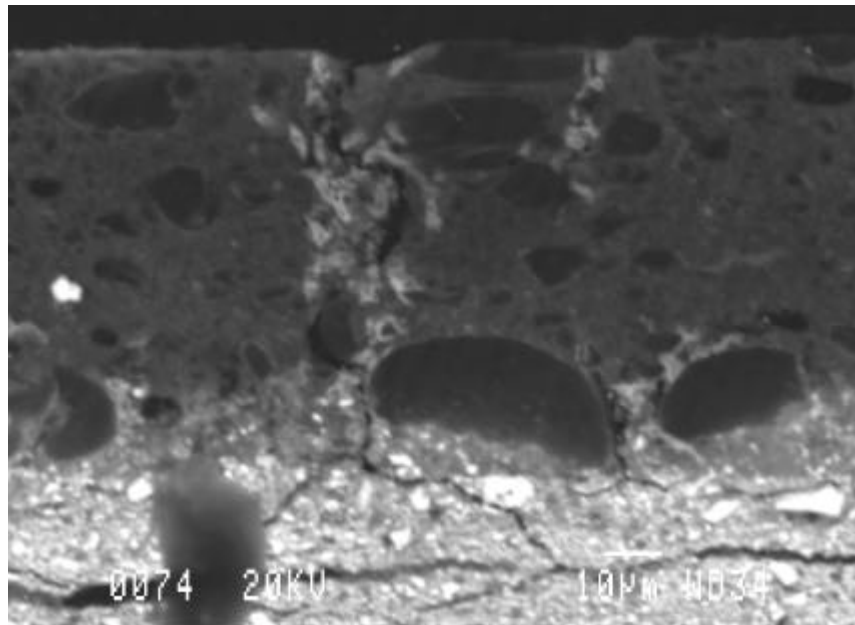


Espectre EDS de l'àrea indicada a la figura anterior. Adquirit a 25kV ,1nA i 100s.

En aquesta àrea assenyalada a la imatge es té una composició bàsicament de Pb, però amb una important resposta pels elements P i també (Cl?) K i Ca associats a l'aglutinant. Hipòtesi: la difusió del carbonat de plom es produeix amb l'aglutinant com a vehicle. Quan es produeix el fenomen, l'aglutinant, encara deu estar en un estat molt fluid. El despreniment de la capa de laca, no obstant això, no es deu produir fins que l'aglutinant de la capa interna està molt sec. De fet, el terme sec és una mica confús, però en qualsevol cas ens volem referir, tenint en compte que l'aglutinant per la capa de preparació cromàtica és el rovell d'ou, que s'ha perdut tot el contingut d'aigua lliure i que els àcids grassos han polimeritzat a un estat semisòlid. Arribats en aquest punt, la capa inferior perd elasticitat i s'originen les fractures per causa de l'esforç a què es troben sotmesos els materials.

Imatge obtinguda al microscopi electrònic de rastreig en electrons retrodispersats d'un detall de la secció de la mostra H6 de color carmí del retaule del Conestable.

S'observa com la difusió del carbonat de plom. Crea un clivellat com una arrel i provoca l'arrosegament de la capa, provocant una fragmentació horitzontal.

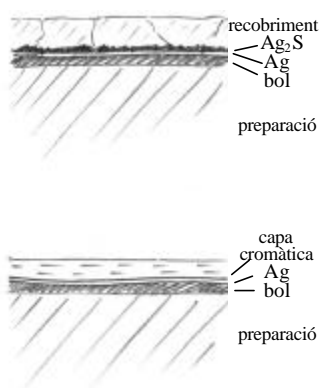


## 9.6. ALTERACIONS DELS DAURATS

L'or és un material molt estable químicament i l'alteració cromàtica va associada a la deposició de brutícia superficial, pols, sutge i al desgast mecànic de la làmina per fricció de les neteges (treure la pols o neteges més agressives). Un defecte d'adhesió, per falta de medi adhesiu, també pot ser la causa de pèrdua de làmina d'or, però no és fàcilment demostrable. Ara bé, com més es va fragmentant la làmina, per pèrdues per fricció, va perdent punts d'adhesió i facilitant més el seu despreniment. Quan es troba disposat sobre vermell, aquestes pèrdues de material, llacunes d'or, queden parcialment dissimulades, però com més grans són, més es perd la sensació d'or massís.

## 9.7. ALTERACIONS DELS PLATEJATS

L'alteració de la plata és un fet comú que es troba en moltes obres<sup>12,15</sup>. El metall blanc en contacte amb l'atmosfera és parcialment degradat i s'enfosqueix, amb la degradació també es va perdent material i va aflorant en superfície la preparació cromàtica. En fer intervencions de neteja és important fer un reconeixement d'aquesta alteració per tal de no confondre-ho amb una patina de brutícia.



En cap de les mostres analitzades s'ha determinat Ag metàl·lica a la capa més superficial, atès que evoluciona a  $\text{Ag}_2\text{S}$ , de color negre, que és el menys soluble dels compostos de plata en medi aquós [constant del producte de solubilitat<sup>16</sup>: (fase  $\alpha$ )  $\text{Ag}_2\text{S}$   $6.0 \times 10^{-30}$ , (fase  $\beta$ )  $\text{Ag}_2\text{S}$   $1 \times 10^{-29}$ ]. Aquest és un fenomen de corrosió ben conegut en presència d'atmosfera amb certs nivells de contaminants<sup>17,18,19,20</sup>. La Ag és estable però reacciona fàcilment en presència de  $\text{H}_2\text{S}$  i altres compostos que contenen sofre en ambients humits, relacionat amb l'aigua adsorbida a la superfície del metall<sup>20</sup>. La concentració típica de  $\text{H}_2\text{S}$  estimada en atmosferes d'interiors és de 0.3ppb; concentracions inferiors a 0.2ppb de  $\text{H}_2\text{S}$  són suficients per produir el sulfur<sup>17,20</sup>. El mecanisme de producció de  $\text{Ag}_2\text{S}$  és complex, amb etapes intermèdies, i es produeix en presència d'oxigen i depèn de la humitat relativa, temperatura i probablement també de la llum<sup>20</sup>. Quan es produeix condensació, a elevades humitats relatives, els contaminants atmosfèrics es poden dissoldre afavorint el procés de corrosió. El principal producte de corrosió és el sulfur de plata. Això no obstant, a les mostres analitzades també s'ha determinat Cl a la interfície Ag metàl·lica/preparació cromàtica. Una hipòtesi no

corroborada és que es podria tractar de la formació de AgCl com a producte de corrosió de la plata<sup>20</sup>.

Cal remarcar que encara que s'hagin aplicat capes de protecció superficial el procés s'ha produït igualment; amb el temps a aquestes capes s'han produït fissures o microfissures, on han pogut accedir els gasos atmosfèrics, llevat d'aquelles àrees de les làmines de plata que es troben recobertes amb una capa cromàtica blanca de carbonat bàsic de plom/ carbonat de plom.

---

### Bibliografia

- <sup>1</sup> MILLS, J.S.; WHITE, R. *The organic chemistry of museum objects*. Butterworth-Heinemann, Londres, 1994.
- <sup>2</sup> NEWMAN, R. "Tempera and Other Nondrying-Oil Media". A: *Painted wood: History and conservation*. The Getty Conservation Institute, 1998.
- <sup>3</sup> ERHART, D. "Paints Based on Drying-Oil Media". A: *Painted wood: History and conservation*. The Getty Conservation Institute, 1998.
- <sup>4</sup> BUCKLOW, S. "The description of craquelure patterns". *Studies in Conservation* 42,1997.
- <sup>5</sup> MECKLENBURG, M. F.; TUMOSA, C.S.; ERHARDT, D. "Structural Response of Painted Wood Surfaces to Changes in Ambient Relative Humidity". A: *Painted Wood: History and Conservation*. The Getty Conservation Institute, 1998.
- <sup>6</sup> CARIATI, F. [et al.] "Calcium oxalate films on stone surfaces: experimental assessment of the chemical formation". *Studies in Conservation*, 45, 2000.
- <sup>7</sup> PETROV, I.; SOPTRAJANOV, B. "Infrared spectrum of whewellite". *Spectrochimica Acta* 31A, 1975.
- <sup>8</sup> SHIPPEY, T.A. "Vibrational studies of calcium monohydrate (whewellite) and an anhydrous phase of calcium oxalate". *Journal of Molecular Structure* 63, 1980.
- <sup>9</sup> RUSS, J. [et al.] "The nature of a whewellite-rich rock crust associated with pictographs in southwestern texas". *Studies in Conservation*, 44, 1999.
- <sup>10</sup> CHIARI, G.; GABRIELLI, N.; TORRACA, G. "Calcium oxalates on mural paintings in internal exposure. Sistine chapel and others". A: *II International Symposium The oxalate films in the conservation of works of art*, Milà, 1996.
- <sup>11</sup> POLESELLO, S.; TONIOLO, L. "Calcium oxalate in mural paintings. Recoveries on northern italian frescoes". Dins: *II International Symposium The oxalate films in the conservation of works of art*, Milan, 1996.
- <sup>12</sup> "Science et patience" ou la restauration des peintures. Ed. de la Réunion des musées nationaux, 1990.
- <sup>13</sup> GETTENS, R.J.; WEST FITZHUGH, E. "Atzurite and blue verditer". A: *Artists' pigments. A handbook of their History and Characteristics*, vol 2, Ashok Roy (ed), National Gallery of Art Washington, Oxford University Press 1993.

<sup>14</sup> GUTSCHER, D. [et al.] "Conversion of azurite into tenorite". *Studies in Conservation* 34, 1989.

<sup>15</sup> THOMPSON, D.V. *The materials of medieval painting*. Dover Publications, Inc. New York, 1956

<sup>16</sup> *Handbook of chemistry and physics*. CRS Press, David R.Lide Ed. 1995-1996.

<sup>17</sup> FRANEY, J.P.; KAMMLOTT, G.W.; GRAEDEL, T.E. "The corrosion of silver by atmospheric sulfurous gases". *Corrosion Science*, 25, 1985.

<sup>18</sup> GRAEDEL, T.E. [et al.] "On the mechanism of silver and copper sulfidation by atmospheric H<sub>2</sub>S and COS". *Corrosion Science*, 25, 1985.

<sup>19</sup> VOLPE, L., PETERSON, P.J. "The atmospheric sulfidation of silver in a tubular corrosion reactor". *Corrosion Science*, 29, 1989.

<sup>20</sup> GRAEDEL, T.E. "Corrosion mechanism for silver exposed to the atmosphere". *J. Electrochemical Society* 139, 1992.



## 10

# ESTUDI DEL COLOR EN BASE A LES DADES ESPECTRALS I DE LA CARACTERITZACIÓ DE MATERIALS

### 10.1. DADES OBTINGUDES AMB L'ESPECTROFOTOMETRIA DE REFLECTÀNCIA DIFUSA

Es disposa de les dades espectrals obtingudes amb l'espectrofotometria de reflectància difusa a l'interval de 400-700 nm, a partir de les quals s'han obtingut les coordenades cromàtiques  $x$ ,  $y$  i la lluminositat  $Y$  de l'espai de color CIE 1931. L'acromàtic és definit per l'il·luminant C amb coordenades  $x_w = 0.3101$  i  $y_w = 0.3163$ .

El criteri de punts ha estat mesurar localitzacions on posteriorment s'ha fet presa de mostra (excepte en aquells casos que la geometria de l'aparell ho ha impedit) i fer, a més a més, mesures parcialment aleatòries, sempre escollint àrees amb colors homogenis a ull nu, gradacions de color o motius d'especial interès perquè es presenten alterats cromàticament, etc. De fet, amb aquestes mesures la proposta ha estat veure fins a quin punt es pot explicar el color a partir de les dades analítiques i les dades espectrals.

El color és un dels aspectes més visuals i aparents d'una pintura. De fet, l'artista tracta de transmetre, a través dels colors i les formes, el missatge que implica tota obra d'art. No obstant això, els colors no són immutables i amb el temps canvien i es transformen, els uns més que els altres. Com s'ha comentat i descrit en el capítol relatiu a les alteracions, algunes de les alteracions afecten l'estabilitat cromàtica. Les causes són diverses i, consegüentment, el grau i el tipus d'alteració cromàtica, també.

En aquest capítol es pretén fer una anàlisi d'alguns dels colors, tant des del punt de vista de la seva variació, com des del punt de vista de la seva possible correcció per una millor exposició i lectura de l'obra. A més d'això, també es representa l'estudi de les capes metàl·liques aplicades a algunes de les superfícies amb plata i or, en les quals es planteja el paper que pot arribar a jugar la capa de bol que es disposa sistemàticament sota la preparació de metall.

Les aportacions que es presenten en aquest capítol pretenen quantificar la tendència evolutiva dels colors (d'alguns dels colors), i per això es proposa un model d'evolució i es fan els corresponents càlculs per tractar d'aproximar els colors reals (originals) que devia aplicar l'autor. Les correccions s'han fet en base al color blanc mesurat en zones "al més blanques possible", és a dir, en àrees que la lectura de la pintura permeti interpretar que l'autor volia cercar una zona blanca uniforme i clara (lluminosa). En base a la comparació d'aquestes mesures cromàtiques amb el pigment blanc (carbonat de plom) s'ha determinat el grau d'engroguiment de la zona mesurada, i aquesta correcció s'ha aplicat, mitjançant un model que s'explica oportunament, a la resta dels colors tractats amb el mateix tipus d'aglutinant.

Es evident que l'evolució particular de cada pigment i de cada obra és lleugerament diferent, perquè les condicions de conservació han estat diverses, i perquè cada pigment influeix l'envelliment de l'aglutinant. De tota manera, no es pot fer un tractament individualitzat per a cada zona d'una obra, especialment perquè la possible correcció que es proposi no podrà ser selectiva i s'haurà d'aplicar al conjunt de l'obra, i no pas a zones determinades.

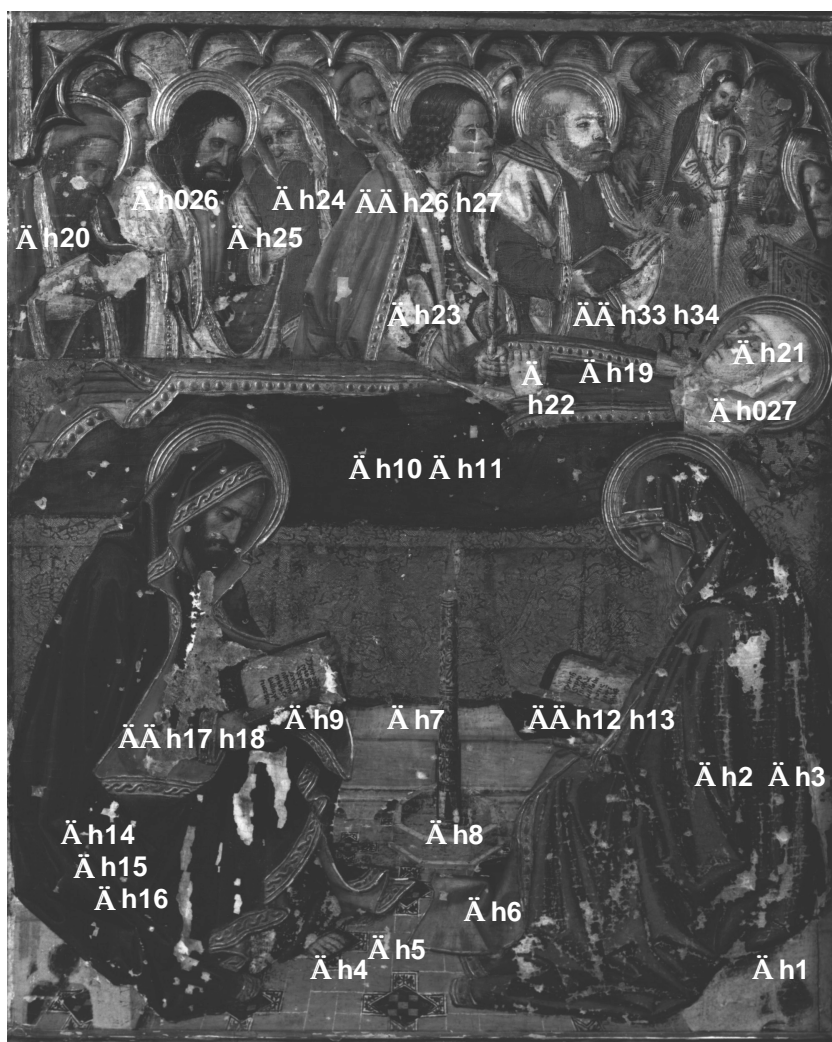
A partir d'aquí es presenten les dades amb el següent format: imatge del punt de mesura, gràfica CIE on s'indica l'acromàtic (0), la gràfica de l'espectre a l'interval de longituds d'ona de 400-700 nm, el color observat, les coordenades cromàtiques i la lluminositat calculades, la longitud d'ona dominant i la puresa d'excitació.

Les dades es presenten, en forma de llista, per retalles i ordenades per taules independents. Quan es disposa de mesures properes i amb ordre correlatiu al nombre de mesura només s'ha posat una imatge; en aquest cas, si les mesures corresponen a un mateix motiu cromàtic es representen les dades conjuntes i, en el cas contrari, es fan representacions independents. S'ha respectat l'ordre del nombre de mesura (tret d'alguns casos puntuals) dins una mateixa taula per facilitar la manipulació d'arxius i perquè qualsevol ordre proposat (per colors, per àrees, etc.) tampoc no era del tot adequat. En qualsevol cas, en l'estudi posterior de les dades ja s'ordenen segons el criteri objecte d'anàlisi (sempre conservant el codi de mesura).

### Retaule del Conestable

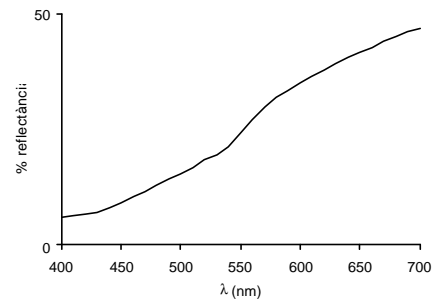
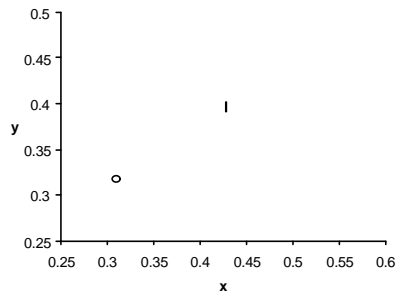
#### Taula de la Dormició de la Verge<sup>1</sup>

- h1 ocre
- h2 verd
- h3 verd
- h4 ocre
- h5 ocre
- h6 rosa
- h7 ocre
- h8 ocre-gris
- h9 verd
- h10 blau
- h11 negre
- h12 negre
- h13 blau
- h14 verd
- h15 verd
- h16 verd
- h17 vermell
- h18 vermell
- h19 porpra
- h20 verd
- h21 blanc-carnació
- h22 blanc-carnació
- h23 groc
- h24 blau
- h25 vermell
- h26 vermell
- h27 rosa
- h026 blanc
- h027 blanc
- h33 vermell
- h34 vermell



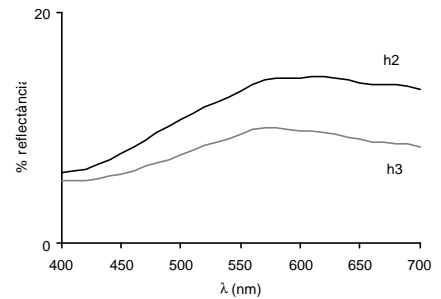
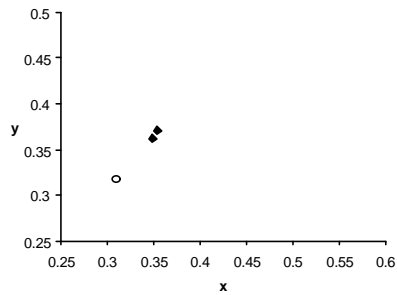
Fotografia arxiu SRBM

<sup>1</sup>Totes les fotografies de detalls que es presenten d'aquesta taula són de l'arxiu del Servei de Restauració de Béns Mobles (SRBM).

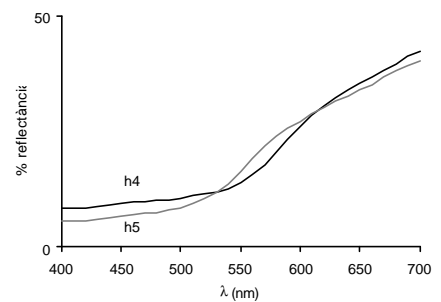
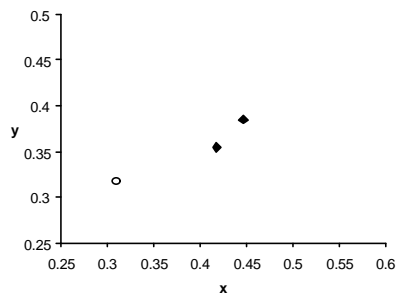


h2	h3	color	x	y	Y	$I_D$	p.e.
		ocre	0.4273	0.3964	25.27	583	0.5280

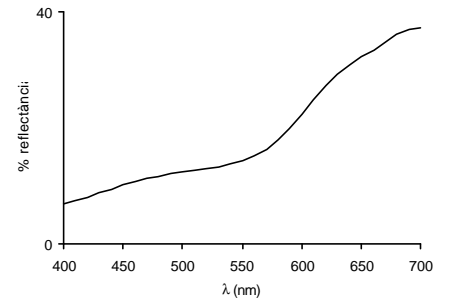
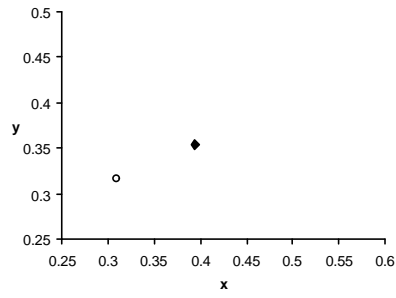
h1



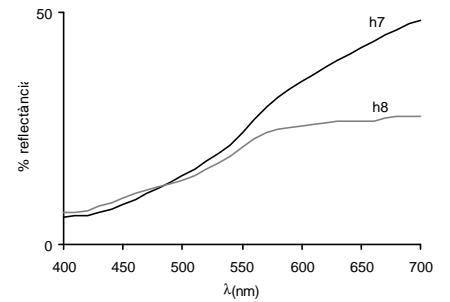
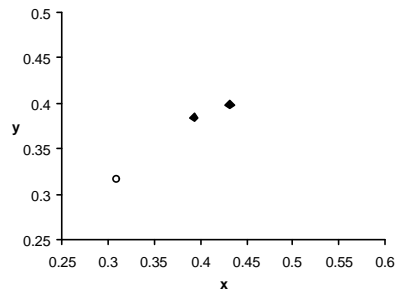
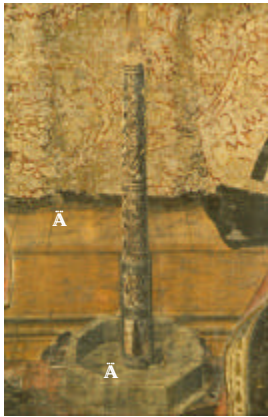
h2	h3	color	x	y	Y	$I_D$	p.e.
		verd	0.3539	0.3710	12.8	575	0.2597
		verd	0.3484	0.3621	9.04	575	0.2271



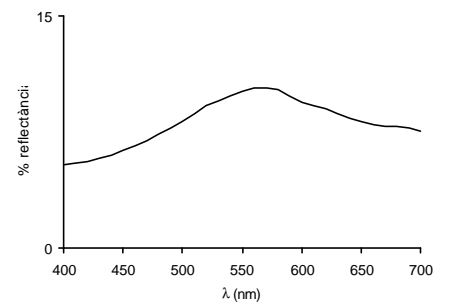
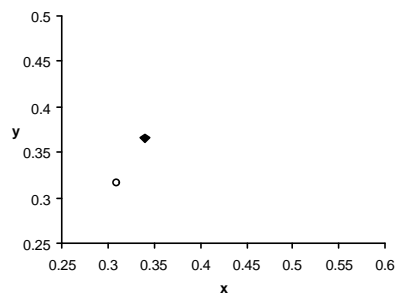
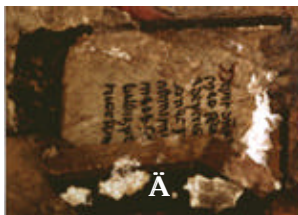
h6	h5	h4	h5	color	x	y	Y	$I_D$	p.e.
				ocre	0.4176	0.3545	17.09	592	0.3887
				ocre	0.4464	0.3851	17.89	587	0.5516



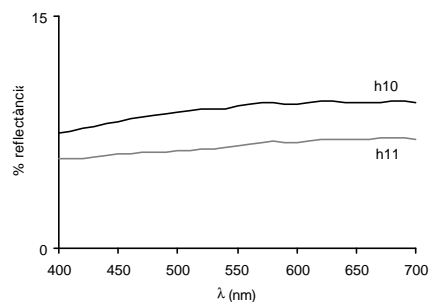
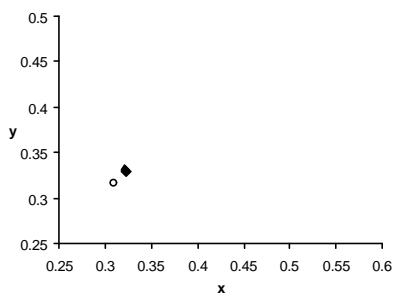
	color	x	y	Y	$l_D$	p.e.
<b>h6</b>	vermell	0.3943	0.3538	16.61	589	0.3249



	color	x	y	Y	$l_D$	p.e.
<b>h7</b>	ocre	0.4318	0.3981	25.21	583	0.5483
<b>h8</b>	gris	0.3933	0.384	20.47	581	0.3981

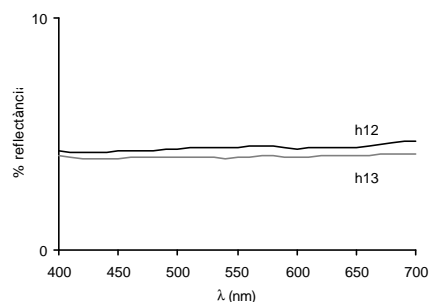
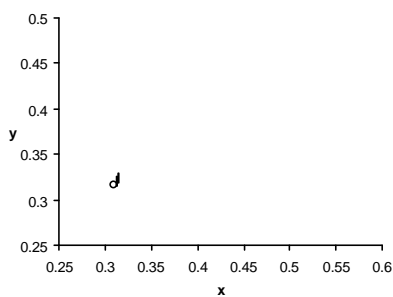


	color	x	y	Y	$l_D$	p.e.
<b>h9</b>	verd	0.3398	0.3657	9.35	571	0.2107



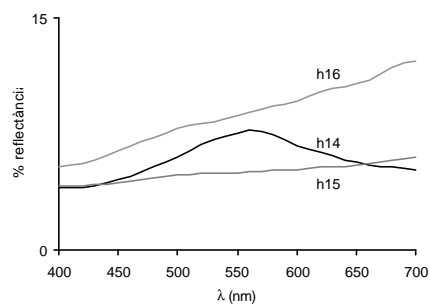
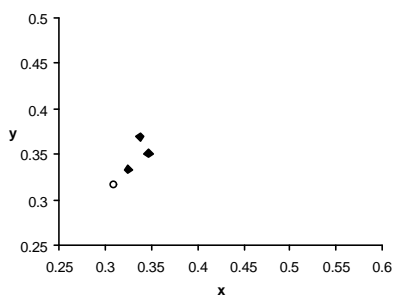
**h10 h11**

	color	x	y	Y	$I_D$	p.e.
<b>h10</b>	negre	0.3216	0.3313	9.14	574	0.0711
<b>h11</b>	negre	0.3228	0.3286	6.66	578	0.0672



**h12 h13**

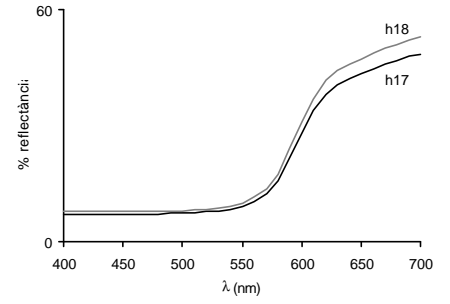
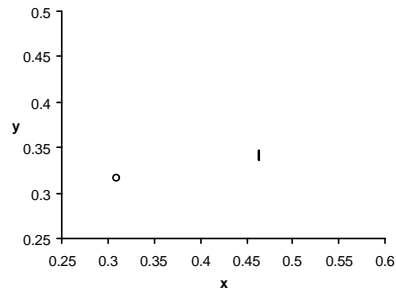
	color	x	y	Y	$I_D$	p.e.
<b>h12</b>	negre	0.3139	0.3237	4.44	569	0.0299
<b>h13</b>	blau	0.3123	0.3204	4.03	569	0.0173



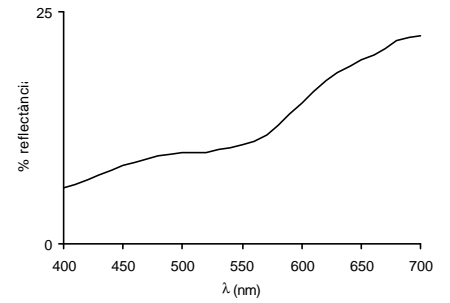
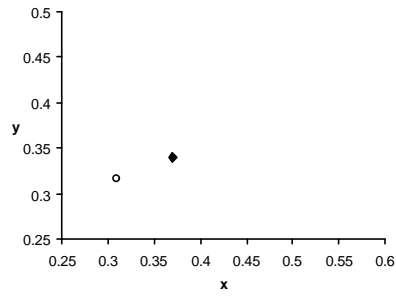
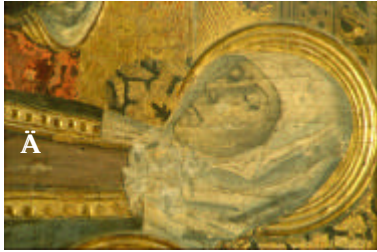
**h17 h18**

**h14**  
**h15**  
**h16**

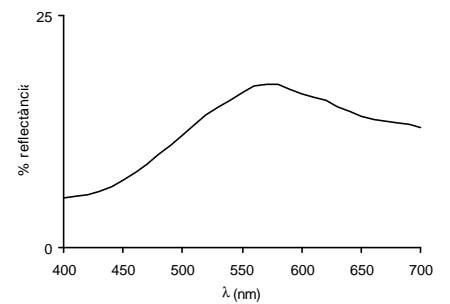
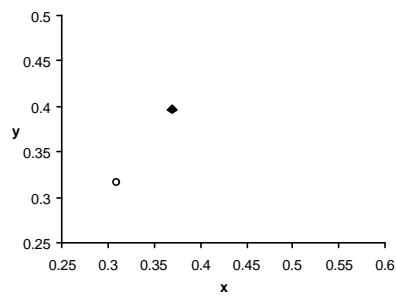
	color	x	y	Y	$I_D$	p.e.
<b>h14</b>	verd	0.3379	0.3691	6.68	569	0.2190
<b>h15</b>	verd	0.325	0.3331	5.03	576	0.0849
<b>h16</b>	verd	0.3472	0.3507	8.75	579	0.1895



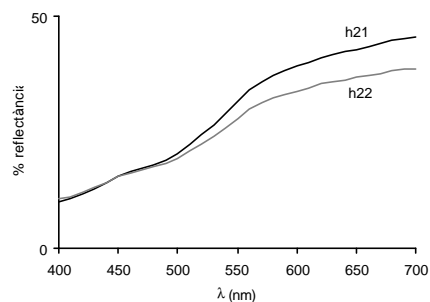
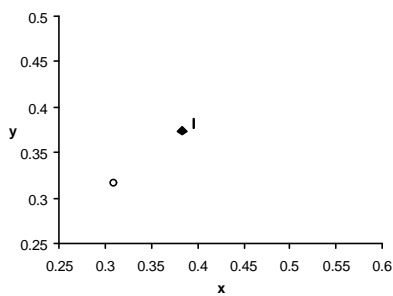
	color	x	y	Y	$l_D$	p.e.
<b>h17</b>	vermell	0.4628	0.3412	14.81	601	0.4751
<b>h18</b>	vermell	0.463	0.3413	16	601	0.4757



	color	x	y	Y	$l_D$	p.e.
<b>h19</b>	porpra	0.3700	0.3400	11.91	591	0.2212



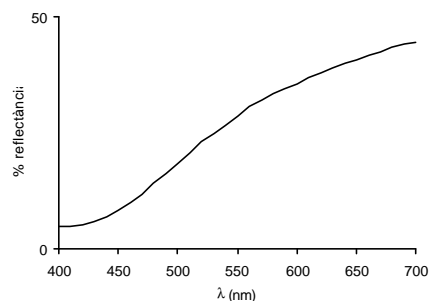
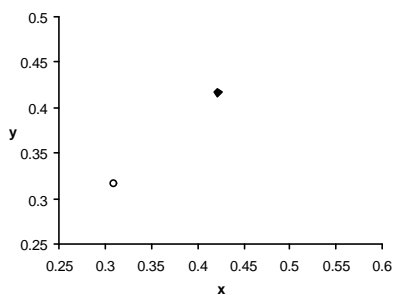
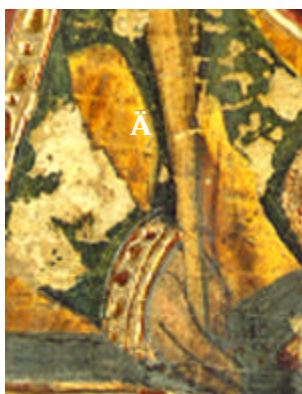
	color	x	y	Y	$l_D$	p.e.
<b>h20</b>	verd	0.3696	0.3968	15.26	573	0.3841



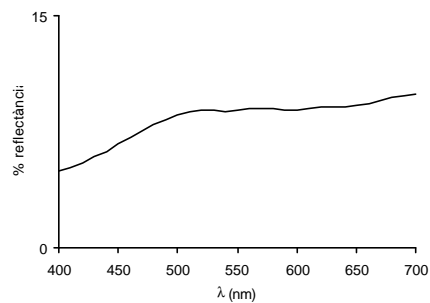
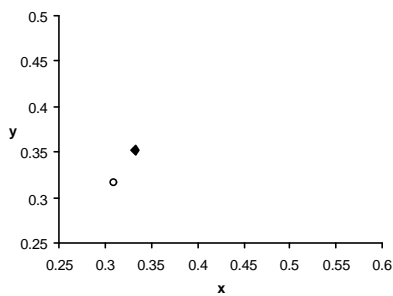
**h22**

**h21**

	color	x	y	Y	I <sub>D</sub>	p.e.
<b>h21</b>	carnació	0.3954	0.3818	31.01	581	0.4082
<b>h22</b>	carnació	0.3833	0.3736	27.52	581	0.3503

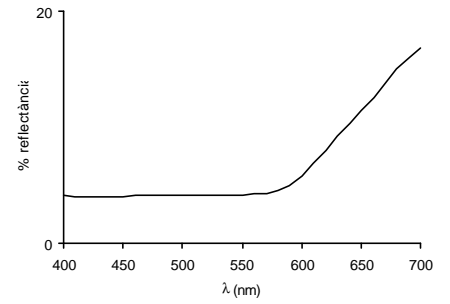
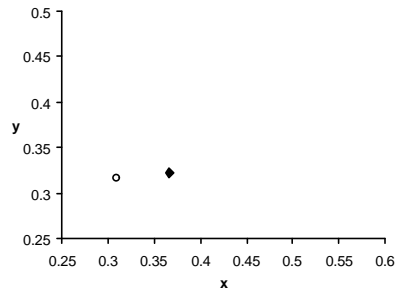
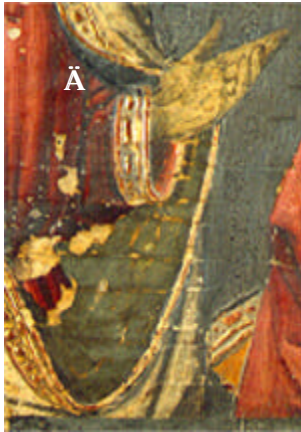


	color	x	y	Y	I <sub>D</sub>	p.e.
<b>h23</b>	groc	0.422	0.4167	27.9	579	0.5716

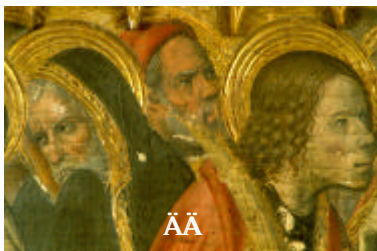


	color	x	y	Y	I <sub>D</sub>	p.e.
<b>h24</b>	blau	0.3323	0.3519	8.8	571	0.1575

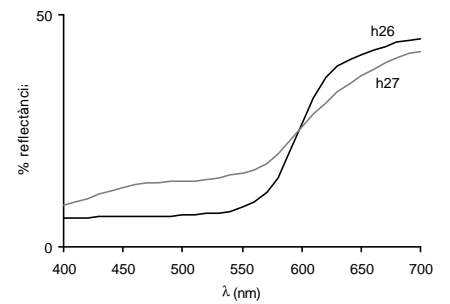
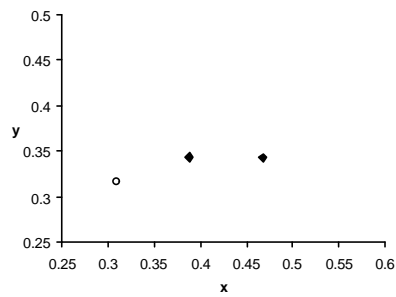




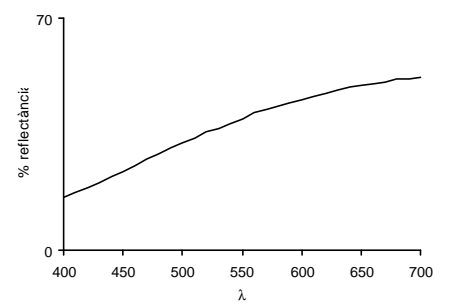
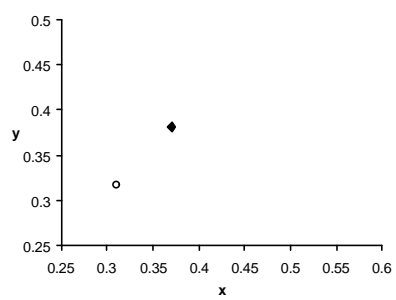
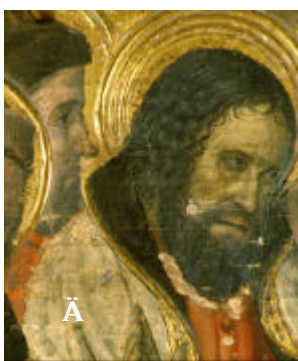
	color	x	y	Y	$l_D$	p.e.
<b>h25</b>	vermell	0.3666	0.3219	4.92	605	0.1671



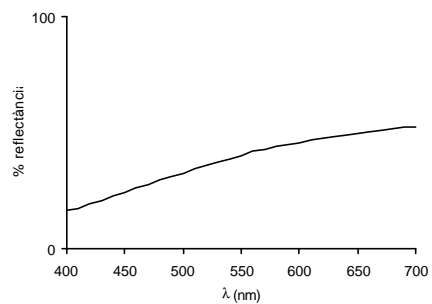
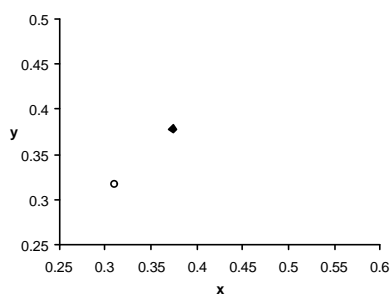
**h26 h27**



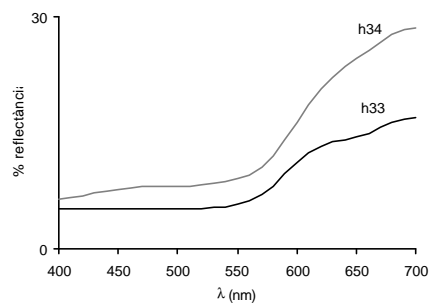
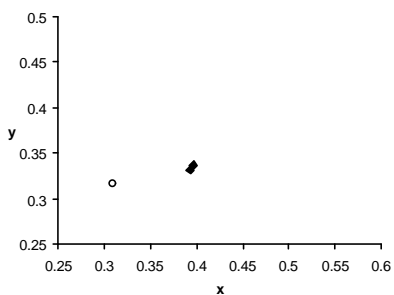
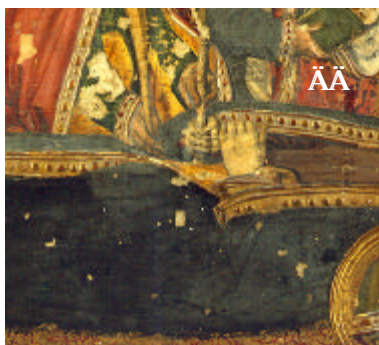
	color	x	y	Y	$l_D$	p.e.
<b>h26</b>	vermell	0.4673	0.3424	13.89	601	0.4891
<b>h27</b>	rosa	0.3877	0.3433	18.79	592	0.2806



	color	x	y	Y	$l_D$	p.e.
<b>h026</b>	blanc	0.3701	0.38144	39.40	576	0.3419



	color	x	y	Y	$I_D$	p.e.
<b>h027</b>	blanc	0.3740	0.3781	40.28	576	0.3640

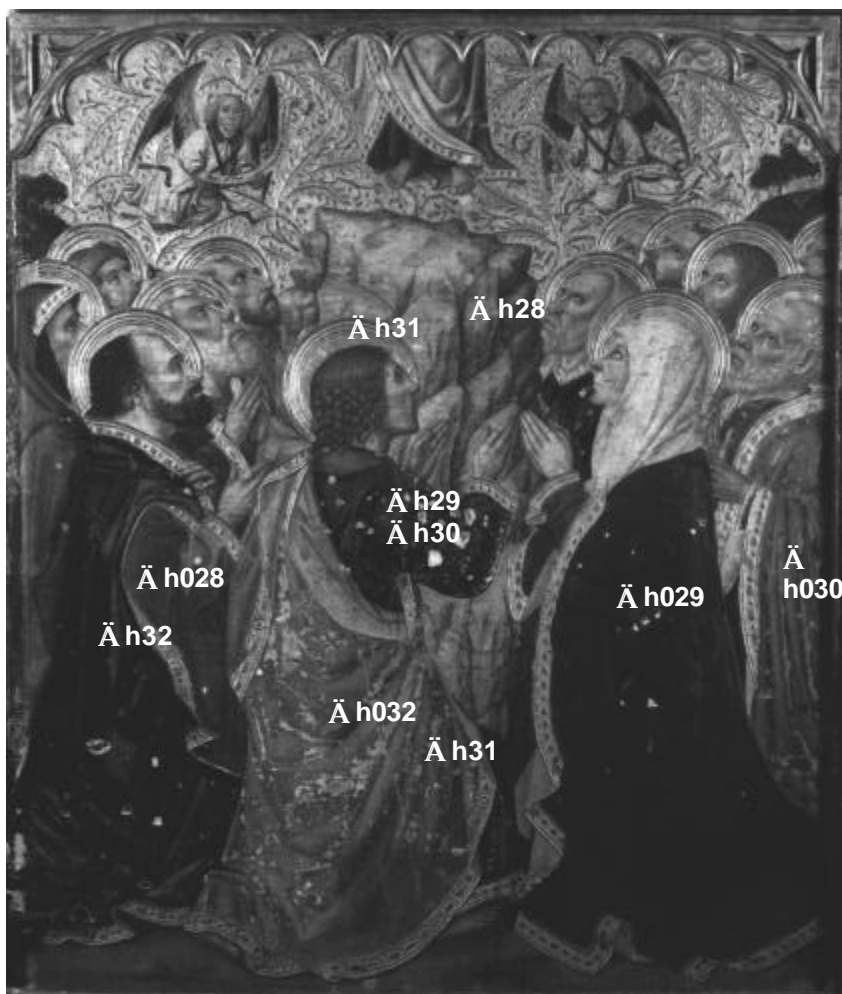


	color	x	y	Y	$I_D$	p.e.
<b>h33</b>	vermell	0.3929	0.3313	7.35	600	0.2612
<b>h34</b>	vermell	0.3963	0.3367	11.3	597	0.2846

### Retaule del Conestable

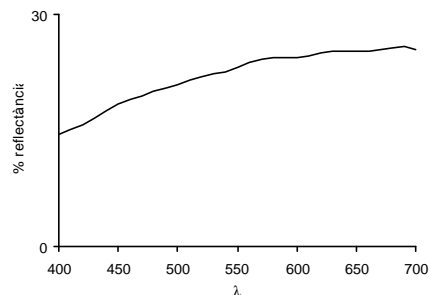
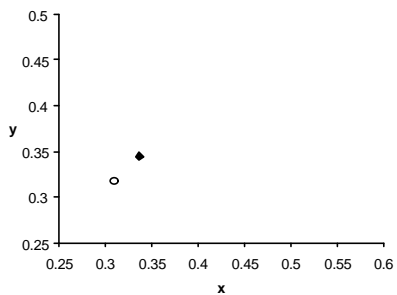
#### Taula de l'Ascensió de Jesús<sup>I</sup>

h28 gris  
h29 verd  
h30 verd  
h31 daurat  
h32 verd  
h028 blau  
h029 blau  
h030 vermell  
h031 vermell  
h032 vermell

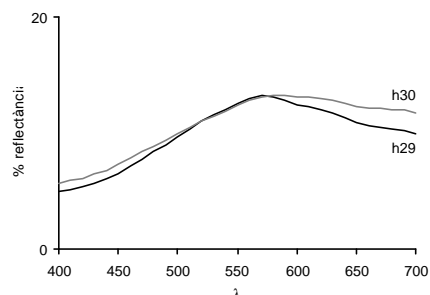
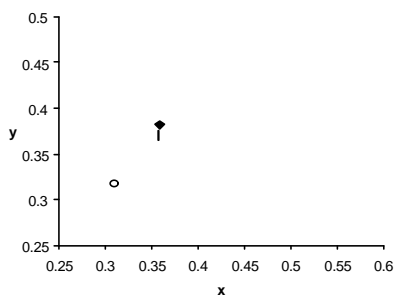


Fotografia arxiu SRBM

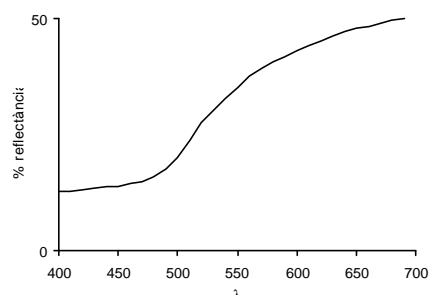
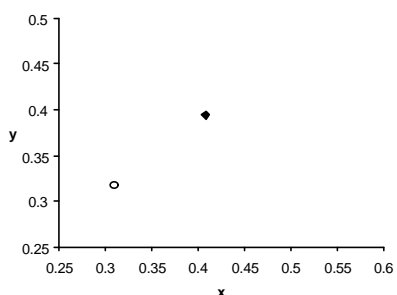
<sup>I</sup>Totes les fotografies de detalls que es presenten d'aquesta taula són de l'arxiu del Servei de Restauració de Béns Mobles (SRBM).



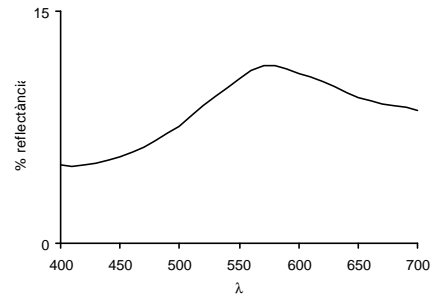
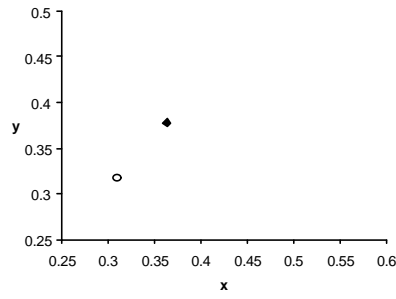
	h28	color	x	y	Y	I <sub>D</sub>	p.e.
h31	h28	gris	0.3363	0.3449	23.01	576	0.1493
h29							
h30							



	h29	color	x	y	Y	I <sub>D</sub>	p.e.
h29	verd	verd	0.3581	0.3819	11.65	573	0.3099
h30	verd	verd	0.3567	0.3704	11.85	576	0.2655



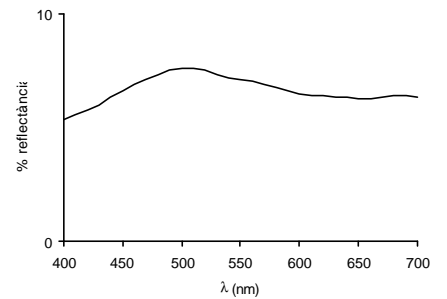
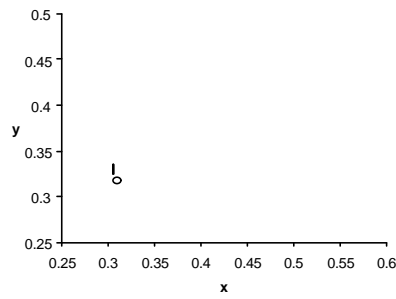
	h31	color	x	y	Y	I <sub>D</sub>	p.e.
h31	daurat	daurat	0.4078	0.3942	33.7	581	0.4675



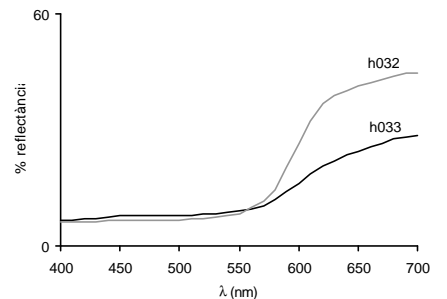
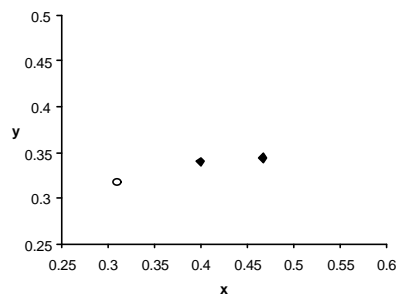
**h028**  
**h32**

**h032**  
**h031**

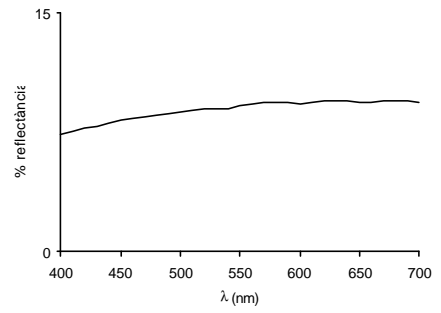
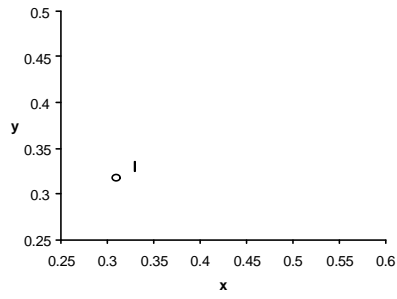
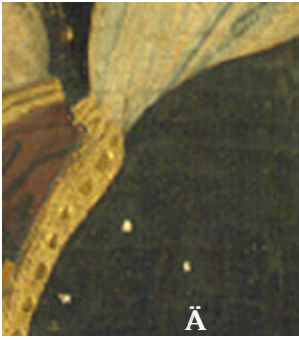
	color	x	y	Y	$l_D$	p.e.
<b>h32</b>	verd	0.363	0.3782	9.86	575	0.3136



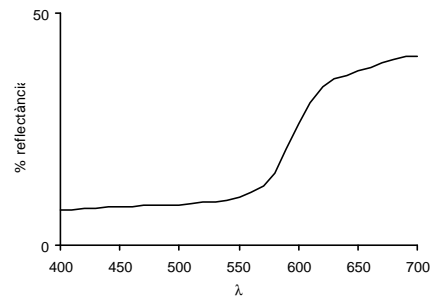
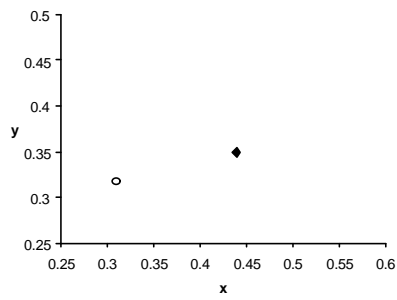
	color	x	y	Y	$l_D$	p.e.
<b>h028</b>	blau	0.3052	0.3299	6.98	530	0.0315



	color	x	y	Y	$l_D$	p.e.
<b>h032</b>	vermell	0.4666	0.3439	14.01	601	0.4869
<b>h033</b>	vermell	0.3993	0.3402	10.9	597	0.2945



	color	x	y	Y	$l_D$	p.e.
<b>h029</b>	blau	0.3289	0.3299	8.95	575	0.1114

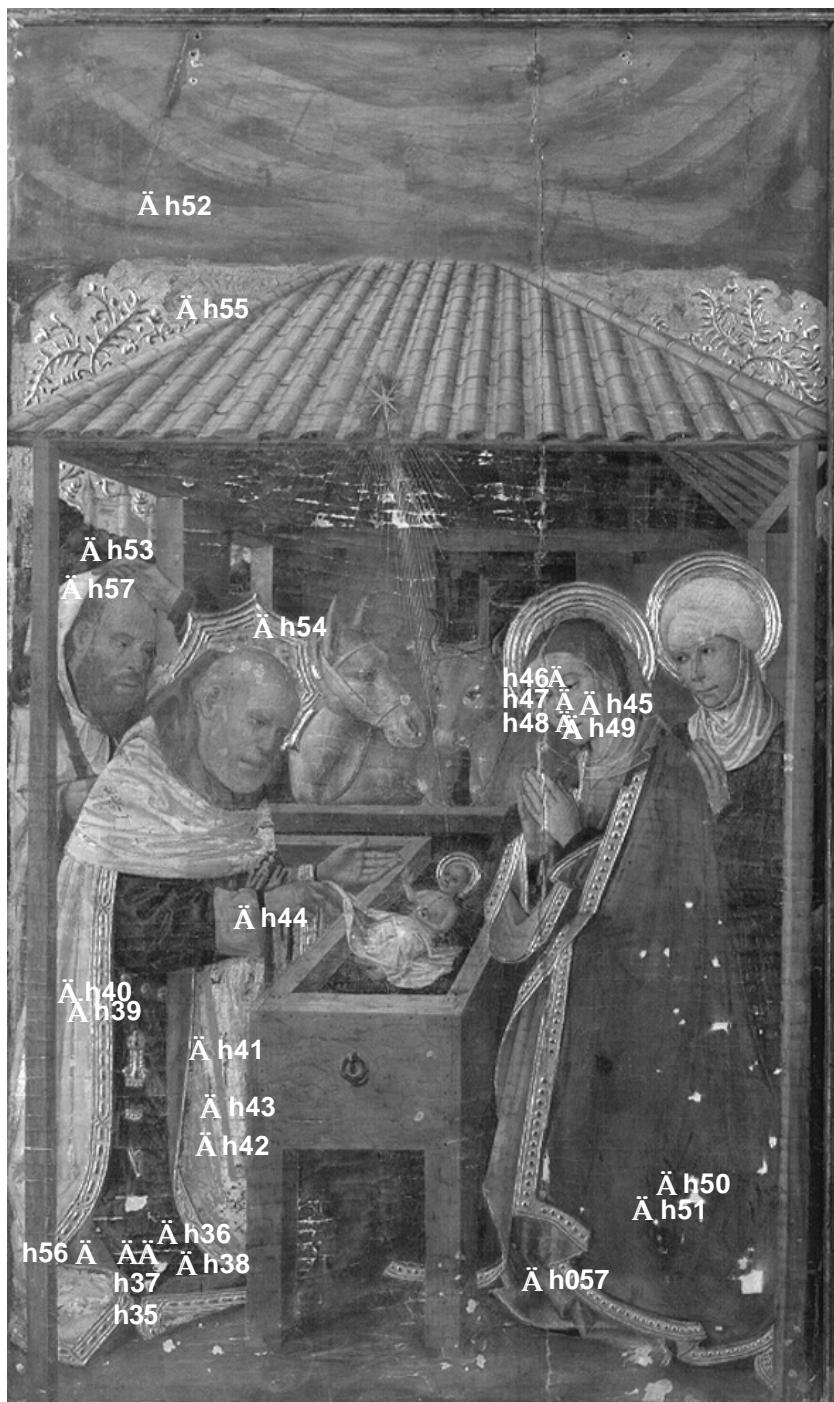


	color	x	y	Y	$l_D$	p.e.
<b>h030</b>	vermell	0.4389	0.3491	14.98	596	0.4323

## Retaule del Conestable

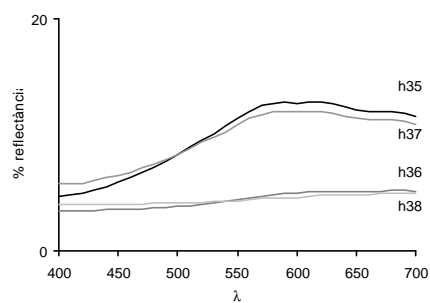
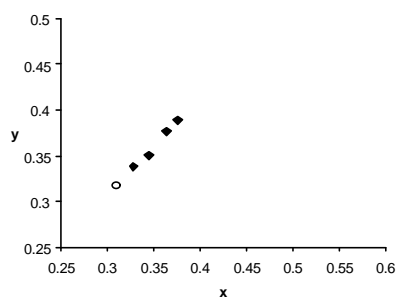
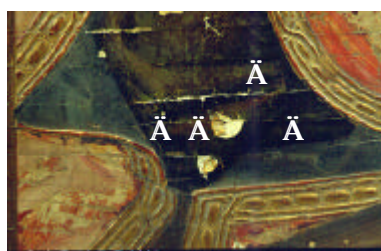
### Taula de la Nativitat<sup>I</sup>

h35 verd clar i marró  
h36 marró  
h37 verd clar  
h38 negre  
h39 rosa molt clar  
h40 rosa (més taronja)  
h41 rosa (més taronja)  
h42 carmí  
h43 carmí (vermell)  
h44 groc  
h45 carnació  
h46 carnació  
h47 carnació  
h48 carnació  
h49 vermell  
h50 blau fosc  
h51 blau (negre)  
h52 vermell  
h53 verd  
h54 daurat  
h55 daurat  
h56 blau  
h57 blanc  
h057 porpra

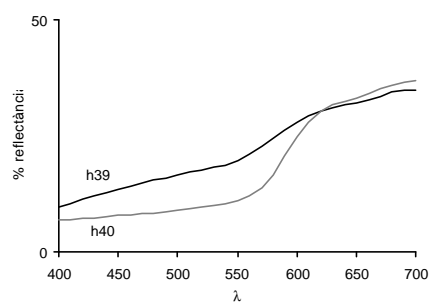
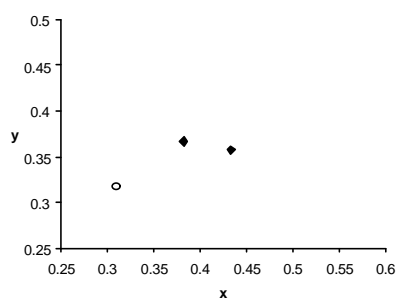
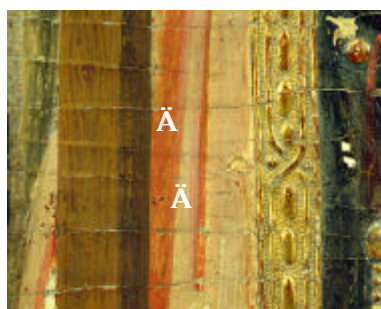


Fotografia arxiu SRBM

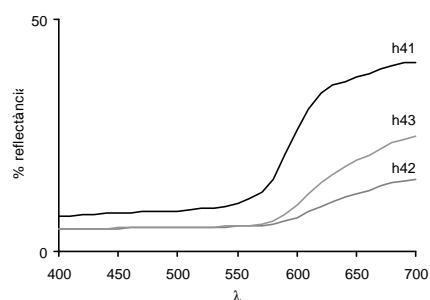
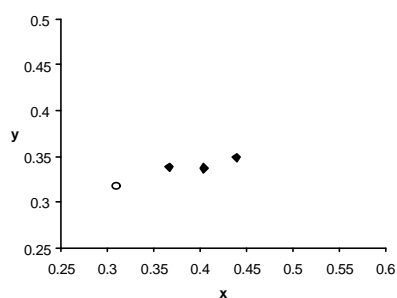
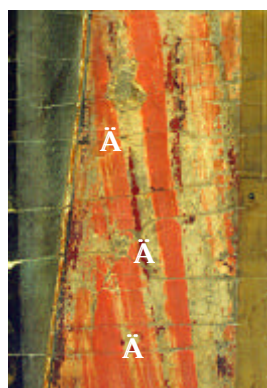
<sup>I</sup> Totes les fotografies de detalls que es presenten d'aquesta taula són de l'arxiu del Servei de Restauració de Béns Mobles (SRBM).



	h36		h35	color	x	y	Y	I <sub>D</sub>	p.e.
			h35	verd	0.3758	0.3891	10.92	576	0.3743
h37 h35		h38	h36	marró	0.3446	0.3504	4.47	577	0.1892
			h37	verd	0.3637	0.3767	10.48	576	0.3054
			h38	negre	0.3279	0.3383	4.43	575	0.1055

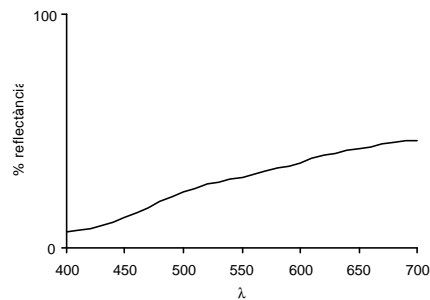
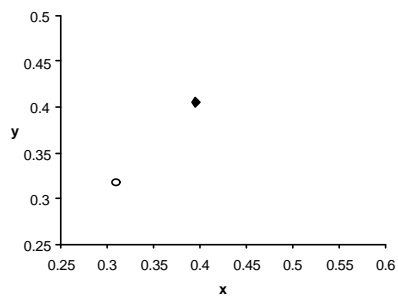


	h40		h39	color	x	y	Y	I <sub>D</sub>	p.e.
			h39	rosa	0.3820	0.3666	21.43	583	0.3239
			h40	rosa	0.4333	0.3575	14.66	593	0.4367

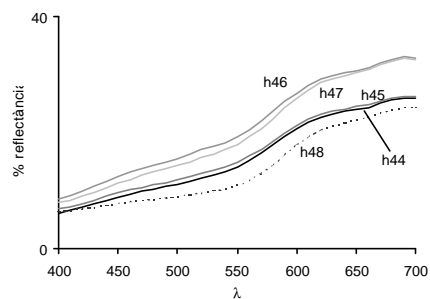
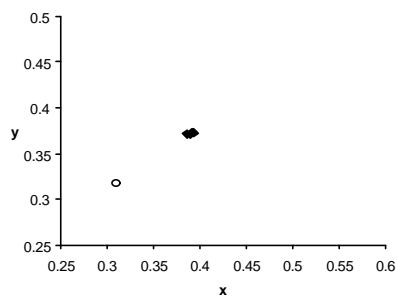


	h41		h41	color	x	y	Y	I <sub>D</sub>	p.e.
			h41	rosa	0.4391	0.3489	14.79	596	0.4330
h42			h42	carmí	0.3664	0.3381	6.24	591	0.2079
h43			h43	carmí	0.4037	0.3371	7.19	598	0.3042



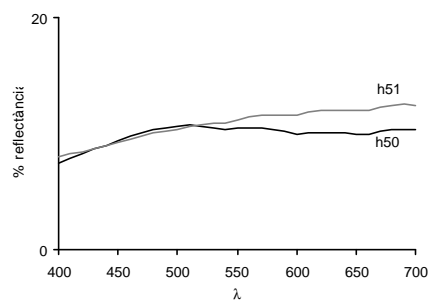
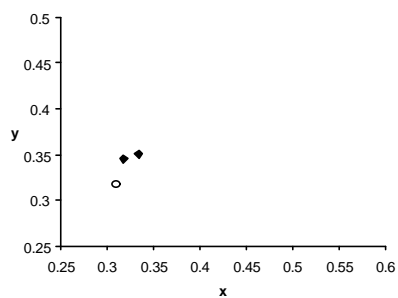


	color	x	y	Y	$l_D$	p.e.
<b>h44</b>	groc	0.3949	0.4051	30.41	577	0.4651



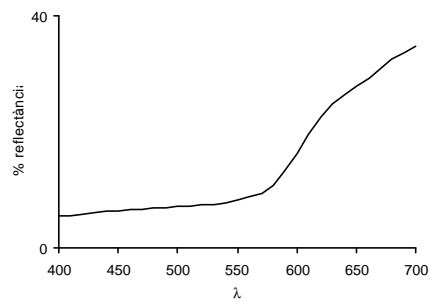
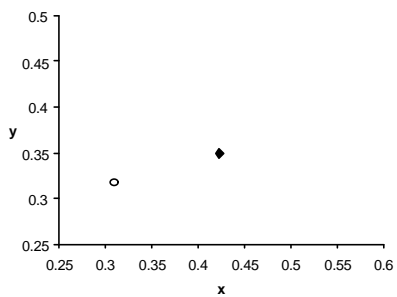
h46  
h47  
h48      h45  
  
h49

	color	x	y	Y	$l_D$	p.e.
<b>h45</b>	carnació	0.3936	0.3726	15.40	583	0.3762
<b>h46</b>	carnació	0.3890	0.3712	16.09	583	0.3555
<b>h47</b>	carnació	0.3852	0.3713	20.63	582	0.3485
<b>h48</b>	carnació	0.3919	0.3730	19.50	583	0.3685
<b>h49</b>	vermell	0.3973	0.3613	12.61	587	0.3529

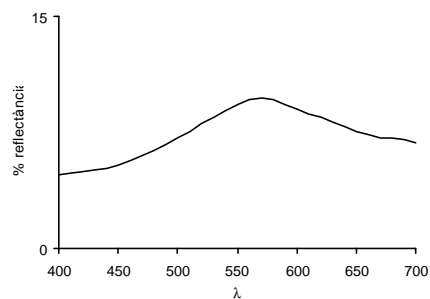
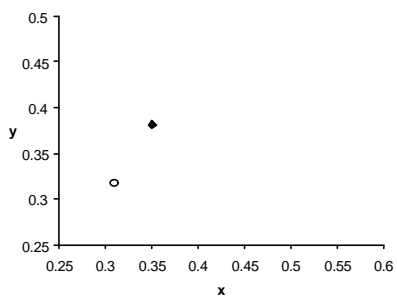


h50  
h51

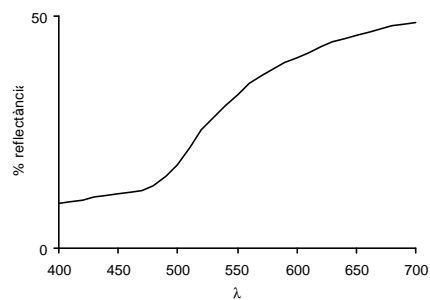
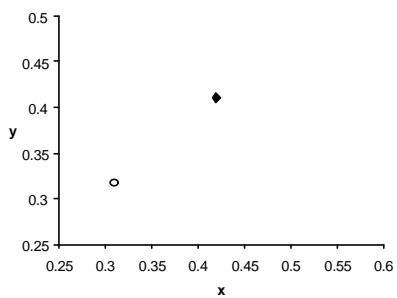
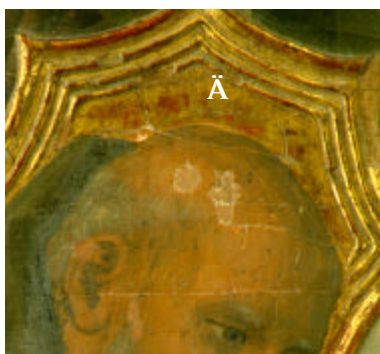
	color	x	y	Y	$l_D$	p.e.
<b>h50</b>	blau	0.3175	0.3453	10.39	562	0.0958
<b>h51</b>	blau/negre	0.3336	0.3503	11.14	573	0.1517



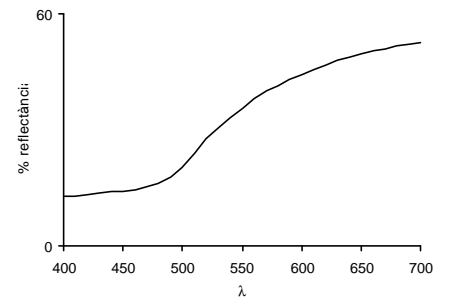
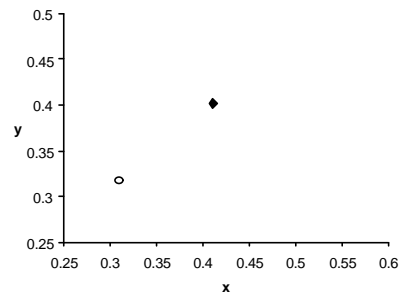
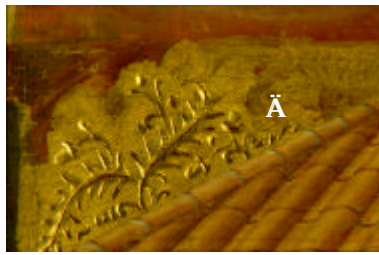
	color	x	y	Y	$I_D$	p.e.
<b>h52</b>	vermell	0.4229	0.3495	10.70	594	0.3923



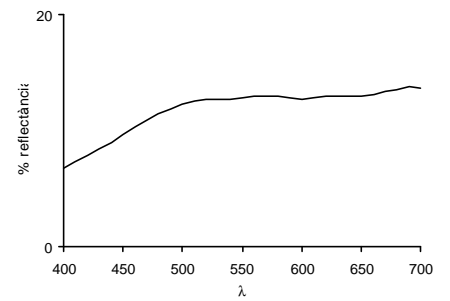
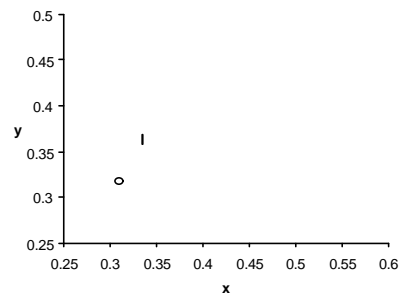
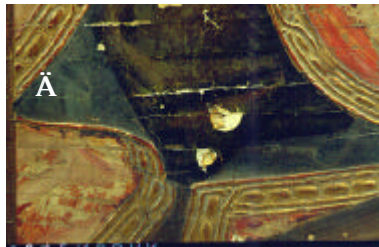
	color	x	y	Y	$I_D$	p.e.
<b>h53</b>	verd	0.3506	0.3812	8.56	571	0.2873



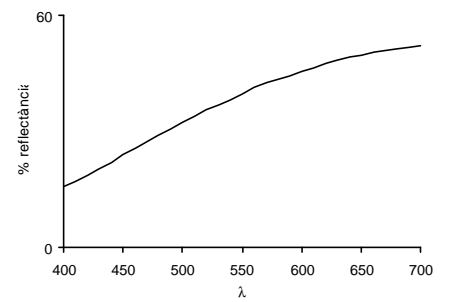
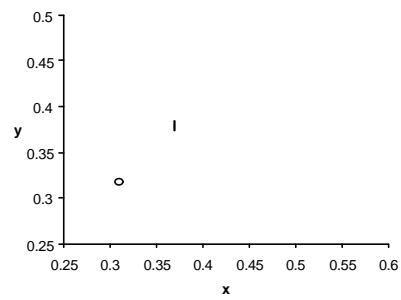
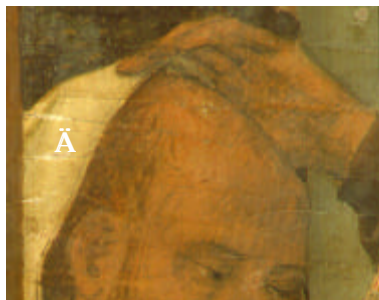
	color	x	y	Y	$I_D$	p.e.
<b>h54</b>	daurat	0.4190	0.4103	31.58	580	0.5381



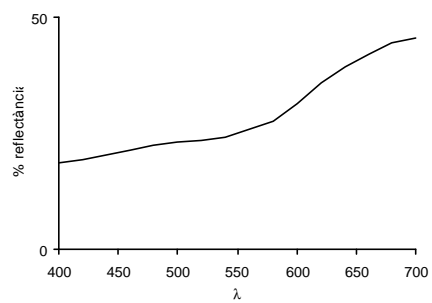
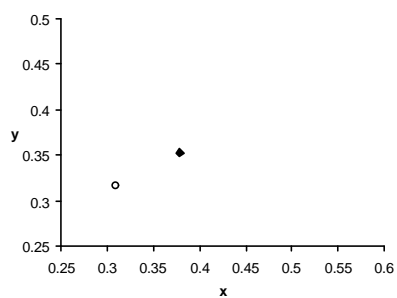
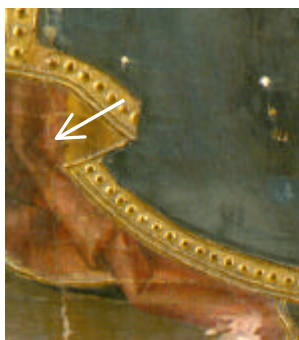
	color	x	y	Y	$l_D$	p.e.
<b>h55</b>	daurat	0.4108	0.4021	34.39	580	0.4976



	color	x	y	Y	$l_D$	p.e.
<b>h56</b>	blau	0.3342	0.3630	12.61	569	0.1899



	color	x	y	Y	$l_D$	p.e.
<b>h57</b>	blanc	0.3686	0.3794	39.38	576	0.3333

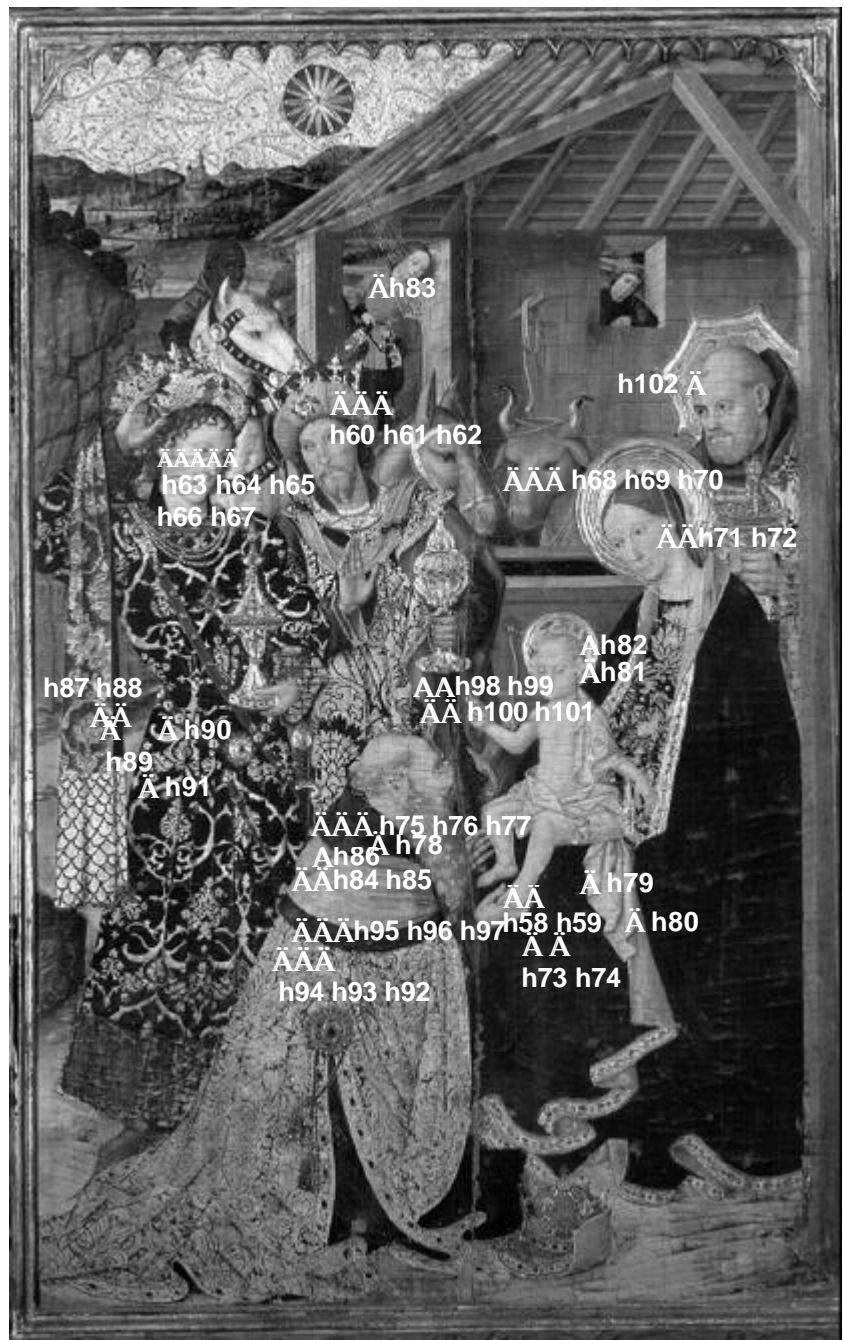


	<b>color</b>	<b>x</b>	<b>y</b>	<b>Y</b>	<b>I<sub>D</sub></b>	<b>p.e.</b>
<b>h057</b>	porpra	0.3788	0.3524	27.34	610	0.1932

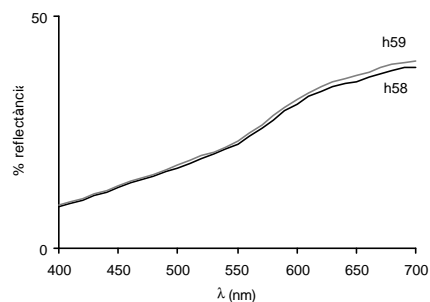
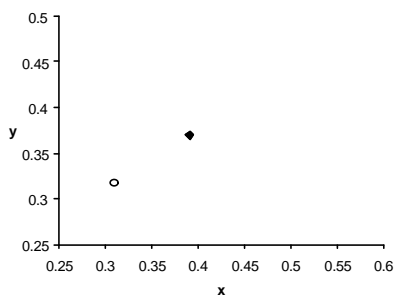
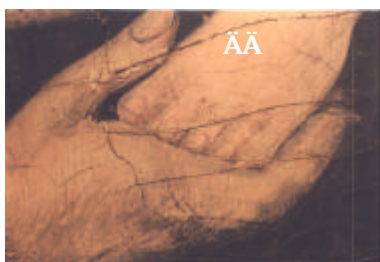
**Retaule del Conestable**

**Taula del'Epifania**

- h58 carnació
- h59 carnació
- h60 ocre
- h61 ocre
- h62 ocre
- h63 carnació-gris
- h64 carnació-gris
- h65 carnació
- h66 carnació
- h67 carnació
- h68 ocre
- h69 ocre
- h70 ocre
- h71 carnació
- h72 carnació (vel blanc)
- h73 blau-negre
- h74 blau
- h75 marró (verd)
- h76 marró (verd)
- h77 marró (verd)
- h78 marró (verd)
- h79 blanc
- h80 groc
- h81 daurat
- h82 vermell (bol)
- h83 vermell
- h84 groc
- h85 groc
- h86 groc
- h87 vermell-negre
- h88 vermell-negre
- h89 vermell-negre
- h90 verd
- h91 verd clar
- h92 rosa
- h93 vermell
- h94 negre
- h95 verd-marró
- h96 verd-marró
- h97 verd-marró
- h98 vermell
- h99 vermell
- h100 vermell
- h101 vermell
- h102 daurat

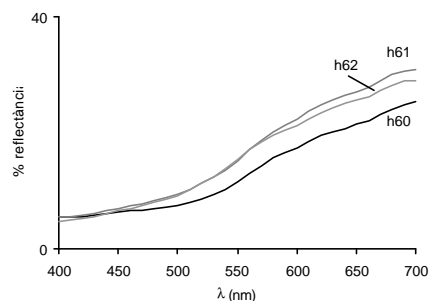
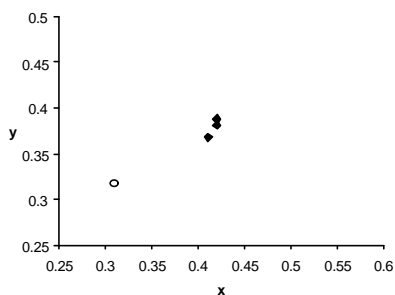


Fotografia arxiu SRBM



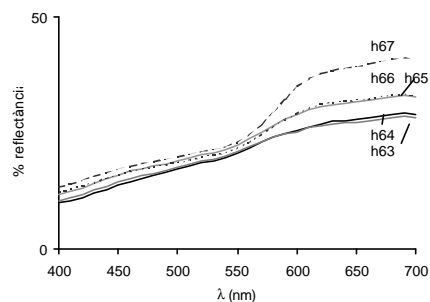
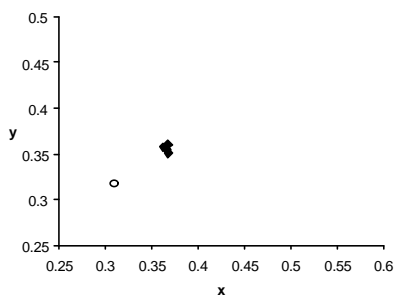
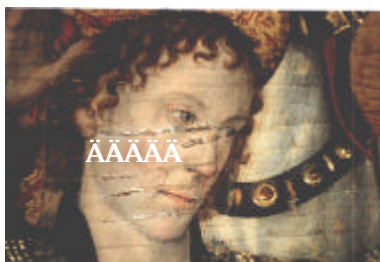
**h58 h59**

	color	x	y	Y	I <sub>D</sub>	p.e.
<b>h58</b>	carnació	0.3906	0.3697	23.88	583	0.3627
<b>h59</b>	carnació	0.3908	0.3696	24.55	583	0.3636



**h60 h61 h62**

	color	x	y	Y	I <sub>D</sub>	p.e.
<b>h60</b>	ocre	0.4107	0.3682	12.52	587	0.4071
<b>h61</b>	ocre	0.4196	0.3814	16.1	585	0.4666
<b>h62</b>	ocre	0.4198	0.3876	15.74	584	0.4804

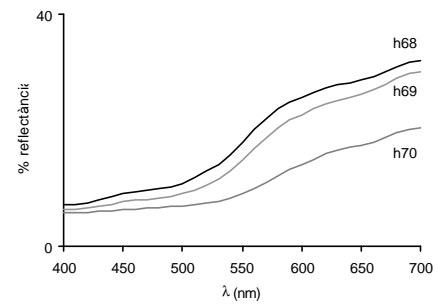
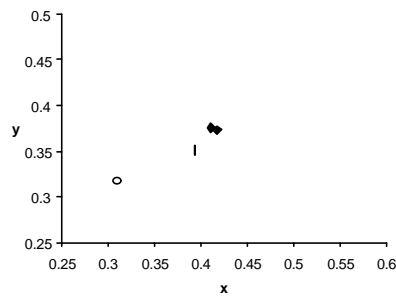


**h63 h64 h65 h66 h67**

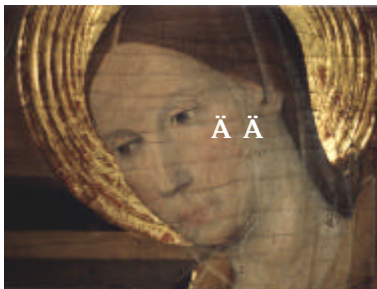
	color	x	y	Y	I <sub>D</sub>	p.e.
<b>h63</b>	carnació	0.3672	0.3606	21.3	581	0.2732
<b>h64</b>	carnació	0.3624	0.3574	21.47	581	0.2503
<b>h65</b>	carnació	0.3663	0.3543	23.61	583	0.2532
<b>h66</b>	carnació	0.3674	0.3514	23.29	584	0.2509
<b>h67</b>	carnació	0.3783	0.3503	25.84	587	0.2760



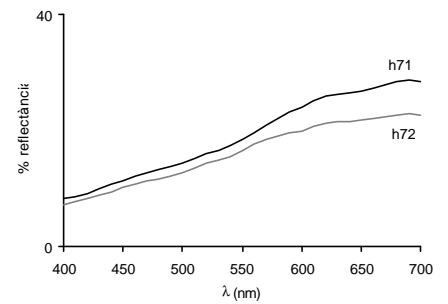
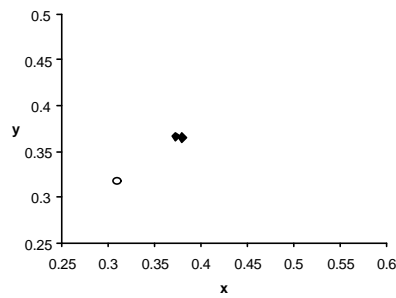
h68 h69 h70



	color	x	y	Y	$l_D$	p.e.
<b>h68</b>	ocre	0.4109	0.3757	18.55	585	0.4295
<b>h69</b>	ocre	0.3927	0.351	10.19	589	0.3187
<b>h70</b>	ocre	0.417	0.3733	15.98	586	0.4437



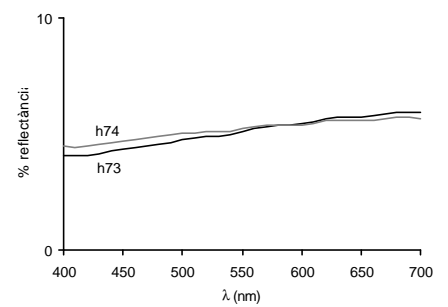
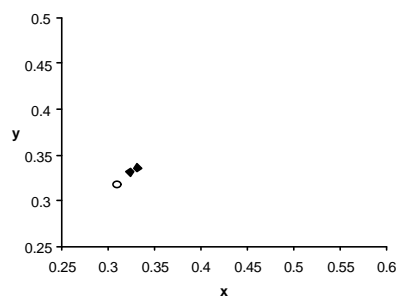
h71 h72



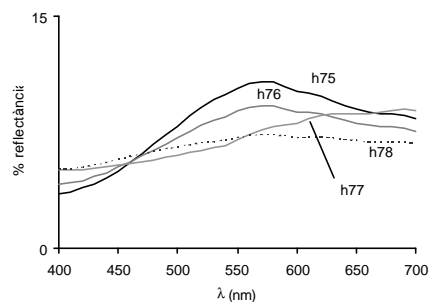
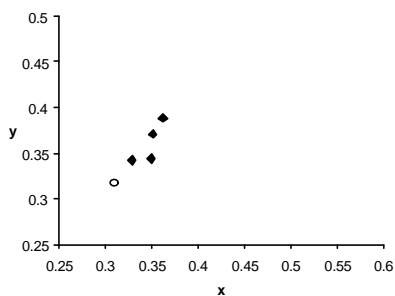
	color	x	y	Y	$l_D$	p.e.
<b>h71</b>	carnació	0.3799	0.365	19.15	583	0.3145
<b>h72</b>	carnació	0.373	0.366	16.66	581	0.3010



h73 h74



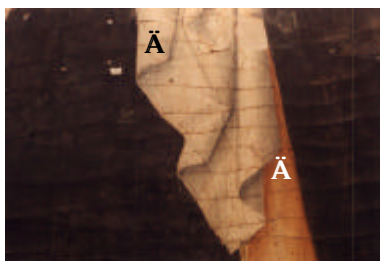
	color	x	y	Y	$l_D$	p.e.
<b>h73</b>	blau	0.3313	0.3358	5.14	579	0.1083
<b>h74</b>	blau	0.3235	0.331	5.24	576	0.0763



**h75 h76 h77**

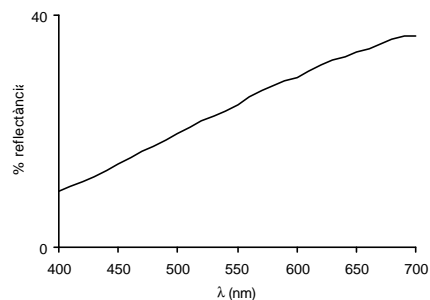
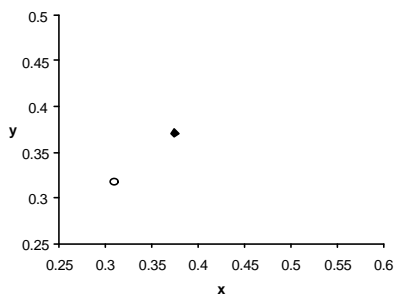
**h78**

	<b>color</b>	<b>x</b>	<b>y</b>	<b>Y</b>	<b>I<sub>D</sub></b>	<b>p.e.</b>
<b>h75</b>	verd	0.3617	0.3887	9.53	573	0.3331
<b>h76</b>	verd	0.3507	0.371	8.33	574	0.2509
<b>h77</b>	verd	0.3491	0.3441	7.12	582	0.1810
<b>h78</b>	verd	0.3284	0.3422	7	573	0.1181

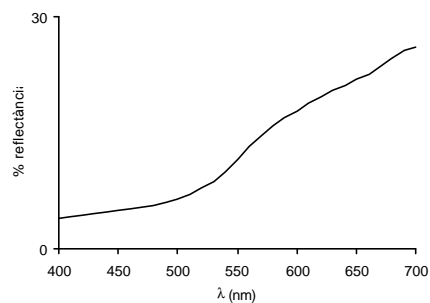
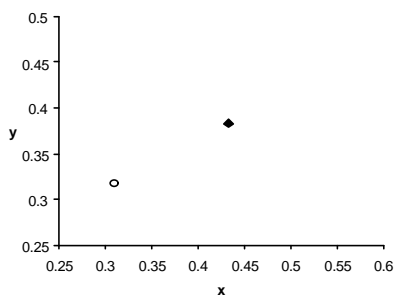


**h79**

**h80**

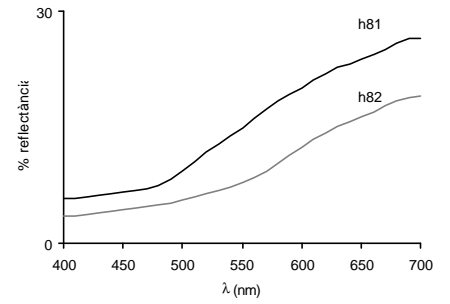
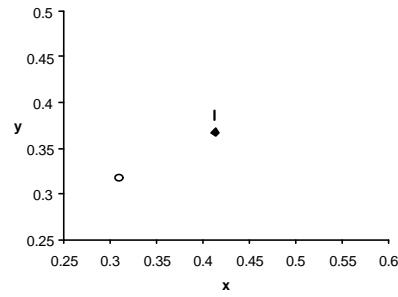
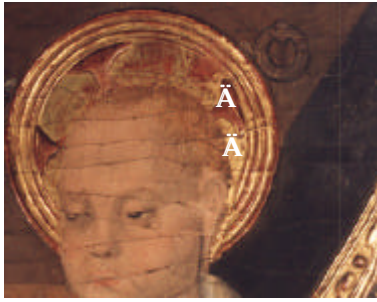


	<b>color</b>	<b>x</b>	<b>y</b>	<b>Y</b>	<b>I<sub>D</sub></b>	<b>p.e.</b>
<b>h79</b>	blanc	0.3747	0.3708	24.78	580	0.3192

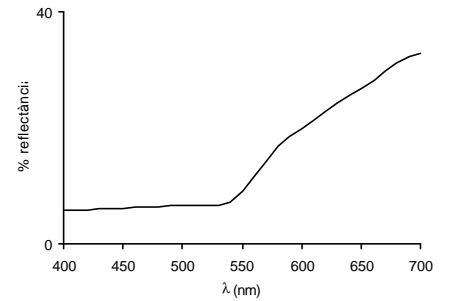
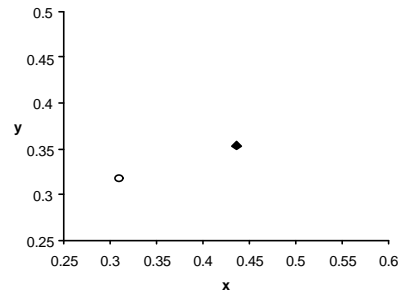


	<b>color</b>	<b>x</b>	<b>y</b>	<b>Y</b>	<b>I<sub>D</sub></b>	<b>p.e.</b>
<b>h80</b>	groc	0.4326	0.3831	12.57	586	0.5084

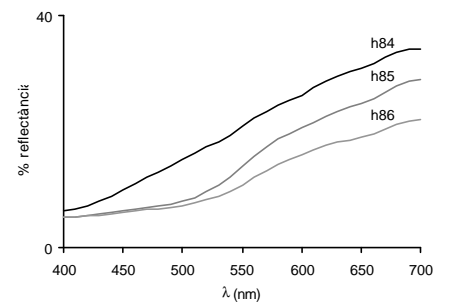
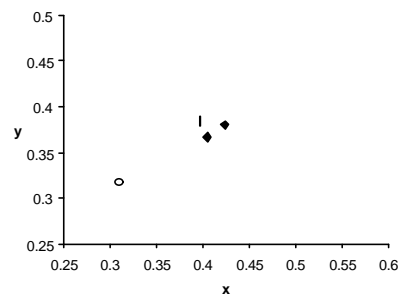




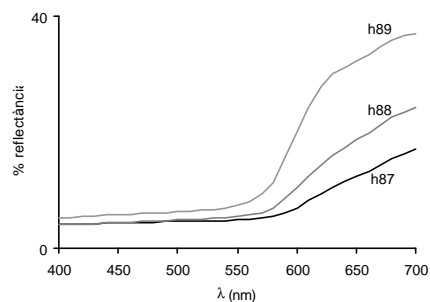
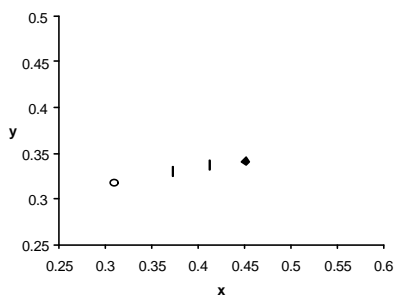
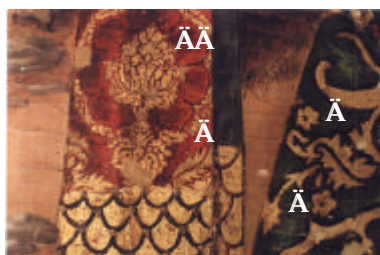
	h82	color	x	y	Y	$l_D$	p.e.
	h81	daurat	0.4117	0.3858	15.16	583	0.4577
	h82	vermell	0.4129	0.3676	8.76	587	0.4160



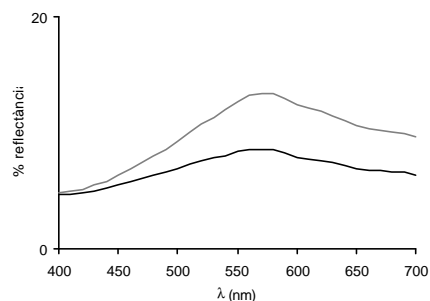
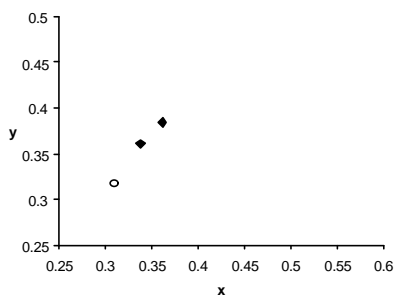
	color	x	y	Y	$l_D$	p.e.
h83	vermell	0.4359	0.3537	12.24	594	0.4375



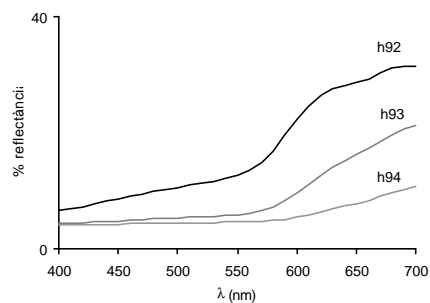
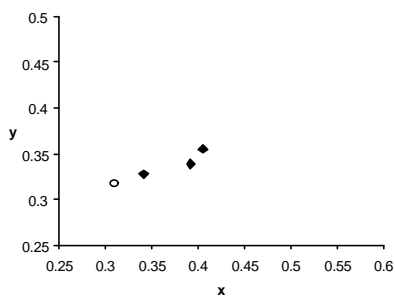
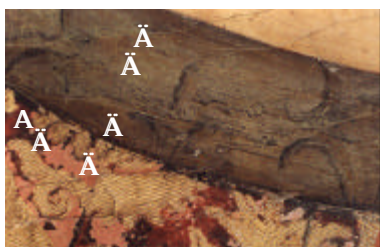
	h86	color	x	y	Y	$l_D$	p.e.
h84	h84	groc	0.3965	0.3843	21.07	581	0.4135
h85	h85	groc	0.4235	0.3801	14.6	586	0.4707
	h86	groc	0.4045	0.3671	11.61	586	0.3918



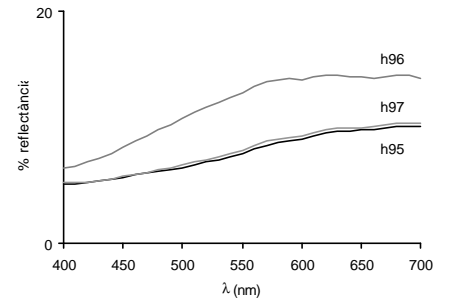
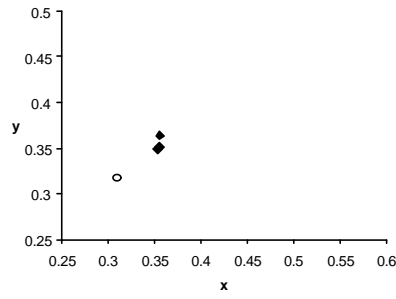
h87 h88	color	x	y	Y	I <sub>D</sub>	p.e.
h89 h90	vermell	0.3722	0.3299	5.77	598	0.2018
h91	vermell	0.4116	0.3374	7.12	599	0.3249
h89	vermell	0.4508	0.3414	11.23	600	0.4439



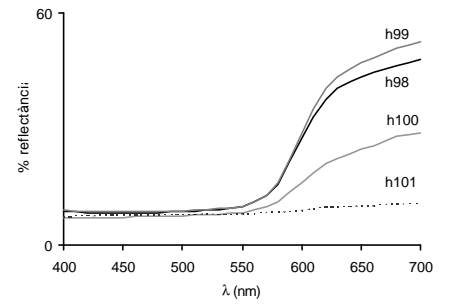
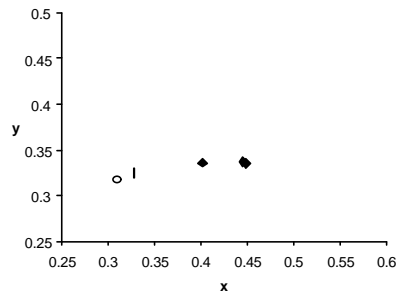
color	x	y	Y	I <sub>D</sub>	p.e.	
h90	verd	0.3377	0.361	7.82	571	0.1958
h91	verd	0.3613	0.3845	11.57	574	0.3164



h95	color	x	y	Y	I <sub>D</sub>	p.e.
h96	rosa	0.4051	0.3554	15.14	590	0.3584
h97	vermell	0.3916	0.3388	7.2	595	0.2783
h94 h93 h92	negre	0.3411	0.3276	5.01	591	0.1145

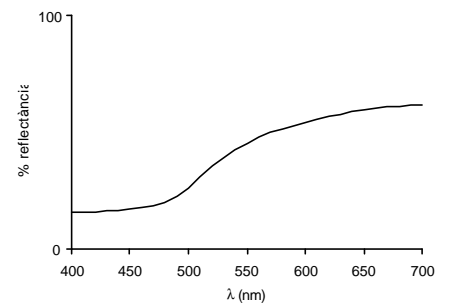
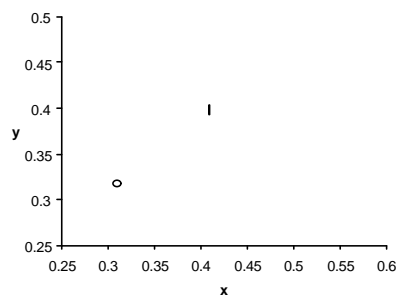
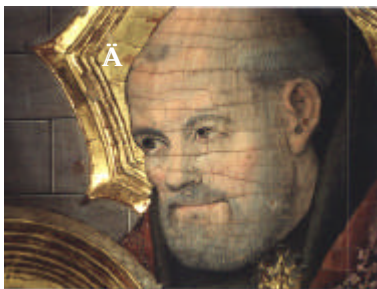


	color	x	y	Y	$l_D$	p.e.
<b>h95</b>	verd	0.3532	0.3489	7.86	581	0.2062
<b>h96</b>	verd	0.3557	0.3642	12.74	577	0.2501
<b>h97</b>	verd	0.3547	0.3516	8.13	581	0.2134



**h98 h99**  
**h100 h101**

	color	x	y	Y	$l_D$	p.e.
<b>h98</b>	vermell	0.4454	0.3371	15.42	601	0.4209
<b>h99</b>	vermell	0.4488	0.3353	15.96	603	0.4202
<b>h100</b>	vermell	0.4015	0.3362	10.96	598	0.2971
<b>h101</b>	vermell	0.3272	0.3247	8.46	587	0.0692

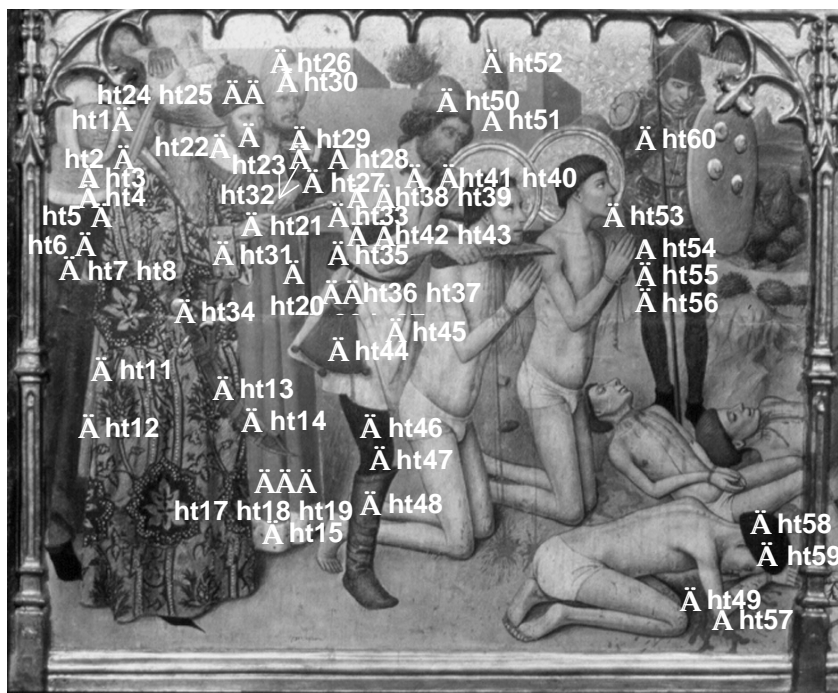


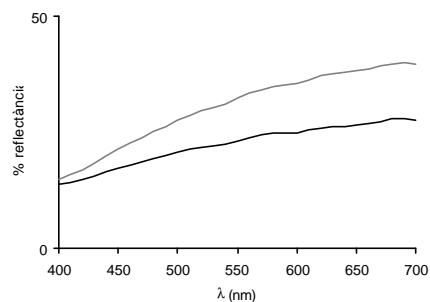
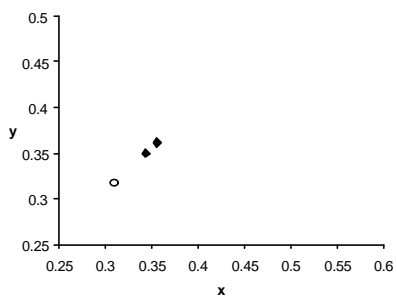
	color	x	y	Y	$l_D$	p.e.
<b>h102</b>	daurat	0.4081	0.3983	43.01	580	0.4842

### Retaule de Sant Abdó i sant Senén

#### Taula del Martiri desant Cosme i sant Damià

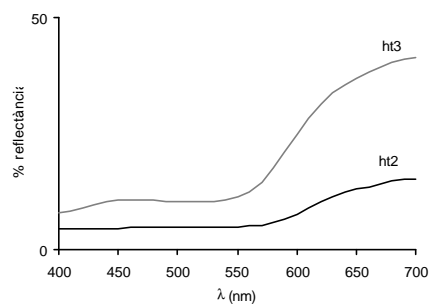
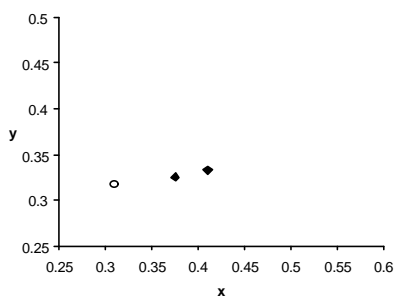
ht1 gris	ht32 lila
ht2 vermell	ht33 gris
ht3 rosa	ht34 vermell
ht4 blanc	ht35 negre
ht5 verd	ht36 groc
ht6 verd	ht37 groc
ht7 verd	ht38 groc
ht8 verd	ht39 groc
ht11 groc	ht40 verd
ht12 groc	ht41 verd
ht13 lila	ht42 verd
ht14 gris	ht43 blanc
ht15 blanc	ht44 verd
ht17 vermell	ht45 blanc
ht18 vermell	ht46 verd
ht19 vermell	ht47 verd
ht20 vermell	ht48 vermell
ht21 carnació	ht49 vermell
ht22 blanc	ht50 vermell
ht23 marró	ht51 gris
ht24 blau	ht52 verd
ht25 blau	ht53 verd
ht26 vermell	ht54 blau
ht27 verd	ht55 blau
marró	ht56 blau
ht28 verd	ht57 vermell
ht29 blau verd	ht58 marró
ht30 carnació	ht59 ocre
ht31 daurat	ht60 marró



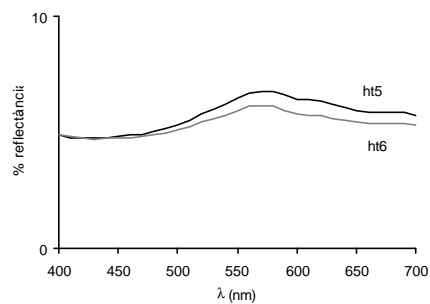
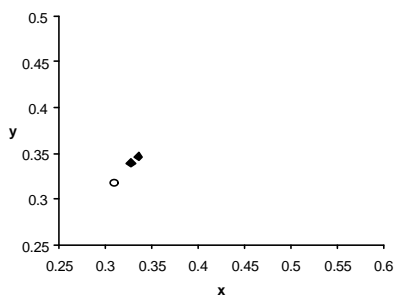


ht1  
ht2  
ht3  
ht4  
ht5  
ht6

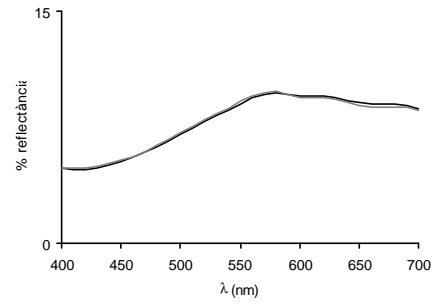
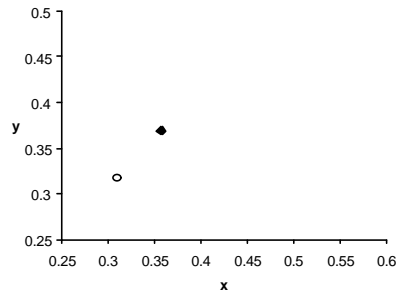
	color	x	y	Y	I <sub>D</sub>	p.e.
ht1	blanc gris	0.3433	0.3498	23.07	578	0.1756
ht4	blanc gris	0.3554	0.3616	31.98	578	0.2396



	color	x	y	Y	I <sub>D</sub>	p.e.
ht2	vermell	0.3749	0.3256	6	602	0.1989
ht3	rosa	0.4102	0.3329	15.68	601	0.3114



	color	x	y	Y	I <sub>D</sub>	p.e.
ht5	verd	0.3354	0.3463	6.16	575	0.1500
ht6	verd	0.3276	0.3393	5.69	574	0.1082



ht7

ht8

ht11

ht12

ht13

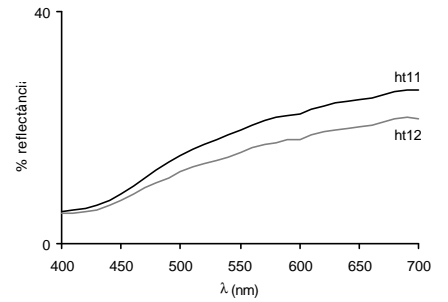
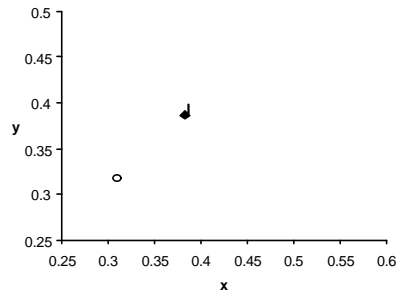
ht20

ht14

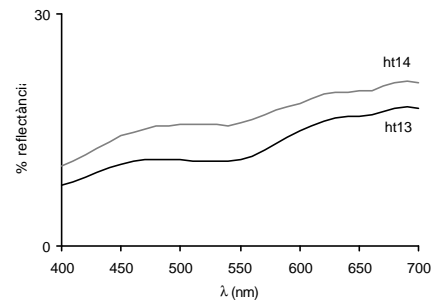
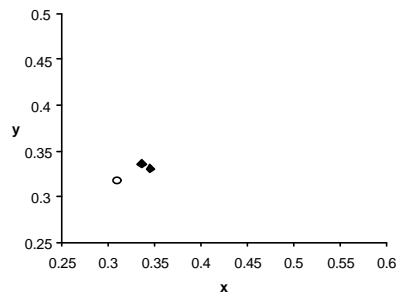
ht17 ht18 ht19

ht15

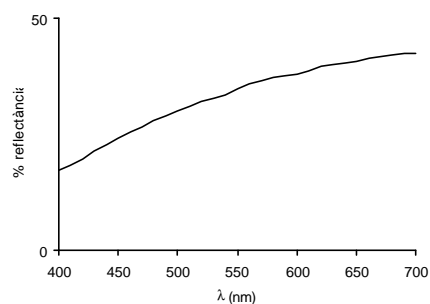
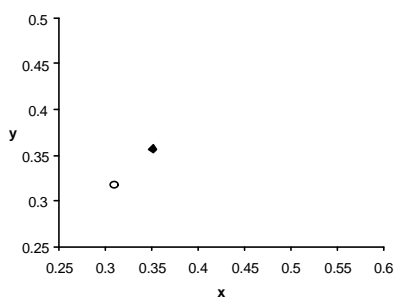
	color	x	y	Y	$l_D$	p.e.
ht7	verd	0.3578	0.3692	8.61	576	0.2718
ht8	verd	0.3563	0.3692	8.67	576	0.2632



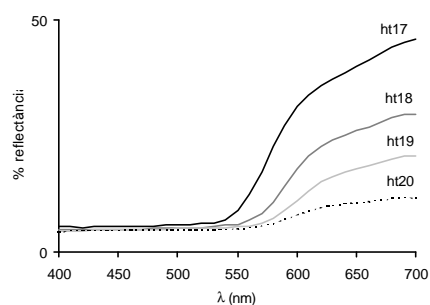
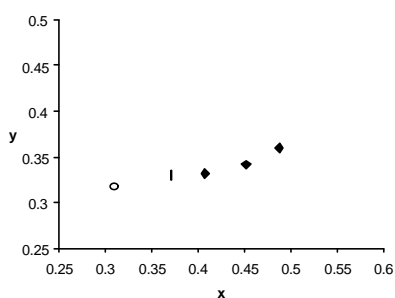
	color	x	y	Y	$l_D$	p.e.
ht11	groc	0.386	0.3931	19.21	578	0.4015
ht12	groc	0.3822	0.3868	15.5	578	0.3814



	color	x	y	Y	$l_D$	p.e.
ht13	lila	0.3452	0.3308	12.41	590	0.1324
ht14	gris	0.3359	0.3358	16.7	581	0.1235



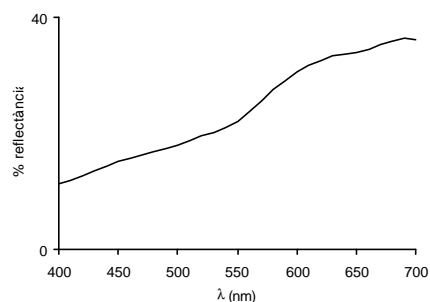
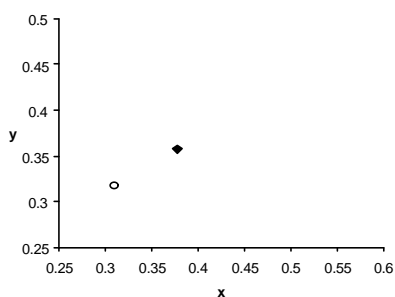
	color	x	y	Y	I <sub>D</sub>	p.e.
<b>ht15</b>	blanc	0.3507	0.3569	34.45	578	0.2148



	color	x	y	Y	I <sub>D</sub>	p.e.
<b>ht17</b>	vermell	0.4873	0.3601	15.47	596	0.5948
<b>ht18</b>	vermell	0.4516	0.3418	9.61	600	0.4465
<b>ht19</b>	vermell	0.4074	0.3316	7033	601	0.3027
<b>ht20</b>	vermell	0.3703	0.3301	5.96	597	0.1988

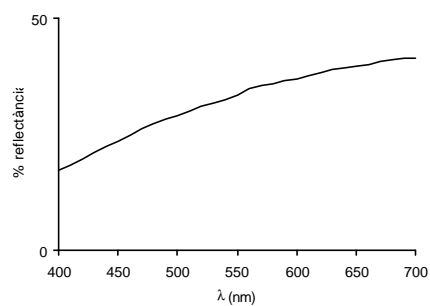
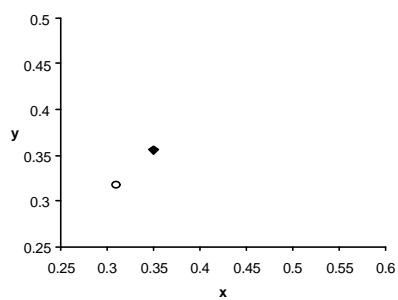


ht26 ht30

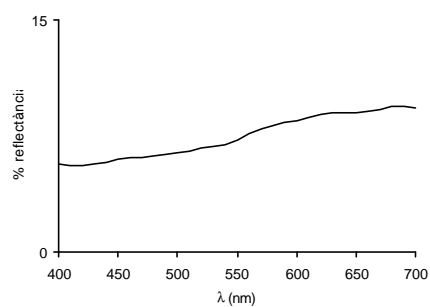
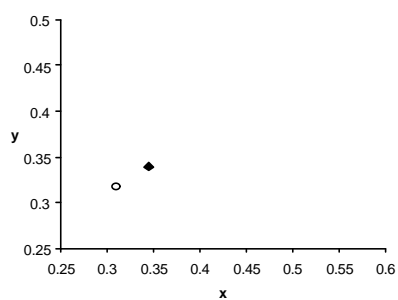


ht24 ht25  
ht29  
ht22 ht23 ht32 ht28  
ht27  
ht21

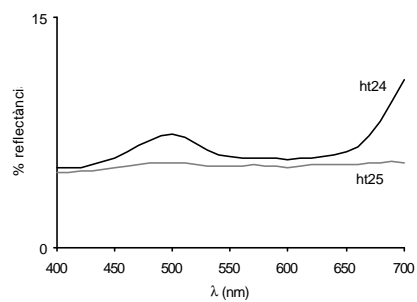
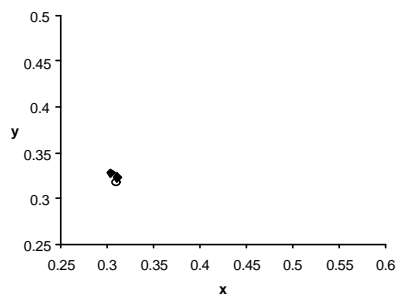
	color	x	y	Y	I <sub>D</sub>	p.e.
<b>ht21</b>	carnació	0.3776	0.3576	23.69	584	0.2956



	color	x	y	Y	$l_D$	p.e.
<b>ht22</b>	blanc	0.3498	0.3556	33.35	578	0.2100

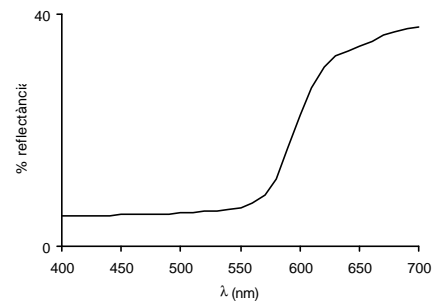
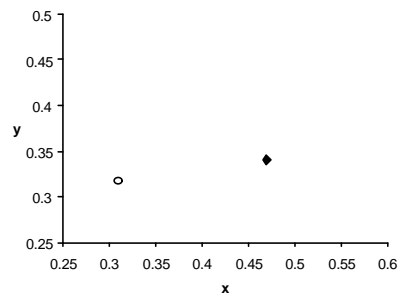


	color	x	y	Y	$l_D$	p.e.
<b>ht23</b>	marró	0.3448	0.3394	7.47	583	0.1563

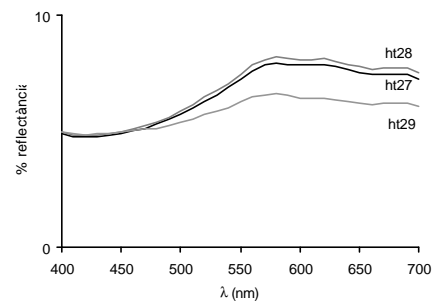
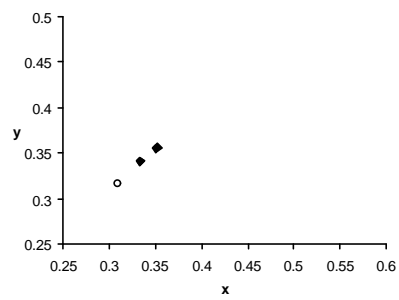


	color	x	y	Y	$l_D$	p.e.
<b>ht24</b>	blau	0.3037	0.3277	6.21	514	0.0231
<b>ht25</b>	blau	0.3108	0.323	5.36	556	0.0203

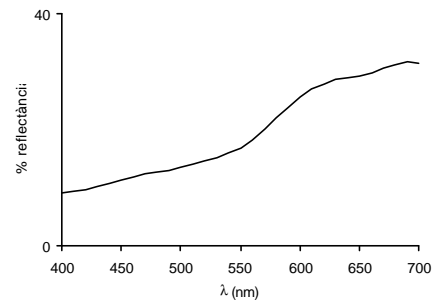
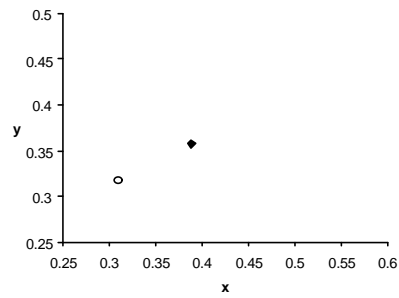




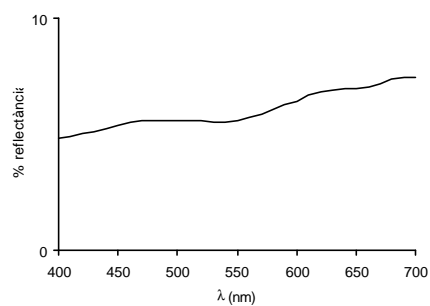
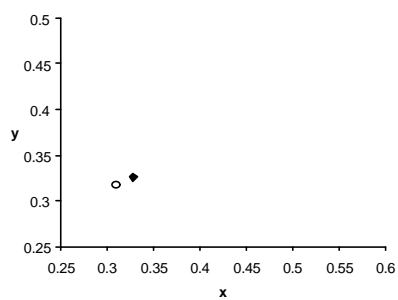
	color	x	y	Y	$I_D$	p.e.
<b>ht26</b>	vermell	0.4695	0.3408	11.4	601	0.4959



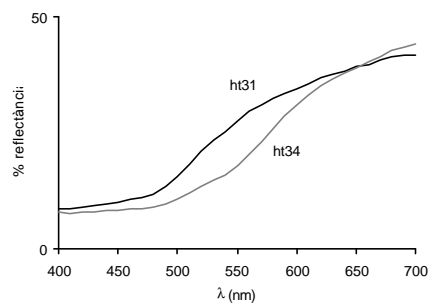
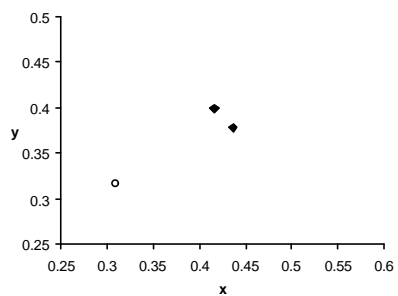
	color	x	y	Y	$I_D$	p.e.
<b>ht27</b>	verd	0.3511	0.3548	7.01	579	0.2095
<b>ht28</b>	verd	0.3522	0.3561	7.22	578	0.2227
<b>ht29</b>	verd	0.3335	0.3407	6.08	577	0.1284



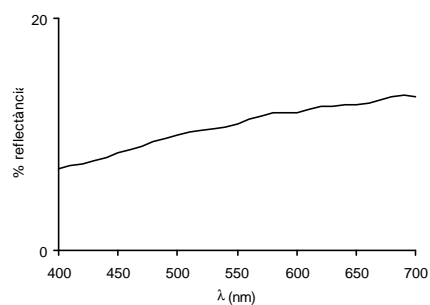
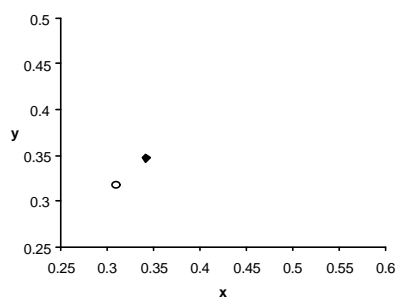
	color	x	y	Y	$I_D$	p.e.
<b>ht30</b>	carnació	0.3884	0.3573	18.76	587	0.3169



	color	x	y	Y	$l_D$	p.e.
<b>ht32</b>	lila	0.3281	0.3259	5.89	586	0.0747

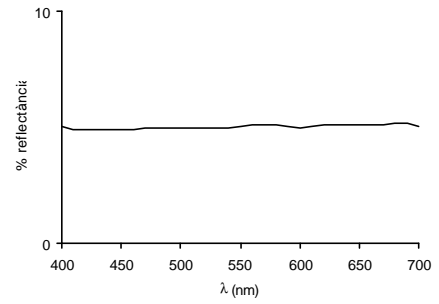
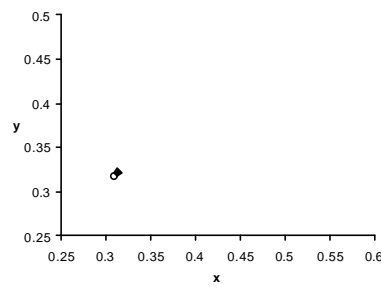


	color	x	y	Y	$l_D$	p.e.
<b>ht31</b>	daurat	0.4163	0.3988	26.54	581	0.5082
<b>ht34</b>	vermell bol	0.4366	0.3778	20.34	588	0.4997

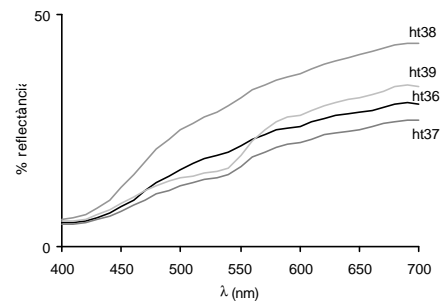
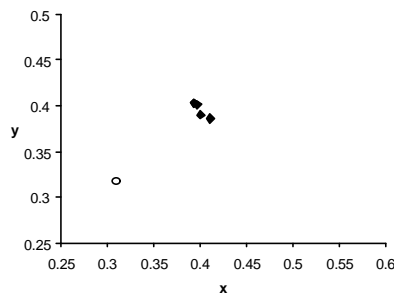


	color	x	y	Y	$l_D$	p.e.
<b>ht33</b>	gris	0.3414	0.3472	11.01	578	0.1656

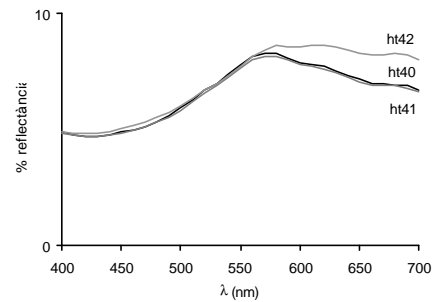
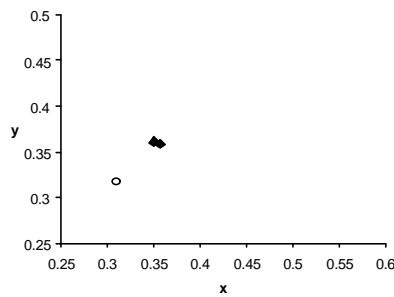
ht41 ht40  
 ht38 ht39  
 ht33 ht42 ht43  
 ht35  
 ht36  
 ht37  
 ht44 ht45



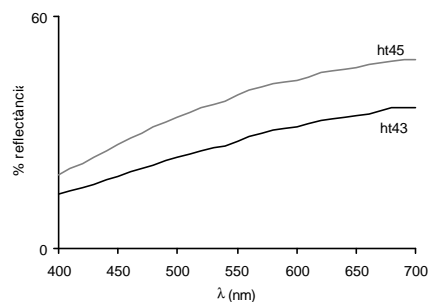
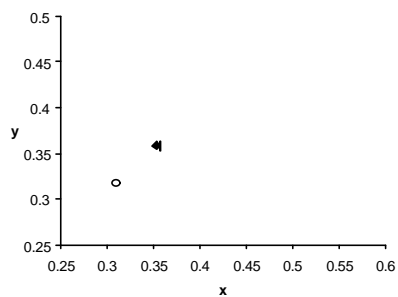
	color	x	y	Y	$I_D$	p.e.
<b>ht35</b>	negre	0.313	0.3214	5.04	570	0.0216



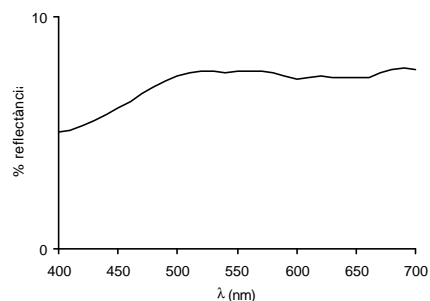
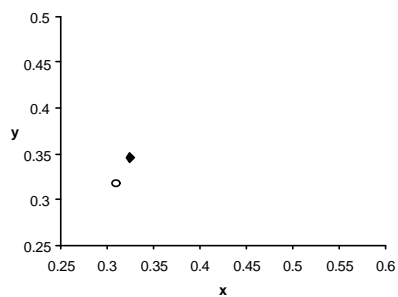
	color	x	y	Y	$I_D$	p.e.
<b>ht36</b>	groc	0.3971	0.4015	21.62	578	0.4602
<b>ht37</b>	groc	0.4005	0.3903	17.83	580	0.4467
<b>ht38</b>	groc	0.3933	0.4027	31.5	577	0.4564
<b>ht39</b>	groc	0.4105	0.3861	21.2	583	0.4523



	color	x	y	Y	$I_D$	p.e.
<b>ht40</b>	verd	0.3502	0.3617	7.27	576	0.2285
<b>ht41</b>	verd	0.3498	0.3605	7.17	576	0.2262
<b>ht42</b>	verd	0.3565	0.3587	7.52	603	1.0495



	color	x	y	Y	$l_D$	p.e.
<b>ht43</b>	blanc	0.3567	0.3582	27.85	579	0.2381
<b>ht45</b>	blanc	0.3527	0.3585	39.28	578	0.2253



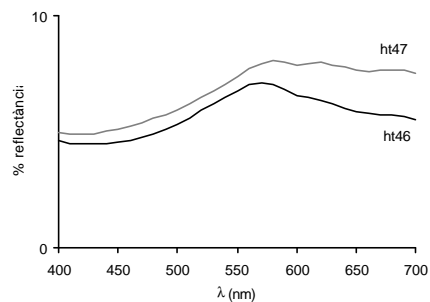
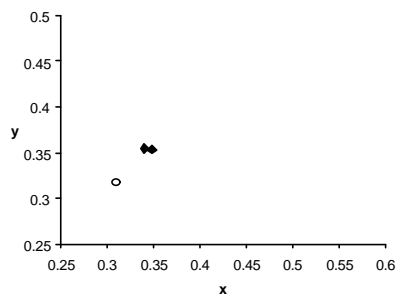
	color	x	y	Y	$l_D$	p.e.
<b>ht44</b>	verd	0.3244	0.3457	7.48	568	0.1193



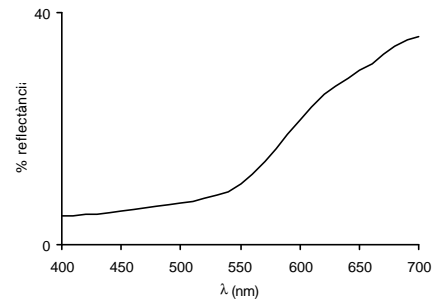
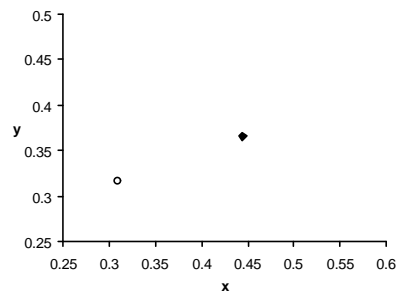
ht46

ht47

ht48



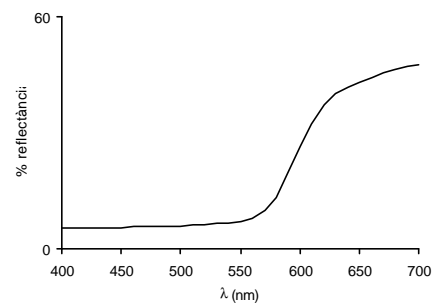
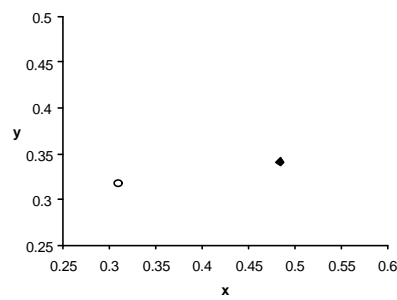
	color	x	y	Y	$l_D$	p.e.
<b>ht46</b>	verd	0.3399	0.3549	6.31	574	0.1842
<b>ht47</b>	verd	0.348	0.3532	7.17	578	0.2005



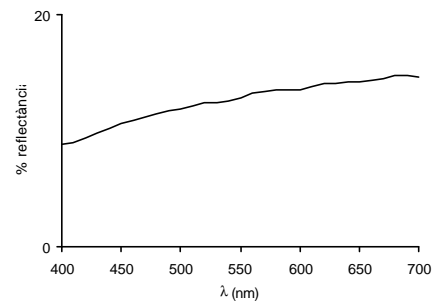
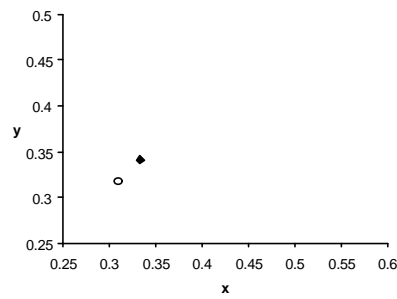
	color	x	y	Y	I <sub>D</sub>	p.e.
<b>ht48</b>	vermell	0.4446	0.3658	13.29	591	0.1966



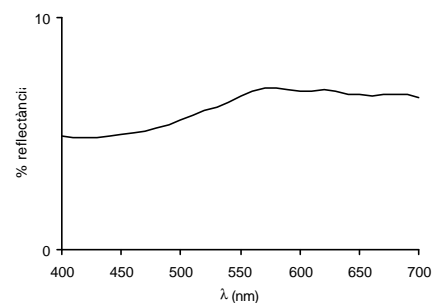
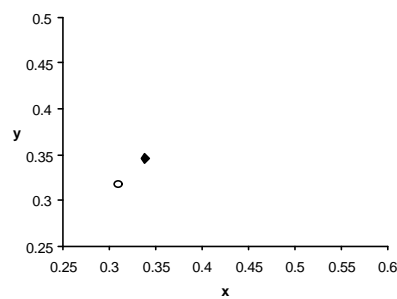
ht50 ht52  
ht51



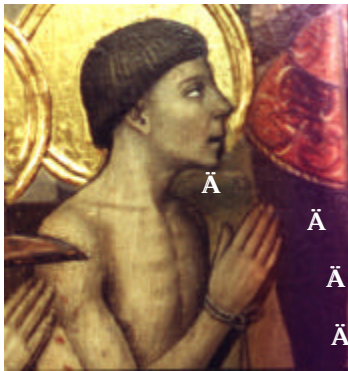
	color	x	y	Y	I <sub>D</sub>	p.e.
<b>ht50</b>	vermell	0.4836	0.3413	13.00	602	0.5325



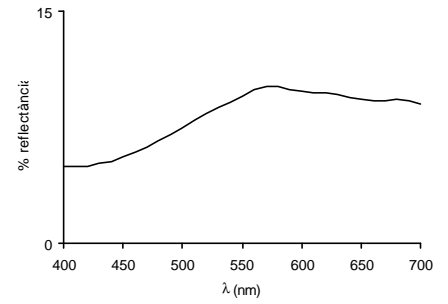
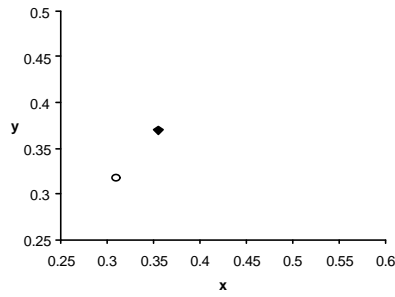
	color	x	y	Y	I <sub>D</sub>	p.e.
<b>ht51</b>	gris	0.3333	0.3412	12.88	577	0.1273



	color	x	y	Y	I <sub>D</sub>	p.e.
<b>ht52</b>	verd	0.3384	0.3461	6.41	577	0.1552

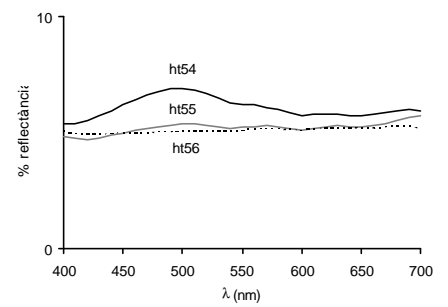
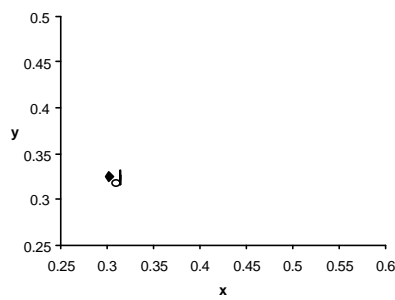


ht53



	color	x	y	Y	$l_D$	p.e.
ht54	verd	0.3552	0.3696	9.02	577	0.2474

ht55  
ht56



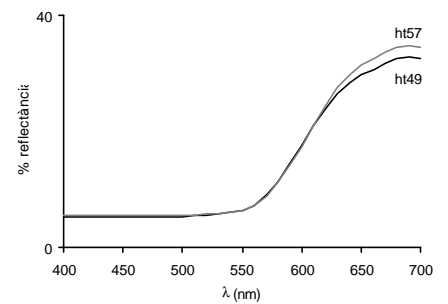
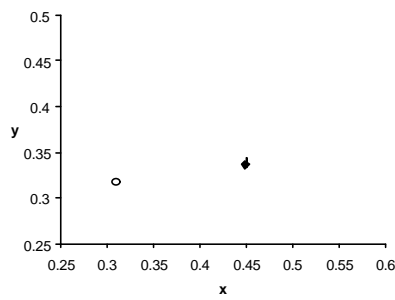
	color	x	y	Y	$l_D$	p.e.
ht54	blau	0.3023	0.3246	6.26	504	0.0255
ht55	blau	0.3133	0.3265	5.27	564	0.0350
ht56	blau	0.3135	0.3215	5.12	572	0.0230



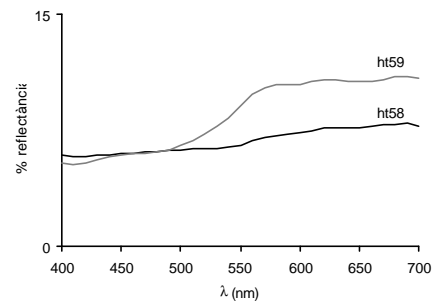
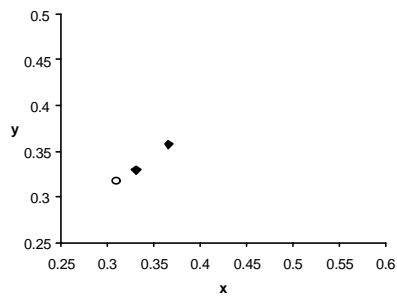
ht58  
ht59

ht49

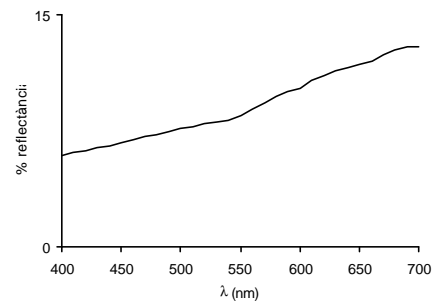
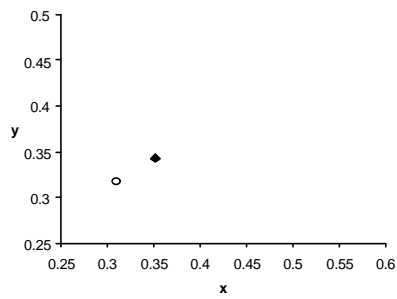
ht57



	color	x	y	Y	$l_D$	p.e.
ht49	vermell	0.45	0.3388	10.06	601	0.4353
ht57	vermell	0.4487	0.3364	10.18	602	0.4254



	color	x	y	Y	$I_D$	p.e.
<b>ht58</b>	marró	0.3305	0.3294	6.76	584	0.0893
<b>ht59</b>	marró	0.366	0.3576	8.85	582	0.2594



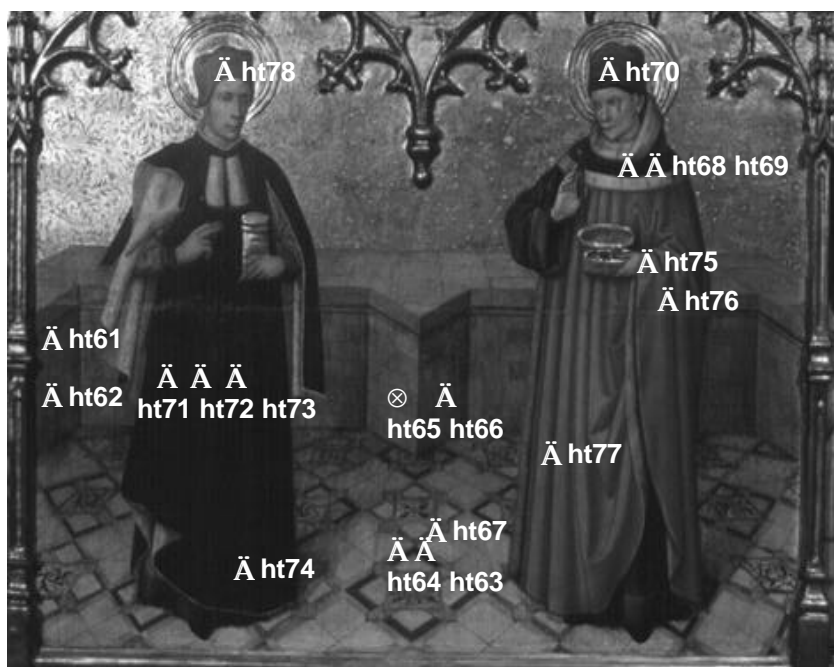
**ht60**

	color	x	y	Y	$I_D$	p.e.
<b>ht60</b>	marró	0.3515	0.3431	8.9	584	0.1813

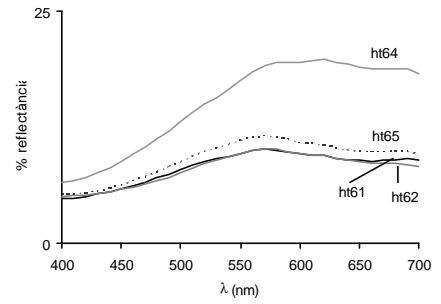
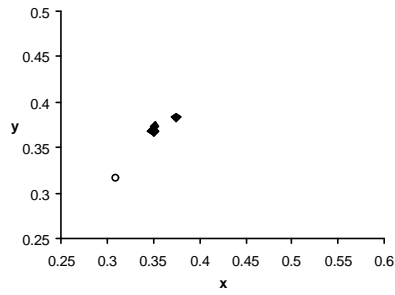
**Retaule de Sant Abdó i sant  
Senén**

**Taula dels sants metges Cosme  
i Damià**

ht61 verd  
ht62 verd  
ht63 verd  
ht64 verd  
ht65 verd  
ht66 verd  
ht67 groc  
ht68 blau  
ht69 blau  
ht70 lila  
ht71 blau  
ht72 blau  
ht73 blau  
ht74 blau  
ht75 vermell  
ht76 vermell  
ht77 vermell  
ht78 vermell







ht61

color

x

y

Y

$I_D$

p.e.

ht62

ht65 ht66

ht61

verd

0.348

0.3685

9.17

573

0.2447

ht62

verd

0.351

0.3679

9.07

574

0.2528

ht65

verd

0.3744

0.3829

16.83

577

0.3527

ht66

verd

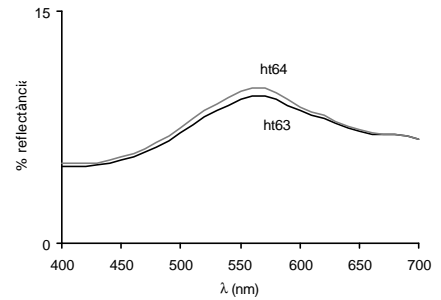
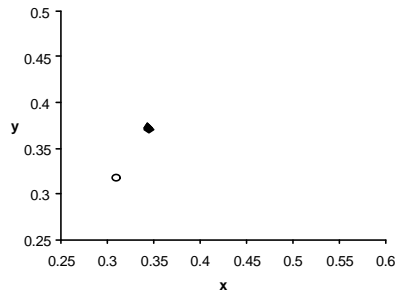
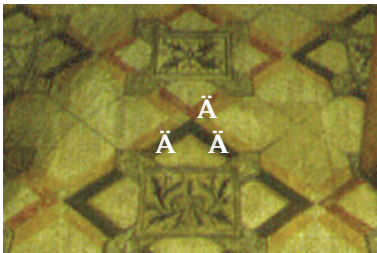
0.3513

0.3737

10.36

573

0.2660



ht67

ht63 ht64

color

x

y

Y

$I_D$

p.e.

ht63

verd

0.3444

0.3709

8.41

571

0.2433

ht64

verd

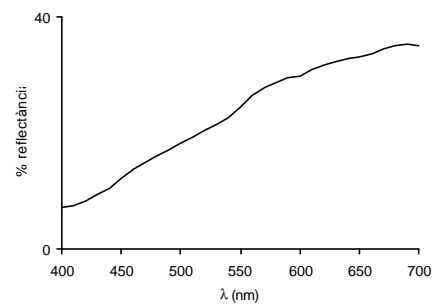
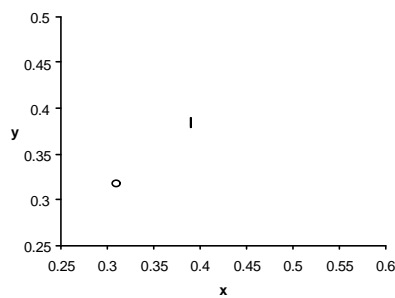
0.3433

0.3727

8.8

571

0.2355



ht67

color

x

y

Y

$I_D$

p.e.

groc

0.3894

0.3841

24.51

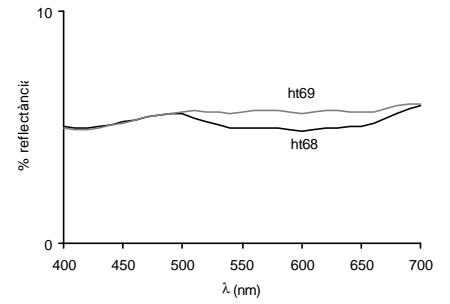
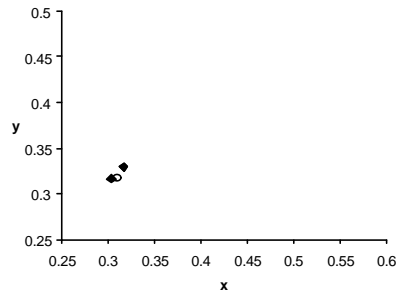
580

0.3918

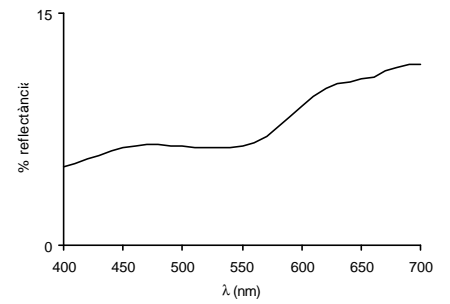
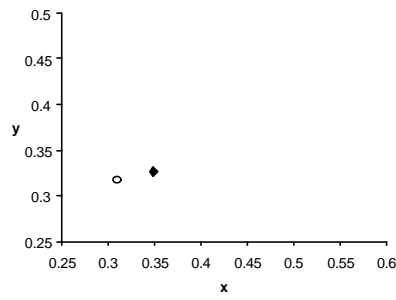


ht70

ht75  
ht76



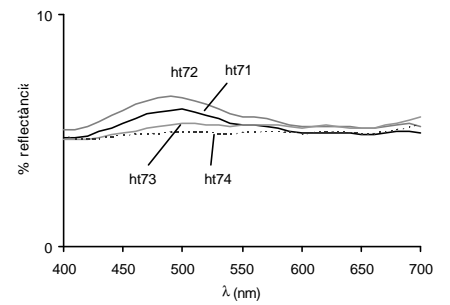
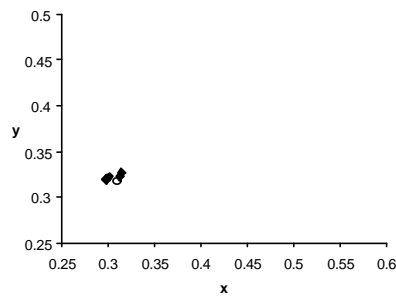
	color	x	y	Y	$I_D$	p.e.
ht68	blau	0.3035	0.3166	5.1	492	0.0241
ht69	blau	0.3165	0.3295	5.65	568	0.0534



	color	x	y	Y	$I_D$	p.e.
ht70	lila	0.3488	0.3265	7.26	595	0.1322



ht71 ht72 ht73



	color	x	y	Y	$I_D$	p.e.
ht71	blau	0.3008	0.3226	5.33	499	0.0310
ht72	blau	0.2974	0.3198	5.71	494	0.0449
ht73	blau	0.3139	0.3272	5.22	565	0.0385
ht74	blau	0.3125	0.3227	4.93	565	0.0243

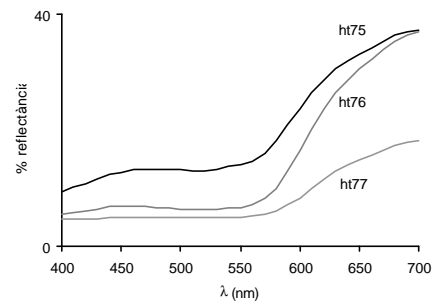
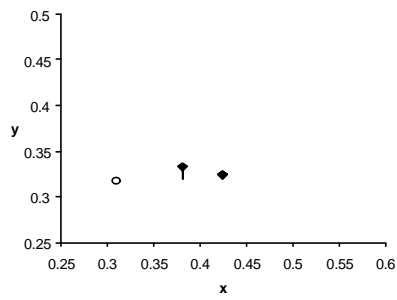


ht74



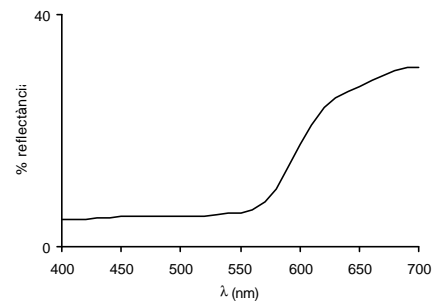
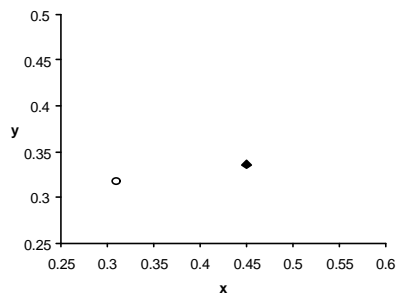
ht75

ht76



ht77

	color	x	y	Y	$I_D$	p.e.
ht75	vermell	0.3807	0.3331	17.03	597	0.2331
ht76	vermell	0.4238	0.3243	10.19	608	0.3257
ht77	vermell	0.3808	0.3248	6.39	604	0.2116



	color	x	y	Y	$I_D$	p.e.
ht78	vermell	0.4499	0.3362	9.55	602	0.4291

**Retaule de Sant Abdó i sant  
Senén**

**Taula de l'episodi del miracle**

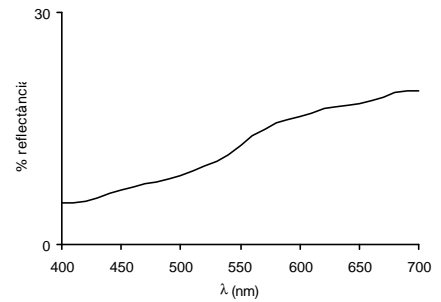
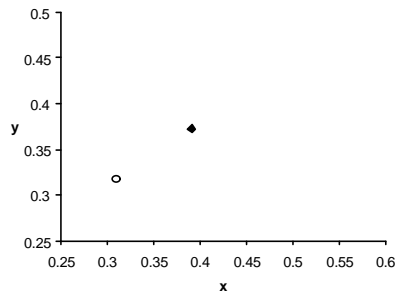
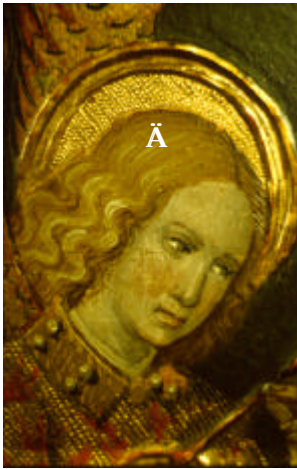
ht79 ocre  
ht80 ocre  
ht81 ocre  
ht82 groc  
ht83 verd  
ht84 verd  
ht85 verd  
ht86 ocre  
ht87 marró  
ht88 verd



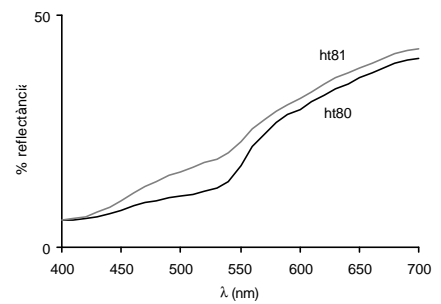
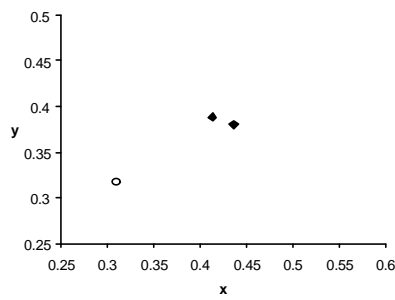
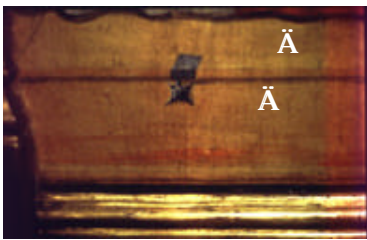
la imatge de la taula no és completa respecte la part inferior

⊗ ht81

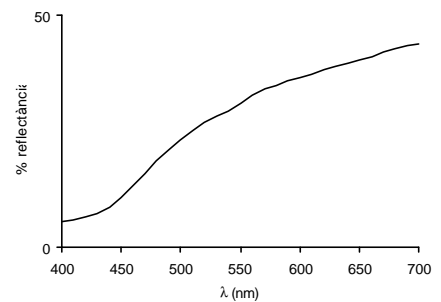
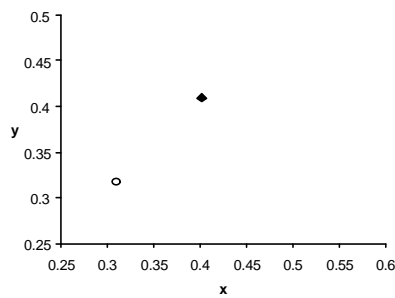
⊗ ht80



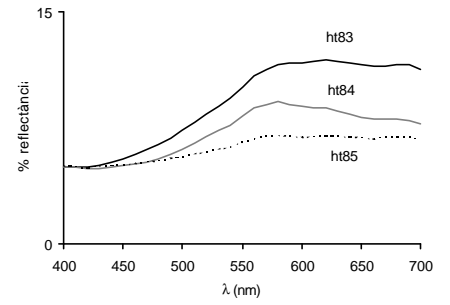
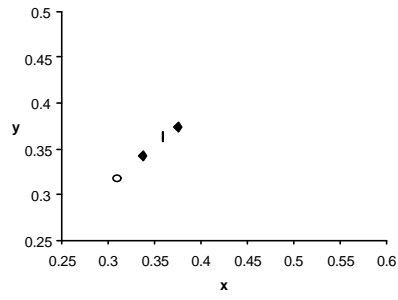
ht79	color	x	y	Y	I <sub>D</sub>	p.e.
	ocre	0.3905	0.3726	12.99	582	0.3731



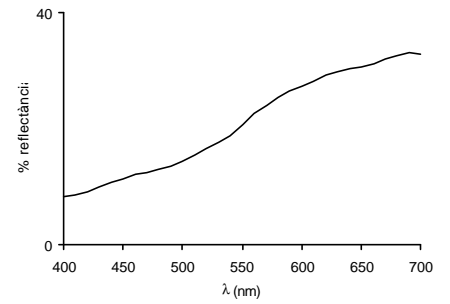
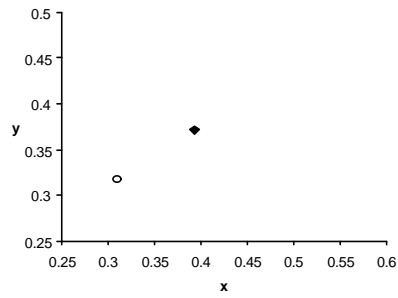
ht81	color	x	y	Y	I <sub>D</sub>	p.e.
ht80	ocre	0.4358	0.3802	19.95	587	0.5087
ht81	ocre	0.4132	0.3885	24.05	582	0.4784



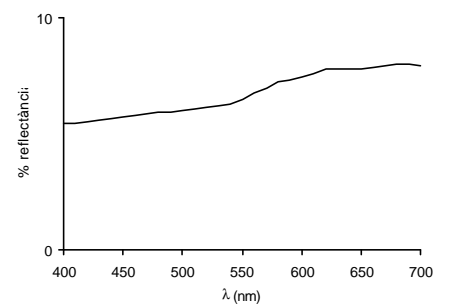
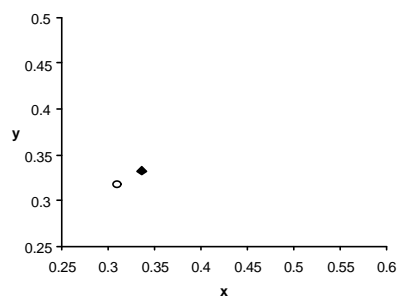
ht82	color	x	y	Y	I <sub>D</sub>	p.e.
ht83	groc	0.4012	0.4096	30.32	577	0.4997
ht84						
ht85						



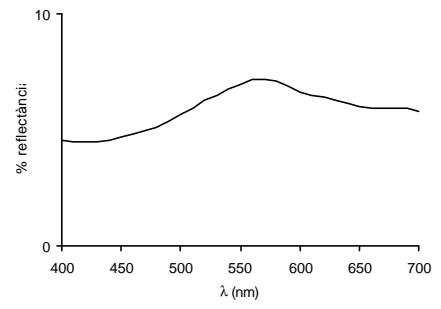
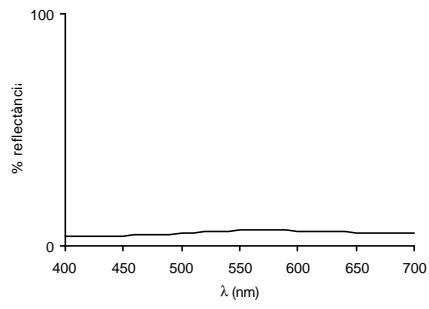
	color	x	y	Y	$l_D$	p.e.
<b>ht83</b>	verd	0.3749	0.3742	9.85	579	0.3310
<b>ht84</b>	verd	0.3586	0.3633	7.86	578	0.2565
<b>ht85</b>	verd	0.3373	0.3424	6.44	578	0.1439



	color	x	y	Y	$l_D$	p.e.
<b>ht86</b>	ocre	0.3926	0.3717	21.12	583	0.3717



	color	x	y	Y	$l_D$	p.e.
<b>ht87</b>	marró	0.3357	0.3326	6.7	584	0.1121

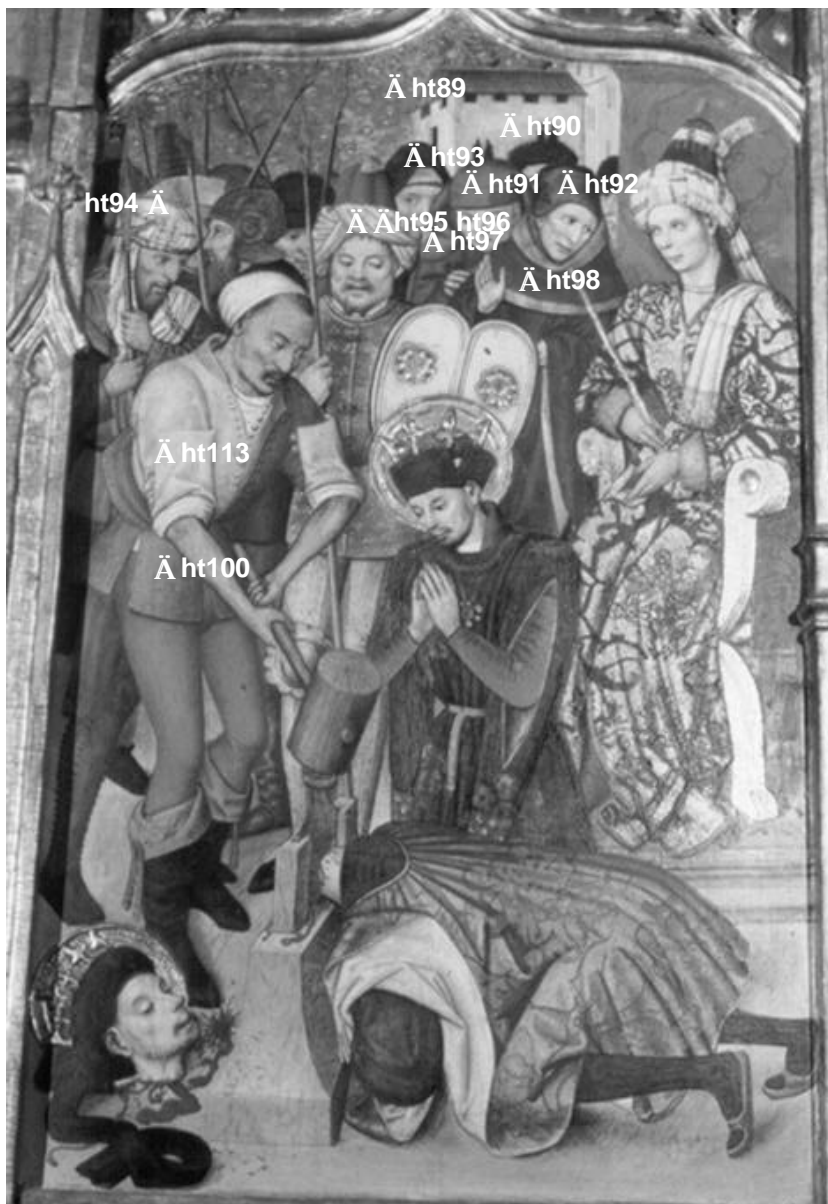


	color	x	y	Y	$I_D$	p.e.
ht88	verd	0.3378	0.3568	6.49	572	0.1872

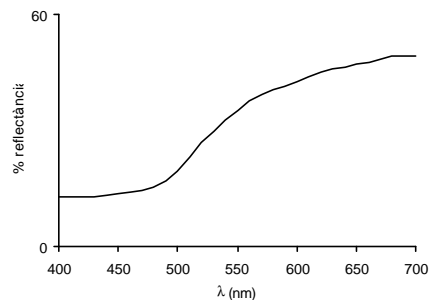
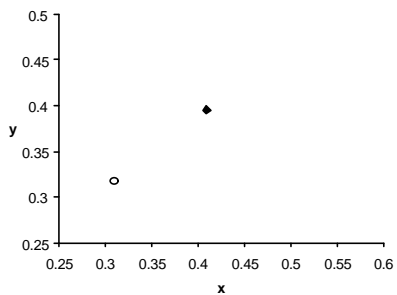
**Retaule de Sant Abdó i sant  
Senén**

**Taula de la decapitació dels  
dos martirs, sant Abdó i sant  
Senén**

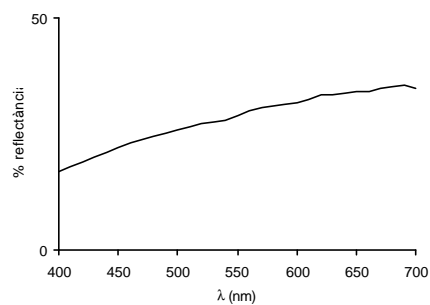
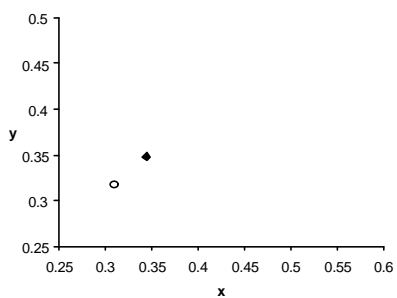
ht89 daurat  
ht90 blanc  
ht91 vermell  
ht92 lila  
ht93 verd  
ht94 blanc  
ht95 groc  
ht96 ocre  
ht97 blau gris  
ht98 verd  
ht100 blau  
ht113 groc



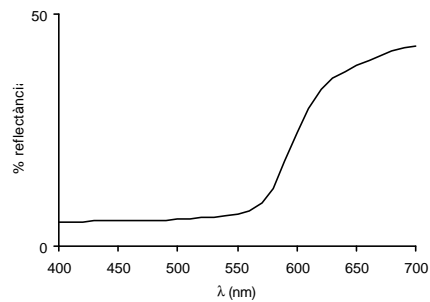
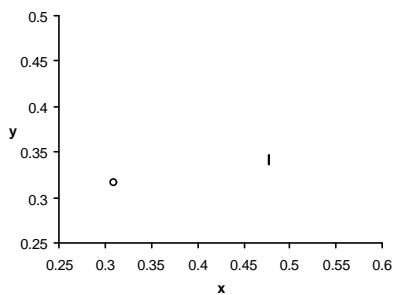




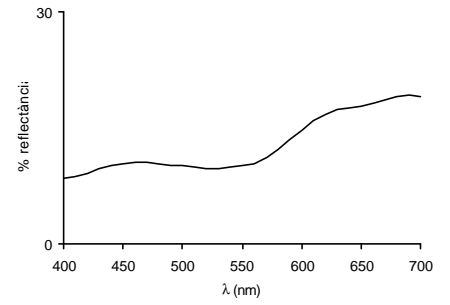
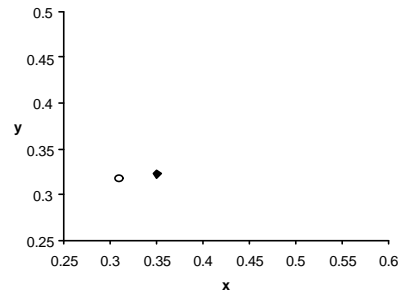
	color	x	y	Y	I <sub>D</sub>	p.e.
<b>ht89</b>	daurat	0.4093	0.3954	33.41	581	0.4747



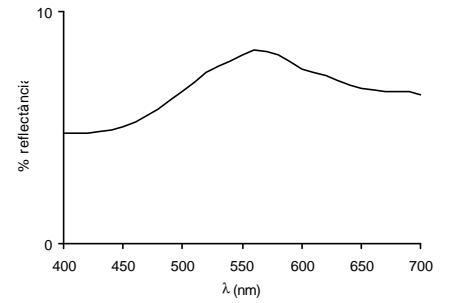
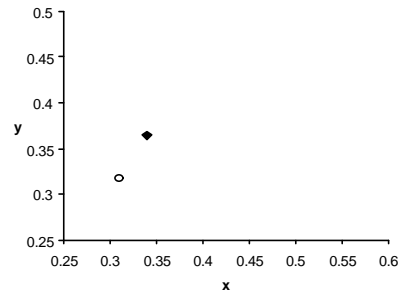
	color	x	y	Y	I <sub>D</sub>	p.e.
<b>ht90</b>	blanc	0.3438	0.3479	29.06	579	0.1722



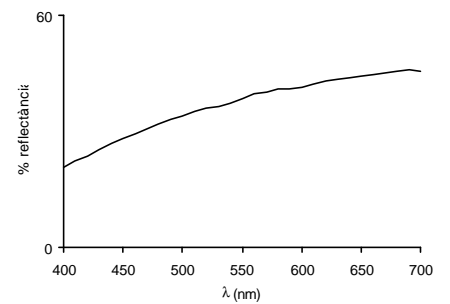
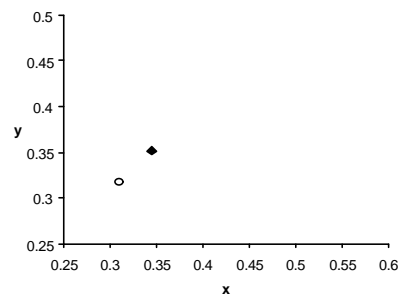
	color	x	y	Y	I <sub>D</sub>	p.e.
<b>ht91</b>	vermell	0.4769	0.3413	12.17	602	0.5120



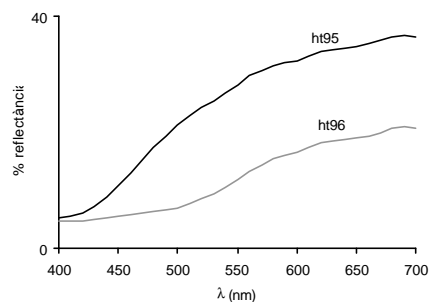
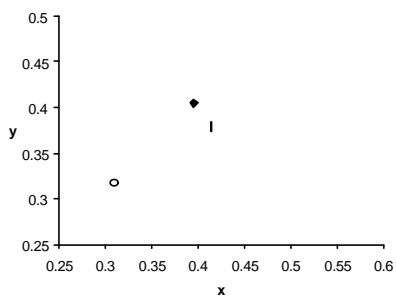
	color	x	y	Y	$l_D$	p.e.
<b>ht92</b>	lila	0.3504	0.3223	11.61	602	0.1237



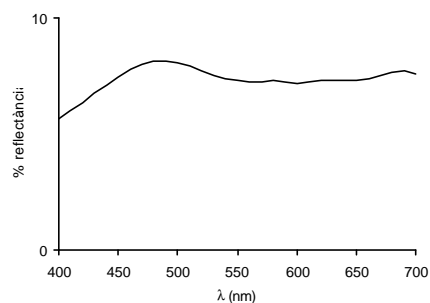
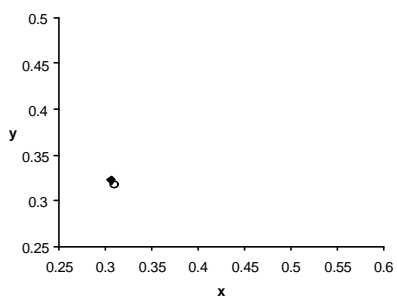
	color	x	y	Y	$l_D$	p.e.
<b>ht93</b>	verd	0.3395	0.3645	7.48	571	0.2086



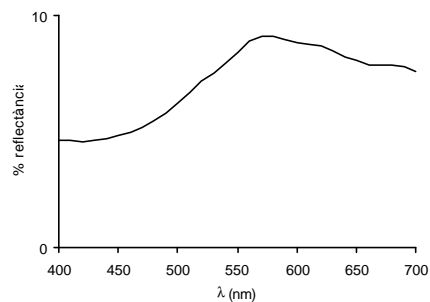
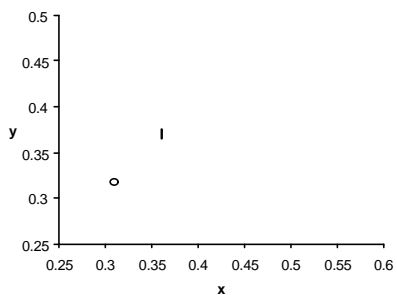
	color	x	y	Y	$l_D$	p.e.
<b>ht94</b>	blanc	0.3446	0.3517	38.16	577	0.1892



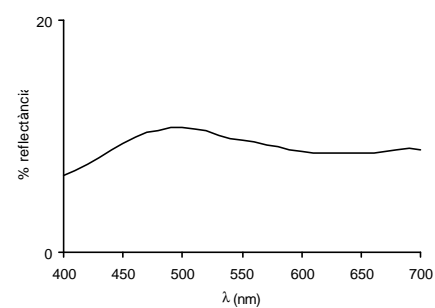
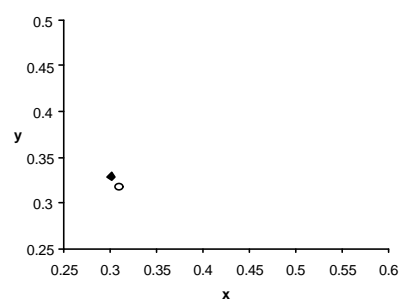
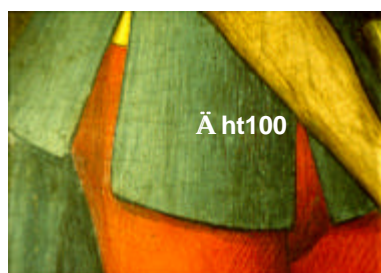
	color	x	y	Y	$I_D$	p.e.
<b>ht95</b>	groc	0.3949	0.4049	27.33	577	0.4651
<b>ht96</b>	ocre	0.4139	0.3794	12.18	585	0.4423



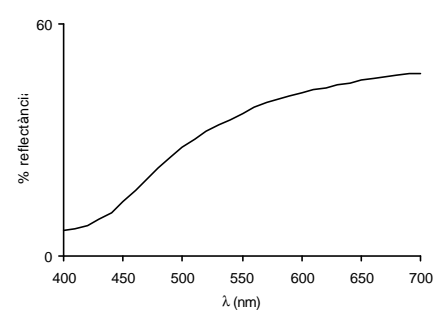
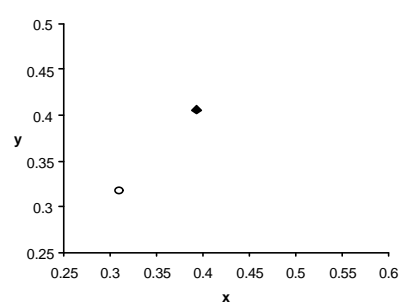
	color	x	y	Y	$I_D$	p.e.
<b>ht97</b>	blau gris	0.3063	0.3226	7.47	513	0.0134



	color	x	y	Y	$I_D$	p.e.
<b>ht98</b>	verd	0.3599	0.3703	7.91	576	0.2837



	color	x	y	Y	$l_D$	p.e.
<b>ht100</b>	blau	0.3009	0.3288	9.62	500	0.0305



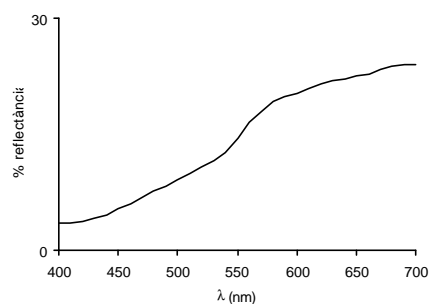
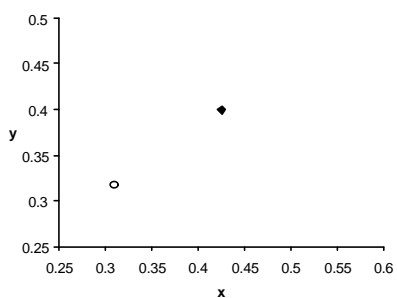
	color	x	y	Y	$l_D$	p.e.
<b>ht113</b>	groc	0.3932	0.4061	35.71	566	0.7860

**Retaule de Sant Abdó i sant  
Senén**

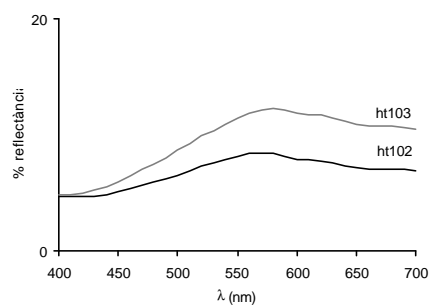
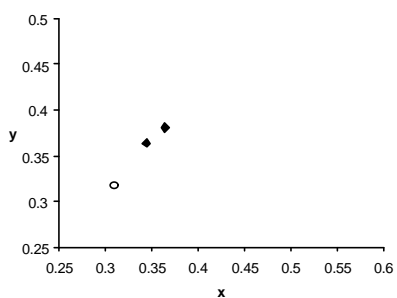
**Taula del Calvari**

ht101 ocre  
ht102 verd  
ht103 verd  
ht104 verd  
ht105 vermell  
ht106 rosa  
ht107 vermell  
ht108 vermell  
ht109 marró  
ht110 blau  
ht111 blau  
ht112 carnació  
ht120 blau  
ht121 blau  
ht122 vermell  
ht123 verd  
ht124 rosa  
ht125 vermell  
ht126 groc  
ht127 groc

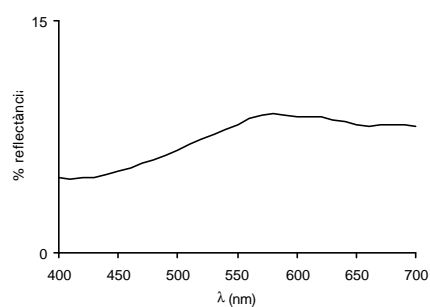
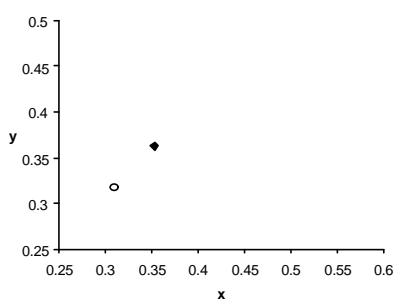
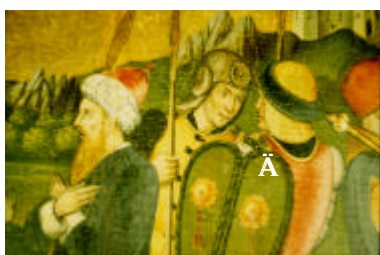




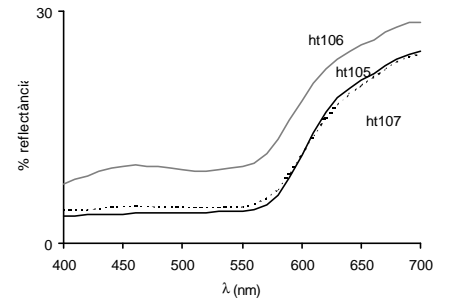
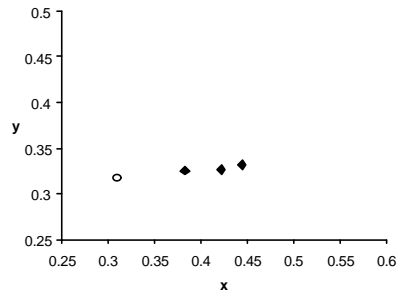
color	x	y	Y	I <sub>D</sub>	p.e.
<b>ht101</b> ocre	0.4249	0.3993	14.89	582	0.5327



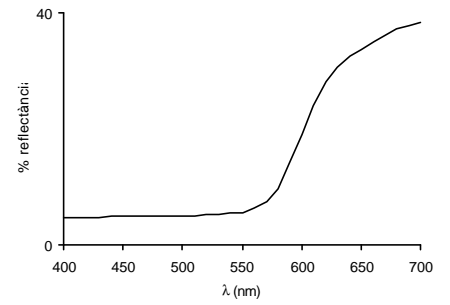
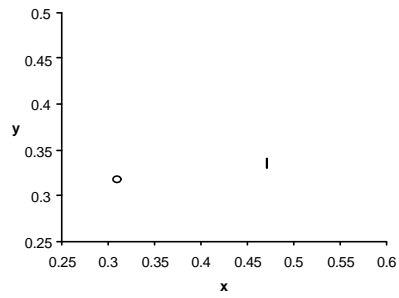
color	x	y	Y	I <sub>D</sub>	p.e.
<b>ht102</b> verd	0.3442	0.3638	7.61	573	0.2202
<b>ht103</b> verd	0.3639	0.3805	10.73	575	0.3189



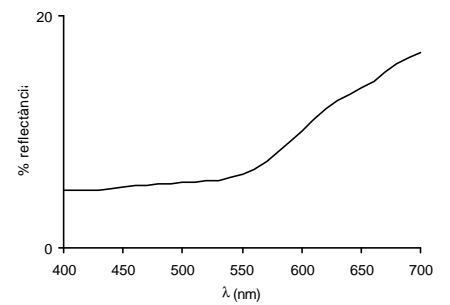
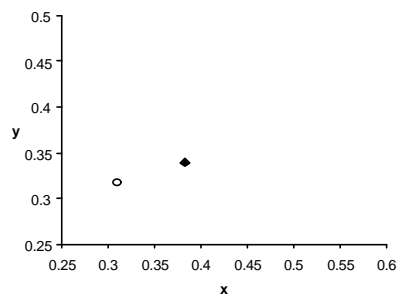
color	x	y	Y	I <sub>D</sub>	p.e.
<b>ht104</b> verd	0.3526	0.3627	7.99	576	0.2422



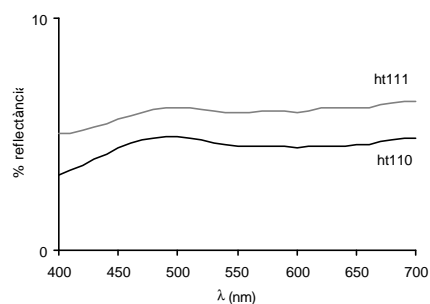
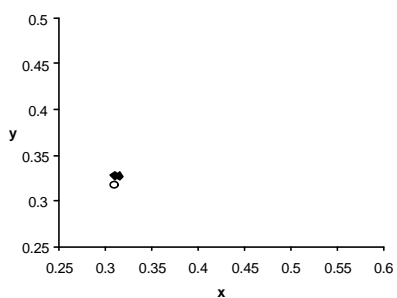
	color	x	y	Y	$I_D$	p.e.
<b>ht105</b>	vermell	0.4443	0.3317	6.64	604	0.4016
<b>ht106</b>	rosa	0.3824	0.3254	12.62	603	0.2191
<b>ht107</b>	vermell	0.4217	0.3265	7.08	606	0.3264



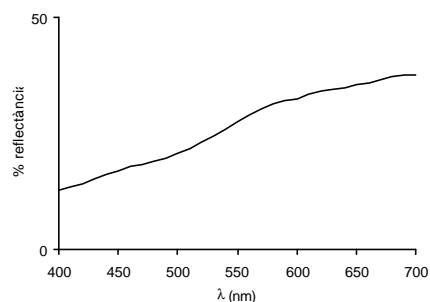
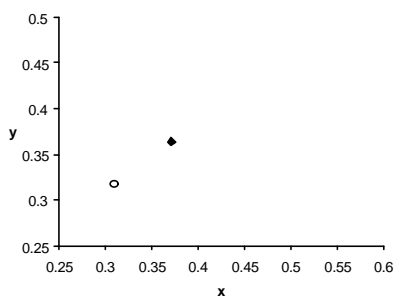
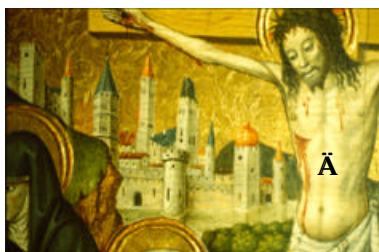
	color	x	y	Y	$I_D$	p.e.
<b>ht108</b>	vermell	0.4705	0.3355	9.98	604	0.4800



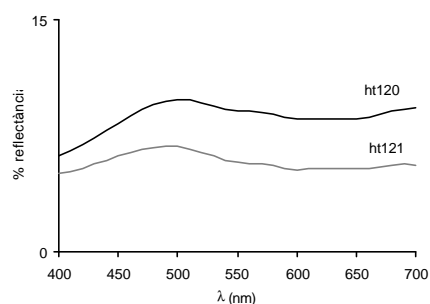
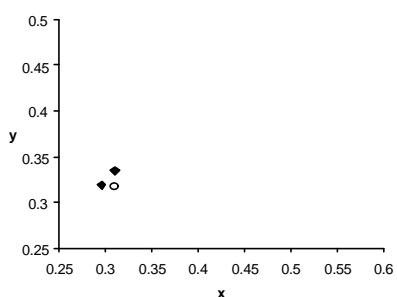
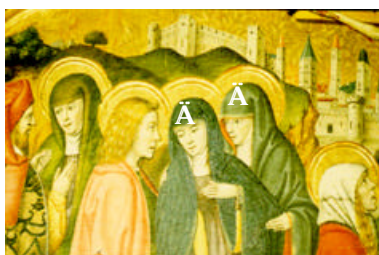
	color	x	y	Y	$I_D$	p.e.
<b>ht109</b>	marró	0.3823	0.3394	7.45	593	0.2559



	color	x	y	Y	$l_D$	p.e.
ht110	blau	0.3099	0.3277	4.6	550	0.0235
ht111	blau	0.3148	0.3275	6.02	567	0.0417

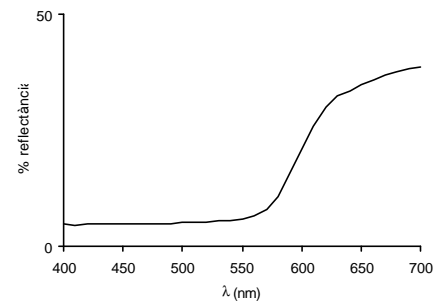
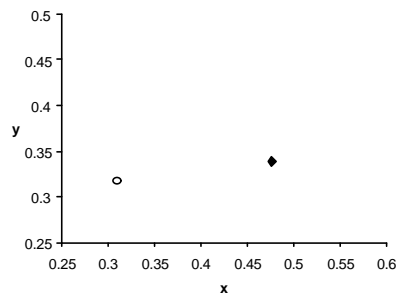
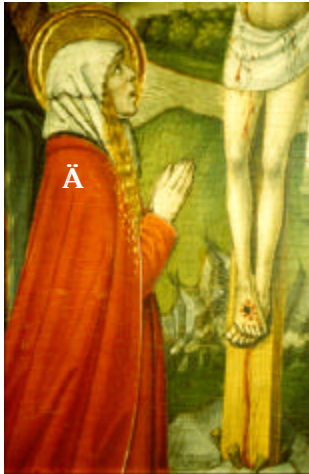


	color	x	y	Y	$l_D$	p.e.
ht112	carnació	0.3711	0.3639	27.28	581	0.2919



	color	x	y	Y	$l_D$	p.e.
ht120	blau	0.3102	0.3348	9.13	551	0.0746
ht121	blau	0.2955	0.3188	5.94	493	0.0525



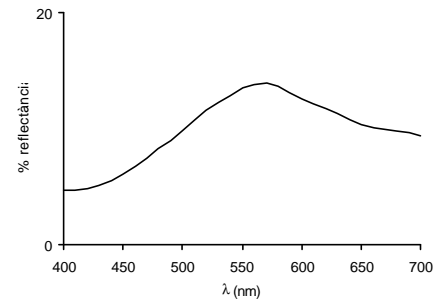
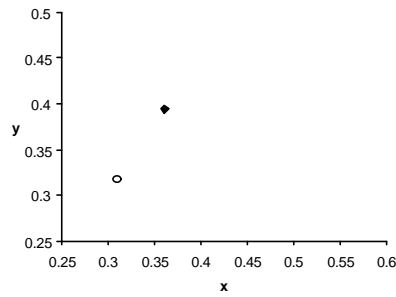


	color	x	y	Y	$l_D$	p.e.
<b>ht122</b>	vermell	0.4763	0.3389	10.62	603	0.5035

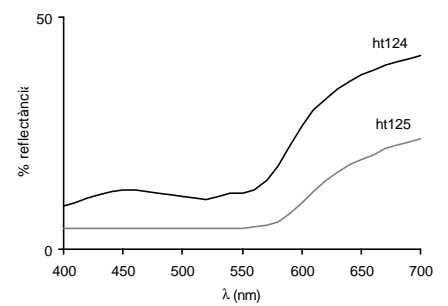
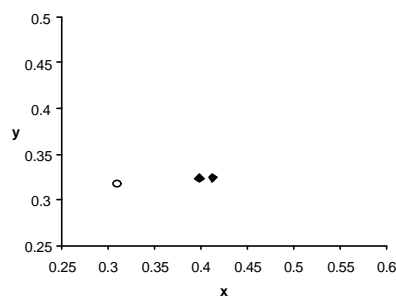


ht124

ht123 ht125 ht126  
ht127



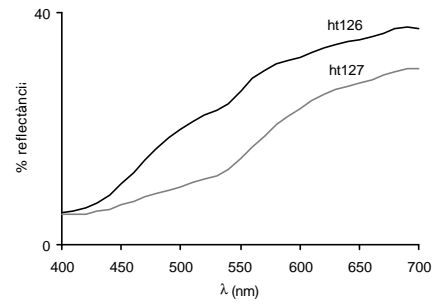
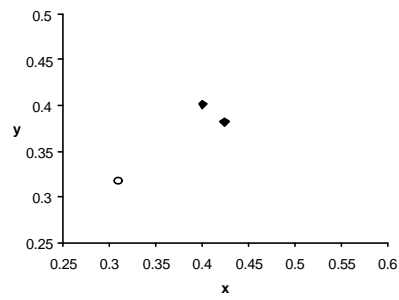
	color	x	y	Y	$l_D$	p.e.
<b>ht123</b>	verd	0.3606	0.3941	12.04	572	0.3414



	color	x	y	Y	$l_D$	p.e.
<b>ht124</b>	rosa	0.3978	0.3236	16.63	607	0.2538
<b>ht125</b>	vermell	0.4125	0.324	6.6	607	0.2963

10. Estudi del color en base a les dades espectrals i de la caracterització de materials

---



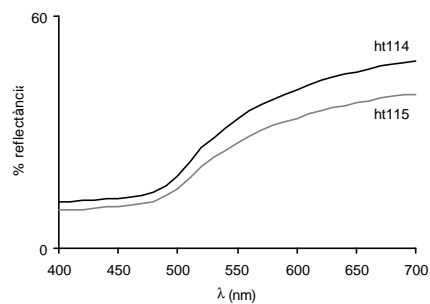
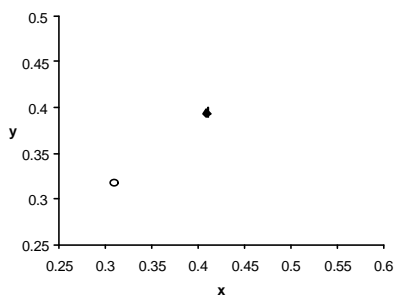
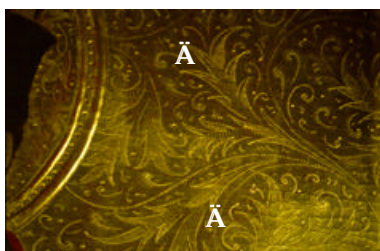
	<b>color</b>	<b>x</b>	<b>y</b>	<b>Y</b>	<b><math>l_D</math></b>	<b>p.e.</b>
<b>ht126</b>	groc	0.4003	0.4011	26.29	578	0.4771
<b>ht127</b>	groc	0.4236	0.3819	16.32	585	0.4836

**Retaule de Sant Abdó i sant  
Senén**

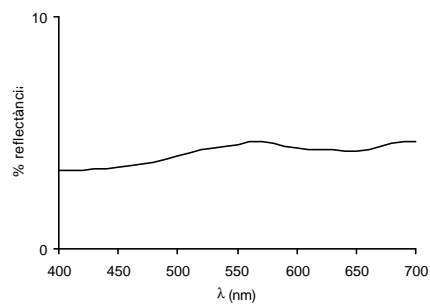
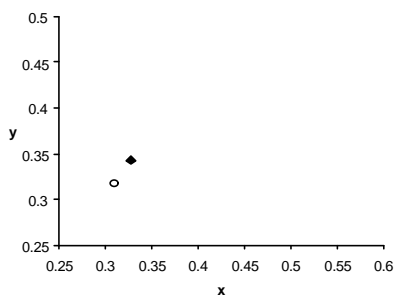
**Taula de sant Abdó i sant  
Senén**

ht114 daurat  
ht115 daurat  
ht116 verd  
ht117 gris  
ht118 carnació  
ht119 carnació  
ht131 verd  
ht132 verd  
ht133 vermell

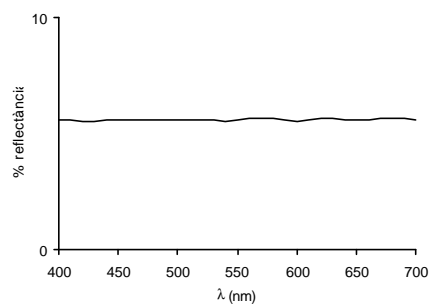
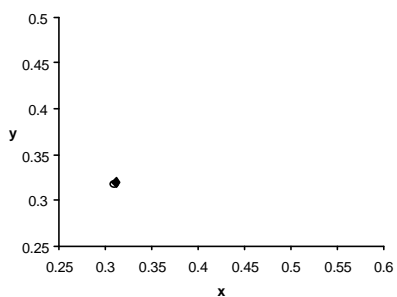
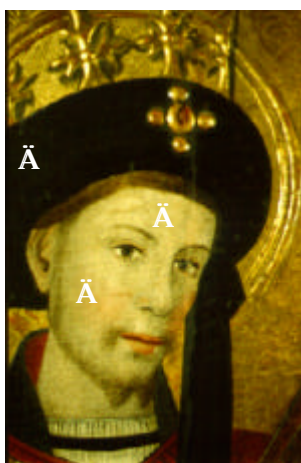




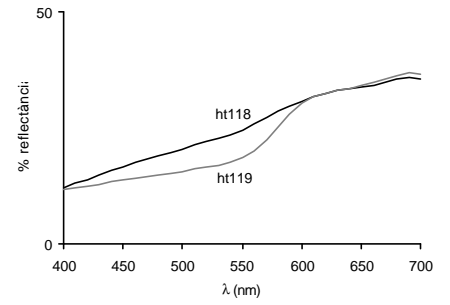
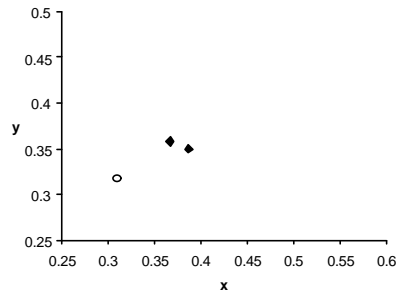
	color	x	y	Y	$I_D$	p.e.
<b>ht114</b>	daurat	0.41	0.3951	31.96	581	0.4781
<b>ht115</b>	daurat	0.4093	0.3938	26.24	581	0.4747



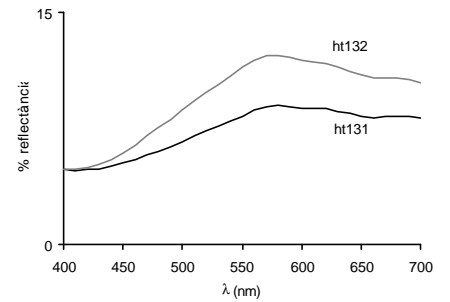
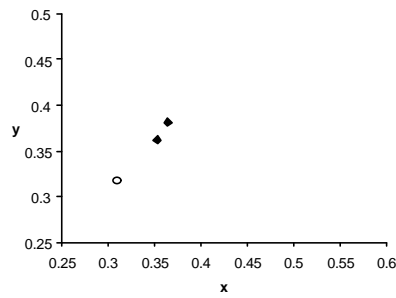
	color	x	y	Y	$I_D$	p.e.
<b>ht116</b>	verd	0.3274	0.3429	4.33	572	0.1169



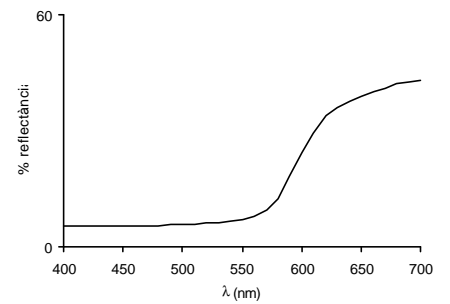
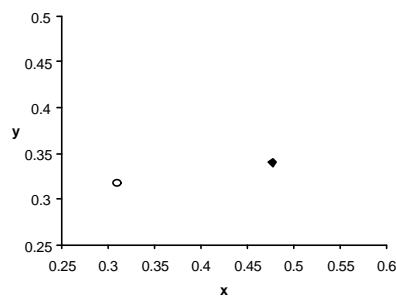
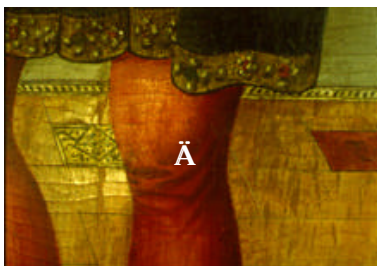
	color	x	y	Y	$I_D$	p.e.
<b>ht117</b>	gris	0.311	0.3199	5.62	562	0.0116



	color	x	y	Y	$l_D$	p.e.
<b>ht118</b>	carnació	0.3665	0.3584	25.41	582	0.2617
<b>ht119</b>	carnació	0.3865	0.3502	21.41	589	0.2948



	color	x	y	Y	$l_D$	p.e.
<b>ht131</b>	verd	0.3528	0.3625	7.81	576	0.2432
<b>ht132</b>	verd	0.3640	0.3815	10.79	575	0.3195



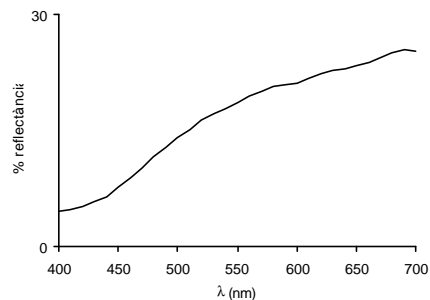
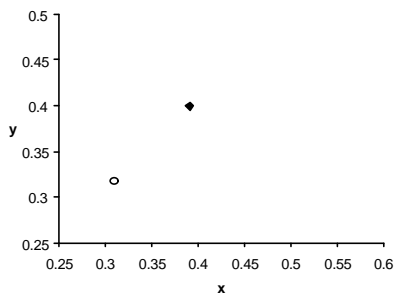
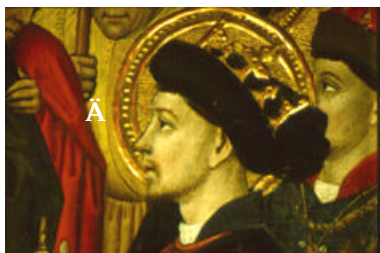
	color	x	y	Y	$l_D$	p.e.
<b>ht133</b>	vermell	0.4770	0.3399	12.20	602	0.5123

**Retaule de Sant Abdó i sant  
Senén**

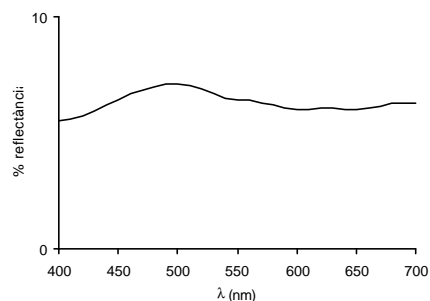
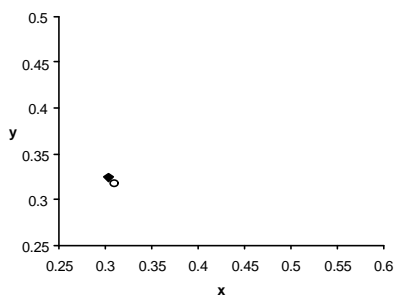
**Taula de la professió de fe  
cristiana de sant Abdó i sant  
Senén davant l'emperador  
Deci**

ht128 groc  
ht129 blau  
ht130 lila



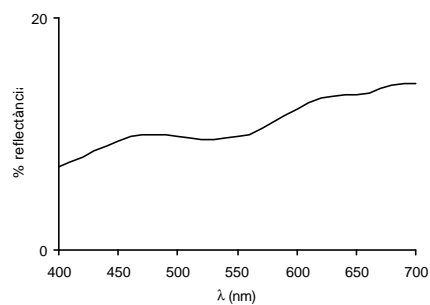
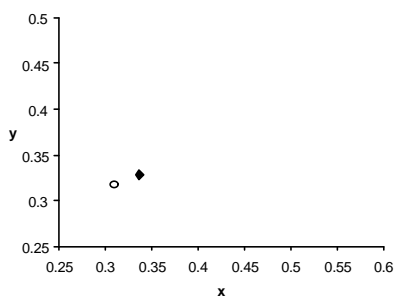


	color	x	y	Y	$I_D$	p.e.
ht128	groc	0.3906	0.3995	18.09	577	0.4416



ht130  
ht129

	color	x	y	Y	$I_D$	p.e.
ht129	blau	0.3029	0.3241	6.49	505	0.0235

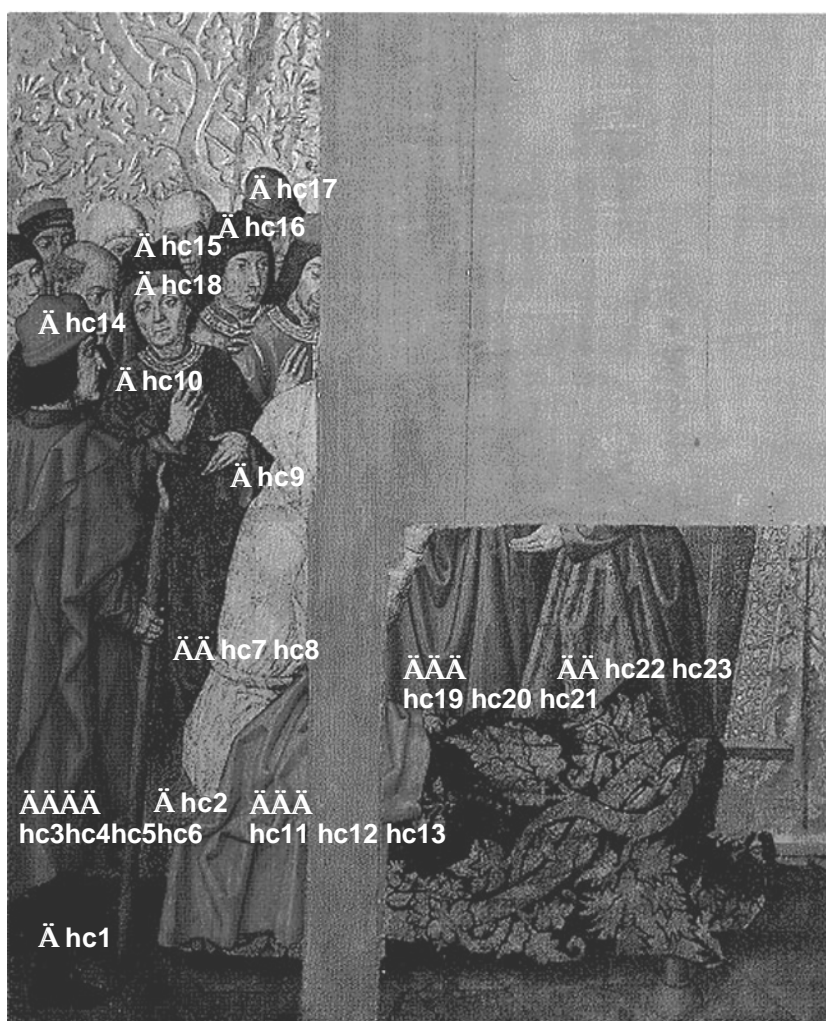


	color	x	y	Y	$I_D$	p.e.
ht130	lila	0.3366	0.3281	10.55	567	0.2349

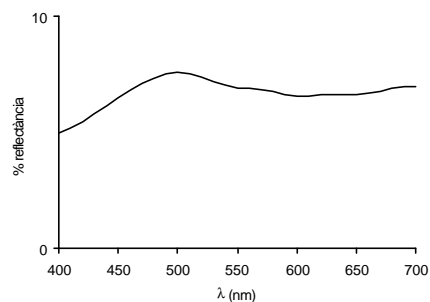
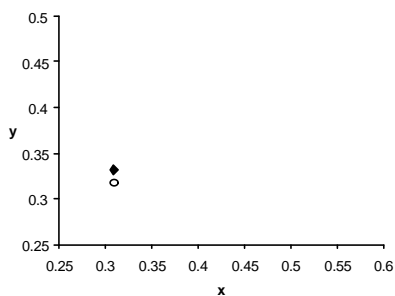
**Retaule de Sant Bernadí i  
l'àngel custodi**

**Taula de la curació d'un  
paral·lític**

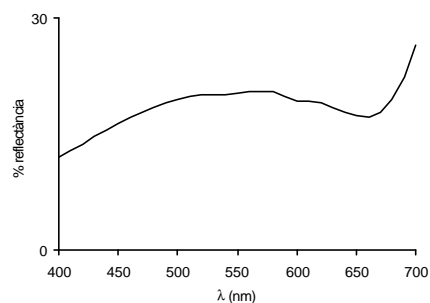
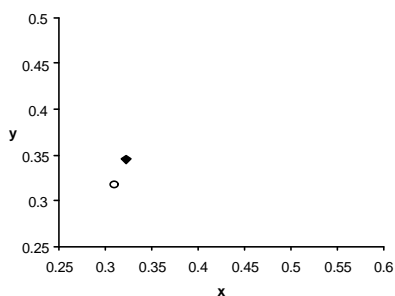
- hc1 blau
- hc2 blau
- hc3 vermell
- hc4 vermell
- hc5 vermell
- hc6 vermell
- hc7 verd
- hc8 verd
- hc9 verd
- hc10 verd
- hc11 vermell
- hc12 vermell
- hc13 vermell
- hc14 vermell
- hc15 blau
- hc16 blau
- hc17 blau-verd
- hc18 ocre
- hc19 lila
- hc20 lila
- hc21 lila
- hc22 gris
- hc23 gris



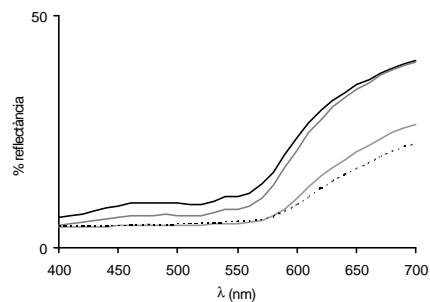
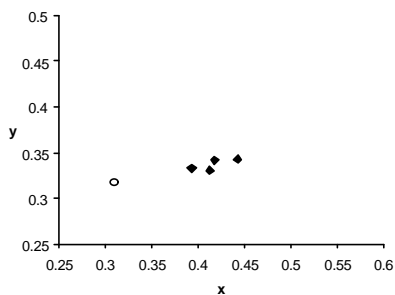
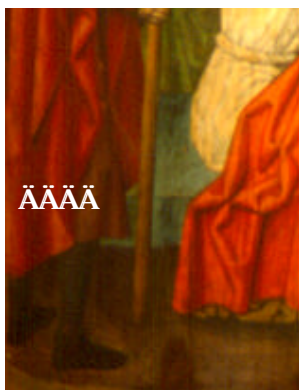




	color	x	y	Y	$I_D$	p.e.
<b>hc1</b>	blau	0.3087	0.3319	6.96	546	0.0377



	color	x	y	Y	$I_D$	p.e.
<b>hc2</b>	blau	0.3220	0.3452	19.73	566	0.1126



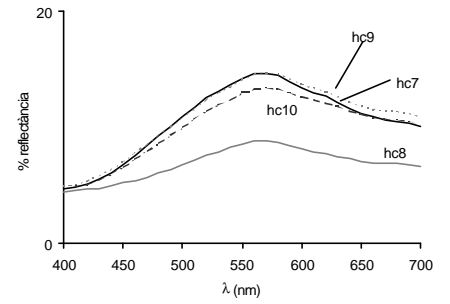
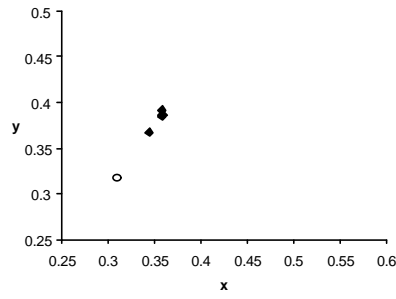
hc3 hc4 hc5 hc6

	color	x	y	Y	$I_D$	p.e.
<b>hc3</b>	vermell	0.4174	0.3416	14.83	597	0.3543
<b>hc4</b>	vermell	0.4424	0.3431	12.26	599	0.4235
<b>hc5</b>	vermell	0.4126	0.3306	7.22	602	0.3146
<b>hc6</b>	vermell	0.3928	0.3329	6.99	599	0.2648



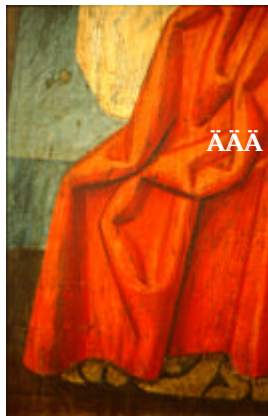
hc10

hc9

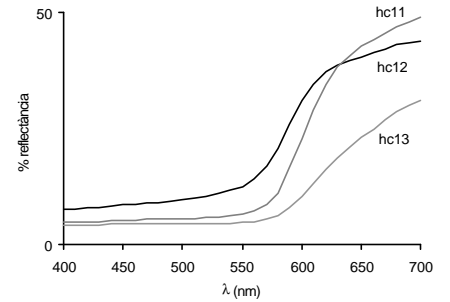
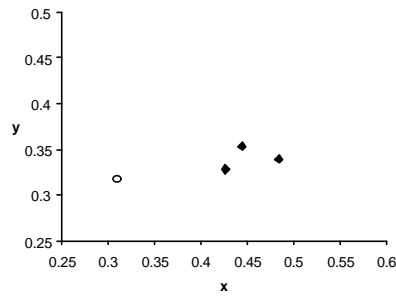


hc7 hc8

	color	x	y	Y	$l_D$	p.e.
hc7	verd	0.3580	0.3915	12.87	572	0.3238
hc8	verd	0.3440	0.3674	7.88	572	0.2291
hc9	verd	0.3586	0.3866	12.92	573	0.3131
hc10	verd	0.3579	0.3848	11.87	573	0.3086



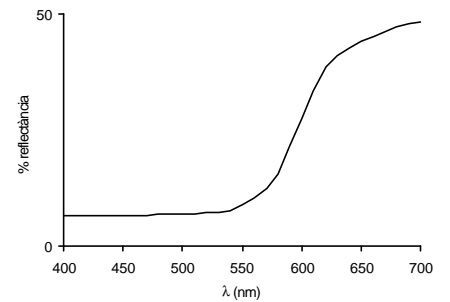
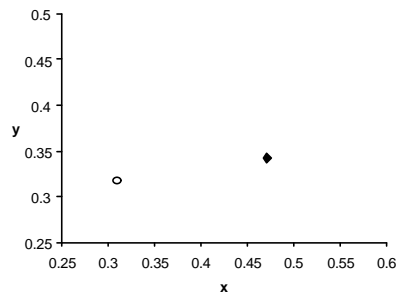
hc11 hc12 hc13

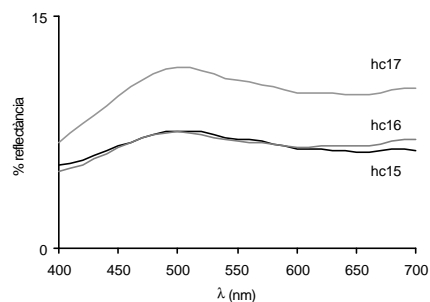
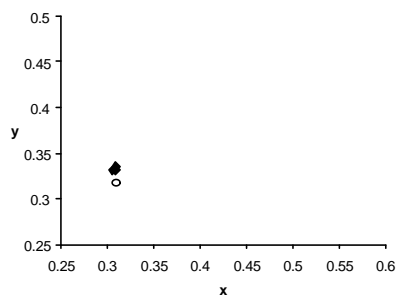
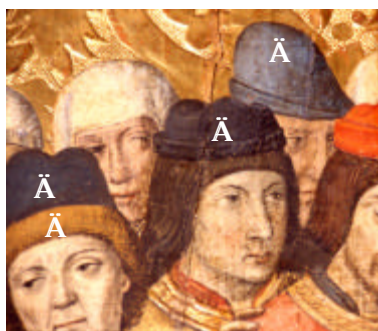


	color	x	y	Y	$l_D$	p.e.
hc11	vermell	0.4438	0.3537	17.48	595	0.4566
hc12	vermell	0.4835	0.3395	11.78	603	0.5254
hc13	vermell	0.4264	0.3283	6.95	605	0.3440



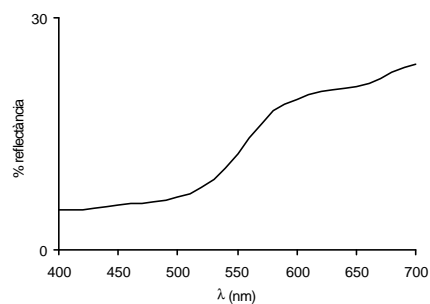
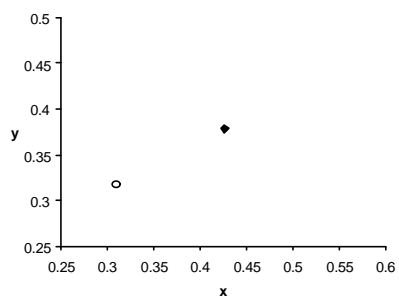
	color	x	y	Y	$l_D$	p.e.
hc14	vermell	0.4708	0.3426	14.45	601	0.5000



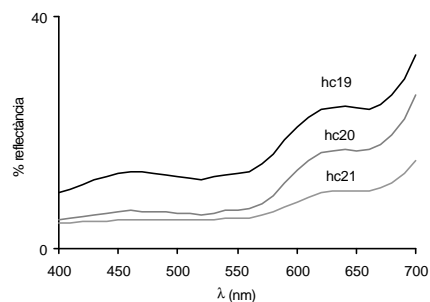
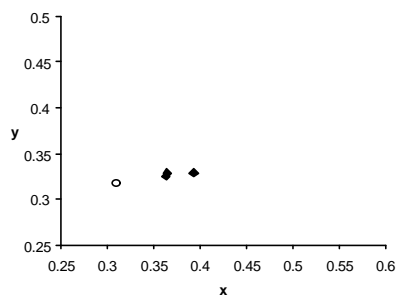


hc17  
hc16  
hc15  
hc18

	color	x	y	Y	$I_D$	p.e.
hc15	blau	0.3056	0.3311	7.02	530	0.0290
hc16	blau	0.3087	0.3320	6.96	546	0.0377
hc17	blau	0.3088	0.3352	10.77	547	0.0434



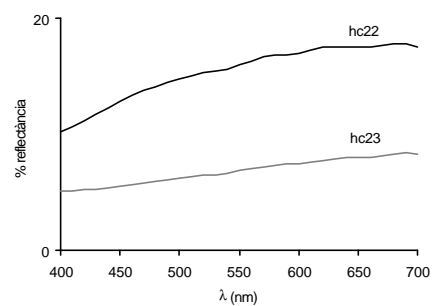
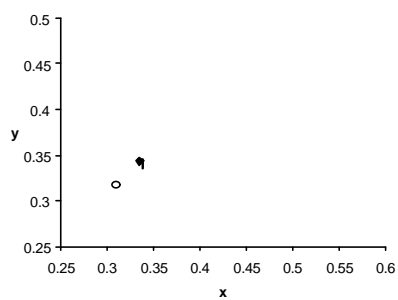
	color	x	y	Y	$I_D$	p.e.
hc18	ocre	0.4265	0.3783	13.19	586	0.4831



	color	x	y	Y	$I_D$	p.e.
hc19	vermell	0.3632	0.3255	15.30	600	0.1675
hc20	vermell	0.3932	0.3288	8.64	602	0.2551
hc21	vermell	0.3642	0.3285	6.11	597	0.1786



hc22 hc23



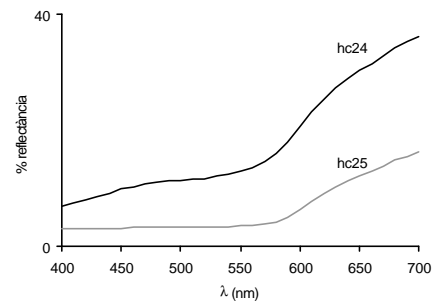
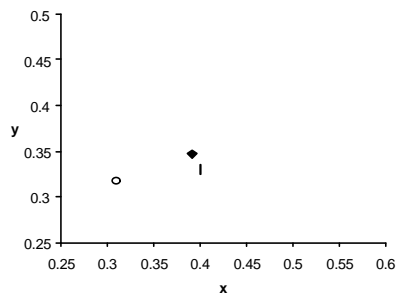
	color	x	y	Y	$l_D$	p.e.
<b>hc22</b>	gris	0.3350	0.3433	15.96	577	0.1366
<b>hc23</b>	gris	0.3380	0.3405	6.91	580	0.1379

**Retaule de Sant Bernadí i  
l'àngel custodi**

**Taula de l'àngel custodi i sant  
Bernadí de Siena**

- hc24 carmí
- hc25 carmí
- hc26 verd
- hc27 blanc
- hc28 gris
- hc29 gris
- hc30 gris
- hc31 gris
- hc32 vermell
- hc33 vermell
- hc34 groc
- hc35 carnació
- hc36 carnació
- hc37 verd blau
- hc38 vermell
- hc39 ocre
- hc40 gris
- hc41 gris
- hc42 gris
- hc43 carnació
- hc44 negre





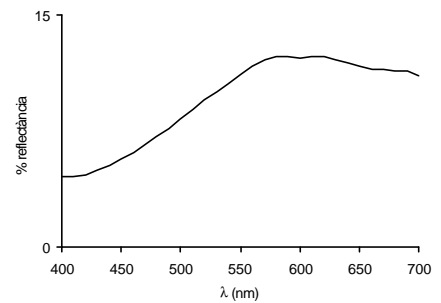
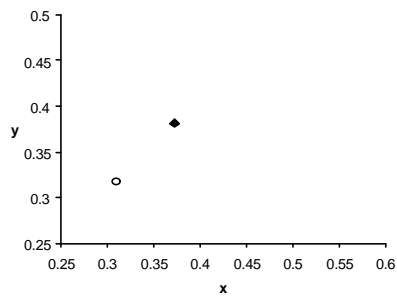
hc25

hc24

color	x	y	Y	$I_D$	p.e.
vermell	0.3913	0.3473	15.14	591	0.2998
vermell	0.3999	0.3299	4.57	602	0.2756

hc24

hc25

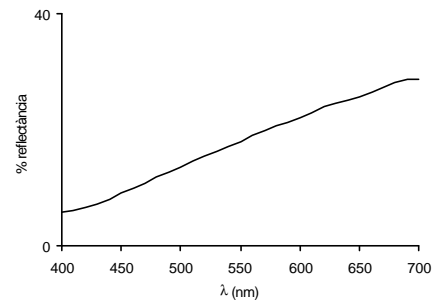
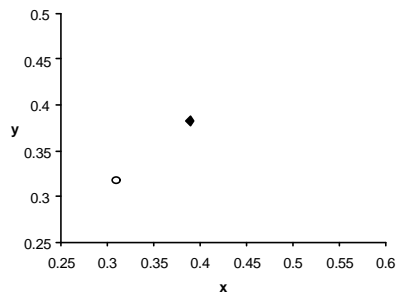


hc27

hc26

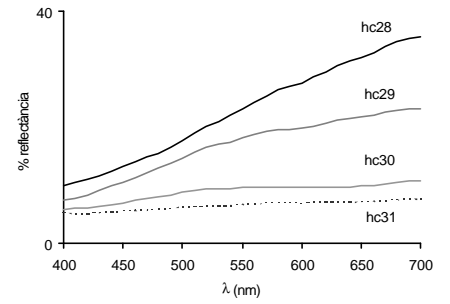
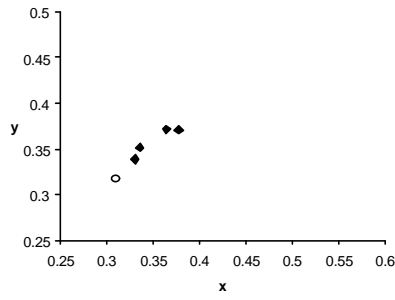
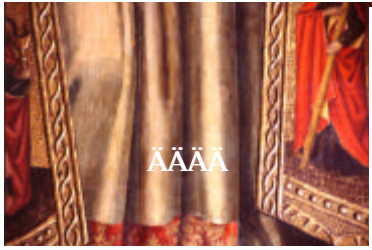
color	x	y	Y	$I_D$	p.e.
verd	0.3724	0.3817	10.63	577	0.3417

hc26

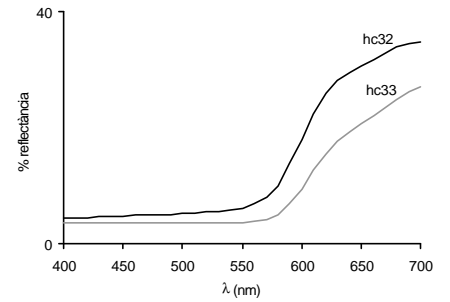
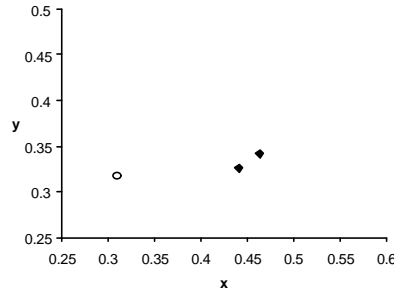


hc27

color	x	y	Y	$I_D$	p.e.
blanc	0.3890	0.3824	18.11	580	0.3898



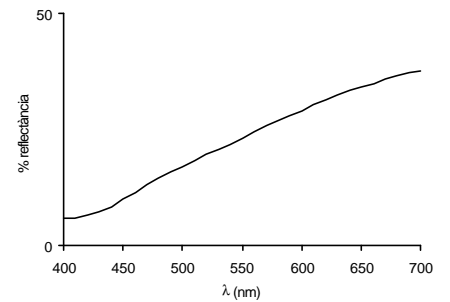
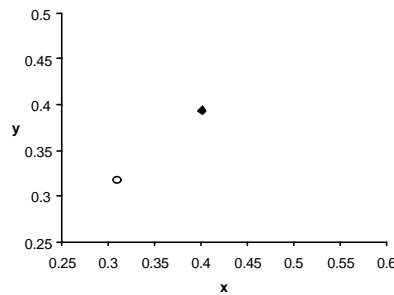
	color	x	y	Y	$l_D$	p.e.
<b>hc28</b>	gris	0.3776	0.3711	23.19	581	0.3230
<b>hc29</b>	gris	0.3638	0.3717	17.75	577	0.2946
<b>hc30</b>	gris	0.3353	0.3519	9.39	573	0.1627
<b>hc31</b>	gris	0.3303	0.3391	6.69	576	0.1151



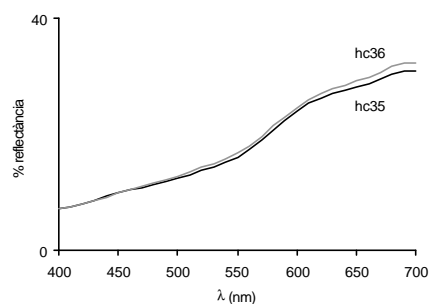
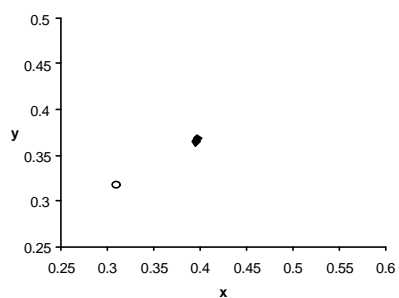
	color	x	y	Y	$l_D$	p.e.
<b>hc32</b>	vermell	0.4630	0.3417	9.88	601	0.4757
<b>hc33</b>	vermell	0.4406	0.3258	5.90	608	0.3739

hc35  
hc36  
hc34

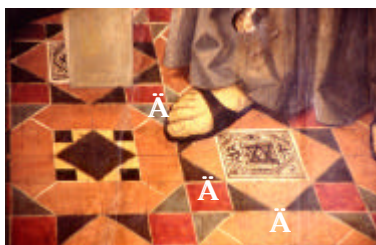
hc32 hc33



	color	x	y	Y	$l_D$	p.e.
<b>hc34</b>	groc	0.4009	0.3937	23.31	580	0.4486

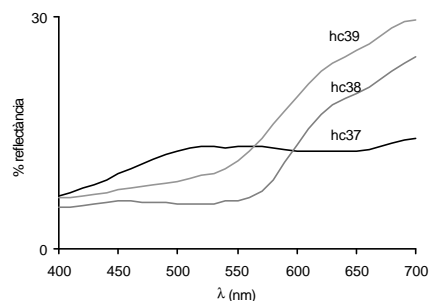
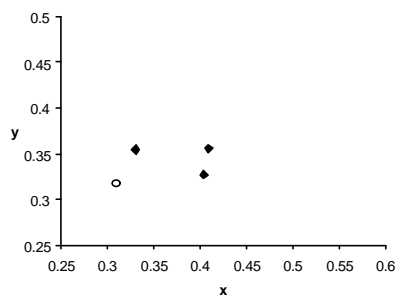


	color	x	y	Y	$I_D$	p.e.
<b>hc35</b>	carnació	0.3954	0.3650	17.64	585	0.3635
<b>hc36</b>	carnació	0.3971	0.3680	18.16	585	0.3707

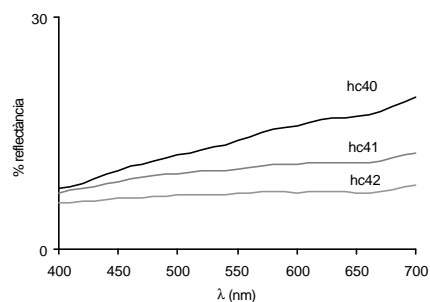
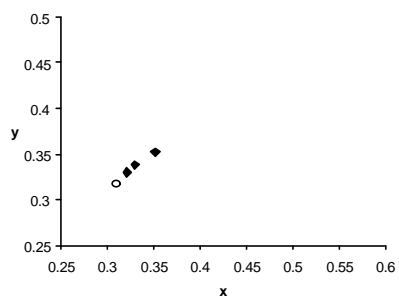


hc37  
hc38

hc39



	color	x	y	Y	$I_D$	p.e.
<b>hc37</b>	verd-blau	0.3300	0.3548	12.85	569	0.1568
<b>hc38</b>	vermell	0.4036	0.3275	8.55	604	0.2798
<b>hc39</b>	ocre	0.4088	0.3557	13.42	590	0.3724

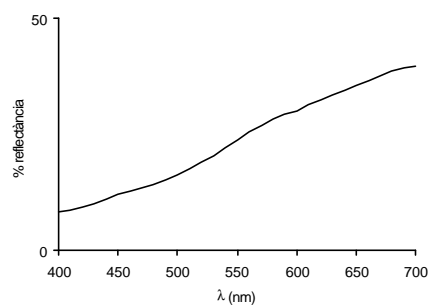
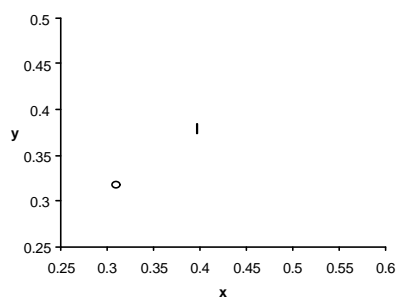


	color	x	y	Y	$I_D$	p.e.
<b>hc40</b>	gris	0.3515	0.3523	14.15	580	0.2046
<b>hc41</b>	gris	0.3298	0.3383	10.46	576	0.1122
<b>hc42</b>	gris	0.3210	0.3300	7.22	574	0.0674

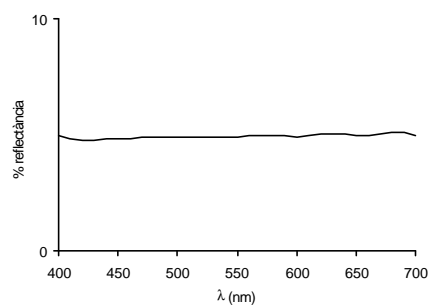
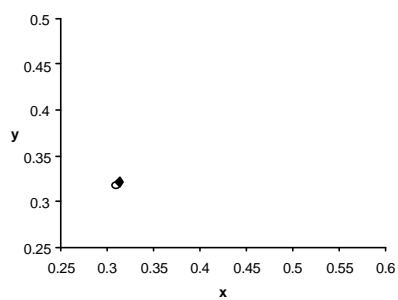




hc43 hc44



	color	x	y	Y	$l_D$	p.e.
<b>hc43</b>	carnació	0.3961	0.3793	23.84	582	0.3991

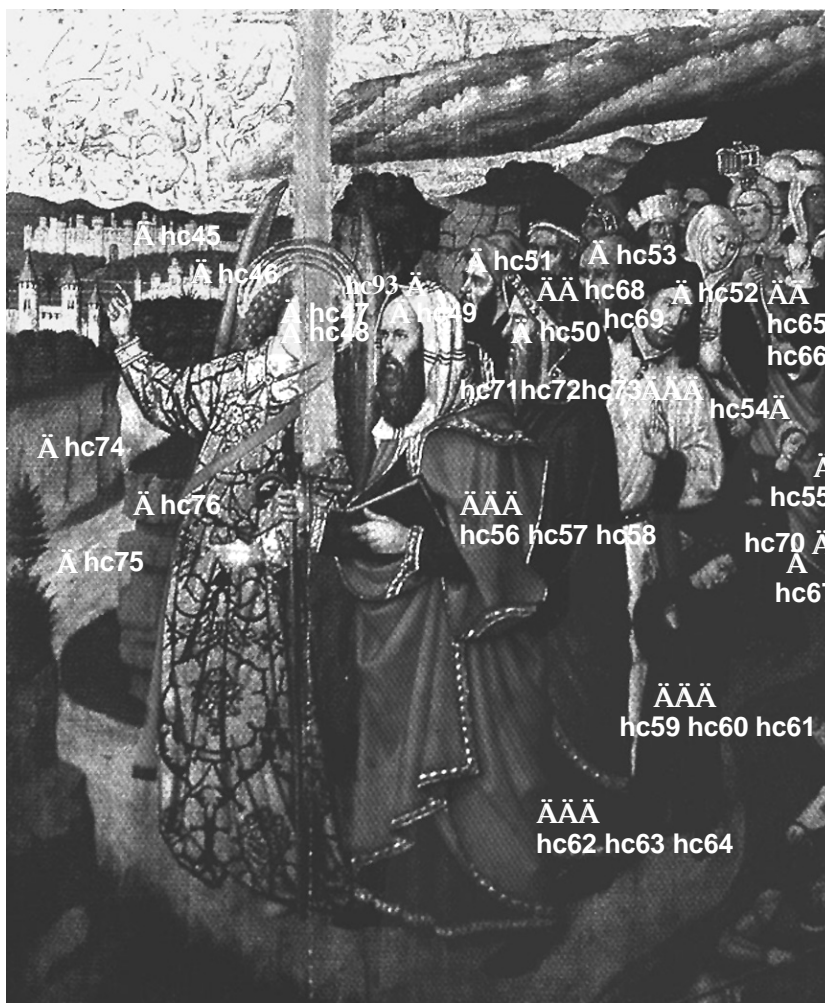


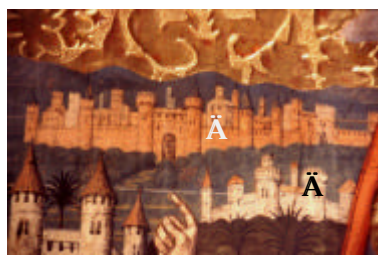
	color	x	y	Y	$l_D$	p.e.
<b>hc44</b>	negre	0.3131	0.3210	4.95	572	0.0203

**Retaule de Sant Bernadí i  
l'àngel custodi**

**Taula del'àngel i un núvol  
guien el poble hebreu cap al  
Sinaí després de passar el mar  
Roig**

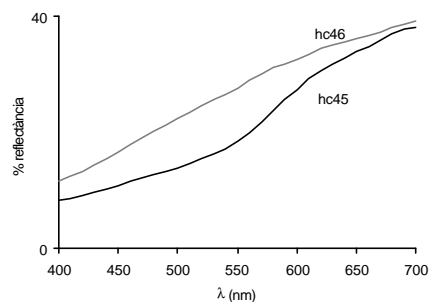
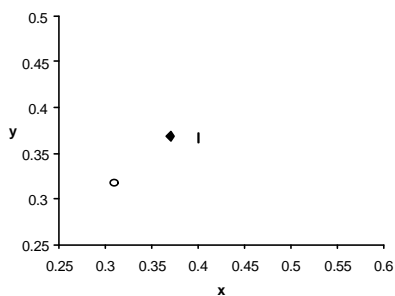
- hc45 ocre
- hc46 blanc
- hc47 blanc
- hc48 carnació
- hc49 carnació
- hc50 carnació
- hc51 carnació
- hc52 carnació
- hc53 carnació
- hc54 vermell
- hc55 vermell
- hc56 vermell
- hc57 vermell
- hc58 vermell
- hc59 lila
- hc60 lila
- hc61 lila
- hc62 blau
- hc63blau
- hc64 blau
- hc65 verd
- hc66 verd
- hc67 verd
- hc68 verd
- hc69 verd
- hc70 lila
- hc71 groc
- hc72 groc
- hc73 groc
- hc74 ocre
- hc75 ocre
- hc76 ocre
- hc93 blanc



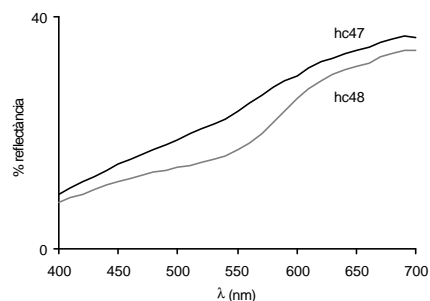
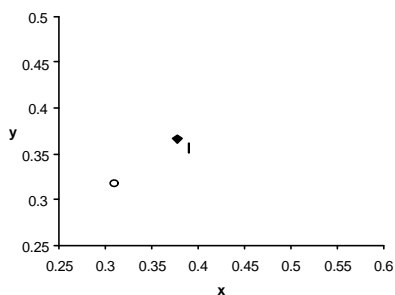
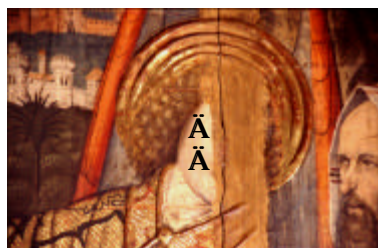


hc45

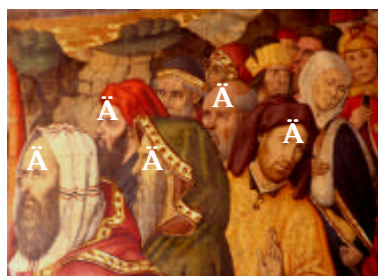
hc46



	color	x	y	Y	I <sub>D</sub>	p.e.
hc45	ocre	0.3998	0.3667	20.13	586	0.3723
hc46	blanc	0.3698	0.3687	27.75	579	0.3050

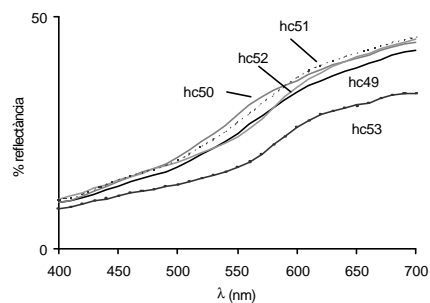
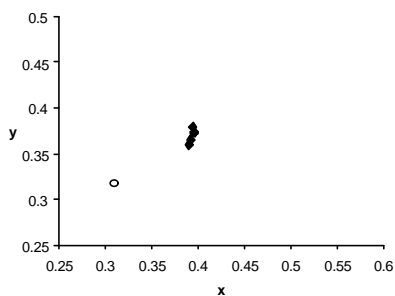


	color	x	y	Y	I <sub>D</sub>	p.e.
hc47	carnació	0.3772	0.3663	24.40	582	0.3114
hc48	carnació	0.3894	0.3562	19.00	587	0.3209

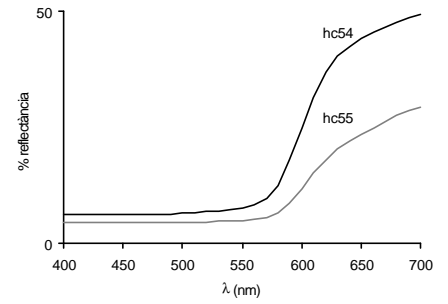
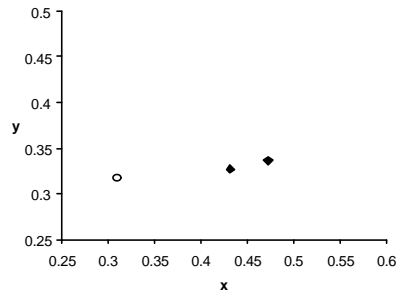


hc51 hc53

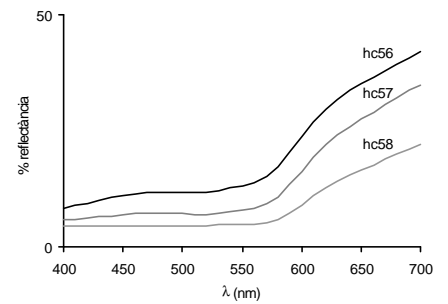
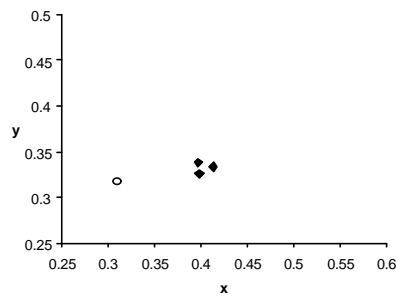
hc49 hc50 hc52



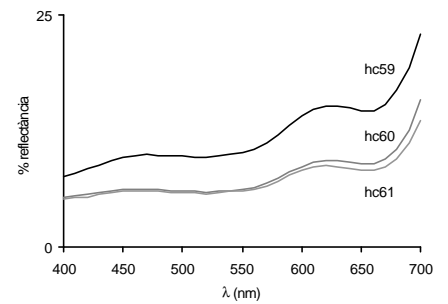
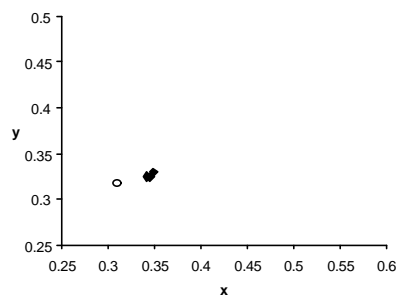
	color	x	y	Y	I <sub>D</sub>	p.e.
hc49	carnació	0.3954	0.3729	25.74	583	0.3843
hc50	carnació	0.3939	0.3793	28.72	582	0.3889
hc51	carnació	0.3918	0.3649	26.06	585	0.3481
hc52	carnació	0.3958	0.3733	28.02	583	0.3861
hc53	carnació	0.3901	0.3596	19.30	586	0.3320



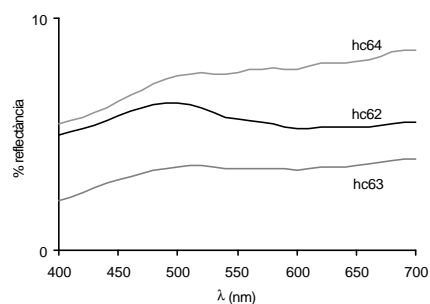
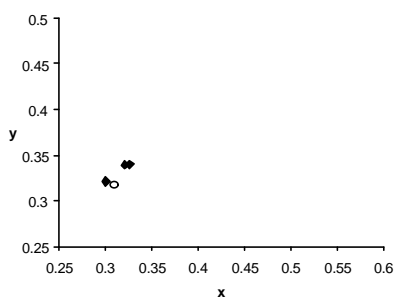
hc54	hc55	color	x	y	Y	$l_D$	p.e.
	<b>hc54</b>	vermell	0.4723	0.3363	12.98	604	0.4854
	<b>hc55</b>	vermell	0.4316	0.3271	7.34	606	0.3553



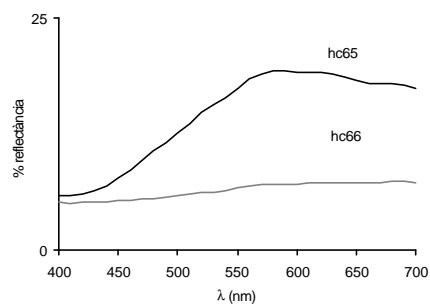
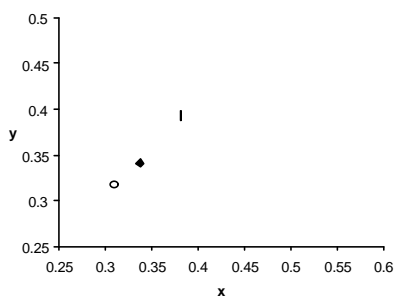
hc56	hc57	hc58	color	x	y	Y	$l_D$	p.e.
		<b>hc56</b>	vermell	0.3968	0.3383	16.36	596	0.2910
		<b>hc57</b>	vermell	0.4130	0.3335	10.62	601	0.3201
		<b>hc58</b>	vermell	0.3981	0.3260	6.40	604	0.2633



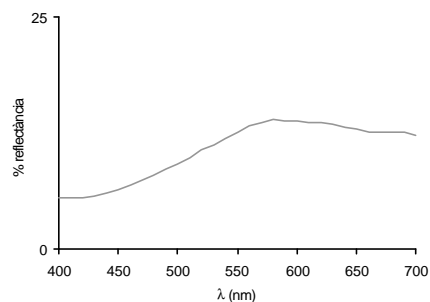
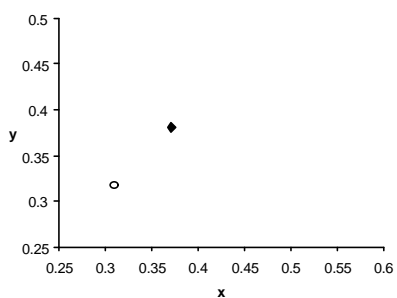
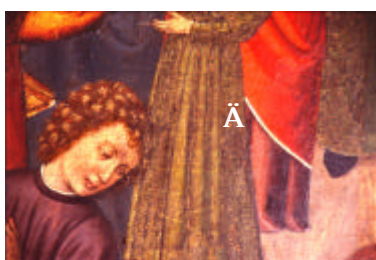
hc59	hc60	hc61	color	x	y	Y	$l_D$	p.e.
		<b>hc59</b>	lila	0.3485	0.3296	11.27	592	0.1389
		<b>hc60</b>	lila	0.3447	0.3243	6.94	597	0.1142
		<b>hc61</b>	lila	0.3417	0.3250	6.68	595	0.1079



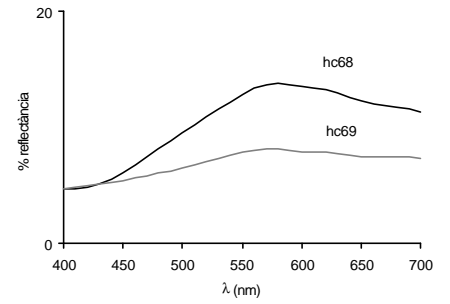
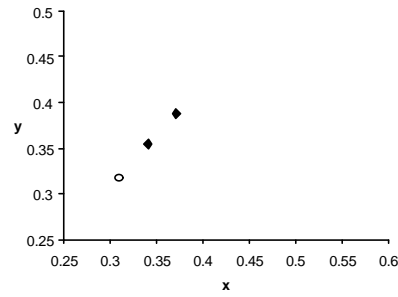
	color	x	y	Y	$I_D$	p.e.
<b>hc62</b>	blau	0.3001	0.3212	5.72	497	0.0340
<b>hc63</b>	blau	0.3210	0.3392	3.54	568	0.0909
<b>hc64</b>	blau	0.3264	0.3399	7.67	573	0.1052



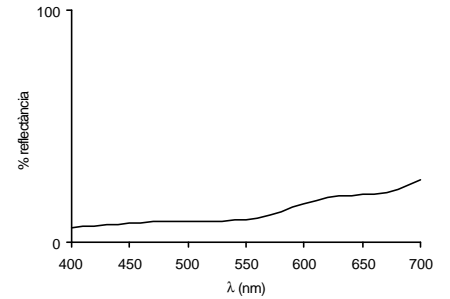
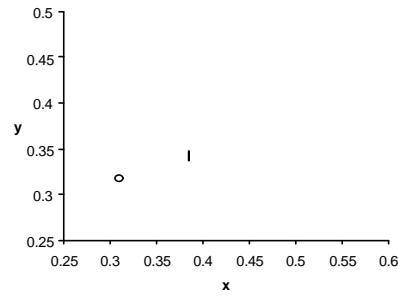
	color	x	y	Y	$I_D$	p.e.
<b>hc65</b>	verd	0.3807	0.3933	16.52	576	0.4023
<b>hc66</b>	verd	0.3368	0.3411	6.62	579	0.1364



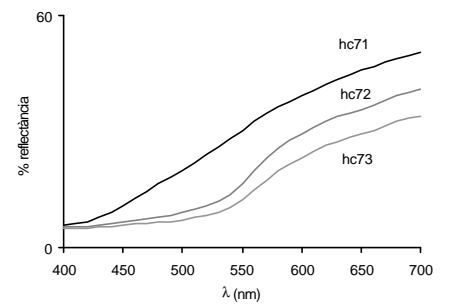
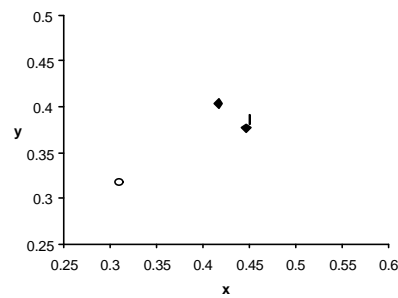
	color	x	y	Y	$I_D$	p.e.
<b>hc67</b>	verd	0.3712	0.3808	11.95	577	0.3351



	color	x	y	Y	$l_D$	p.e.
<b>hc68</b>	verd	0.3710	0.3880	11.98	575	0.3610
<b>hc69</b>	verd	0.3408	0.3545	7.48	575	0.1820

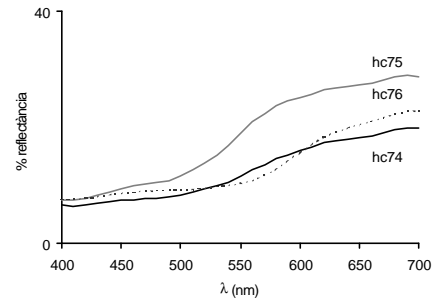
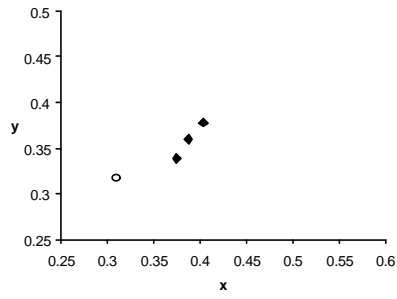
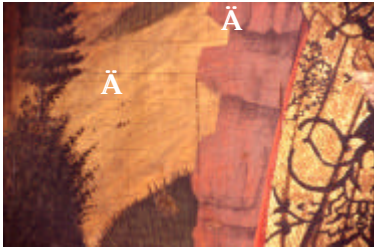


	color	x	y	Y	$l_D$	p.e.
<b>hc70</b>	lila	0.3841	0.3421	11.97	592	0.2676



	color	x	y	Y	$l_D$	p.e.
<b>hc71</b>	groc	0.4164	0.4035	30.28	580	0.5252
<b>hc72</b>	groc	0.4500	0.3860	18.90	587	0.5662
<b>hc73</b>	groc	0.4465	0.3767	14.73	589	0.5263

Ä

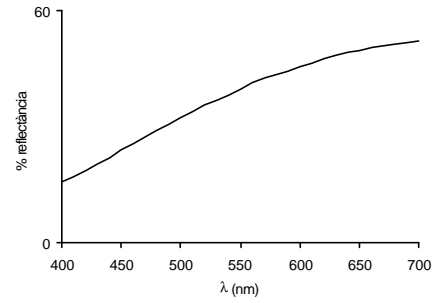
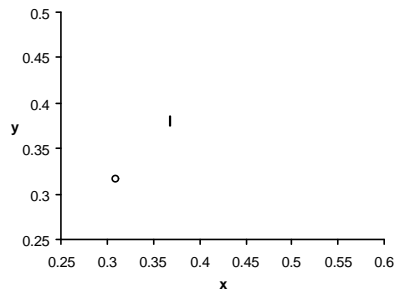


hc74

hc76

hc75

	color	x	y	Y	I <sub>D</sub>	p.e.
hc74	ocre	0.3869	0.3596	12.19	586	0.3188
hc75	ocre	0.4029	0.3781	18.95	583	0.4181
hc76	ocre	0.3744	0.3389	11.83	592	0.2325

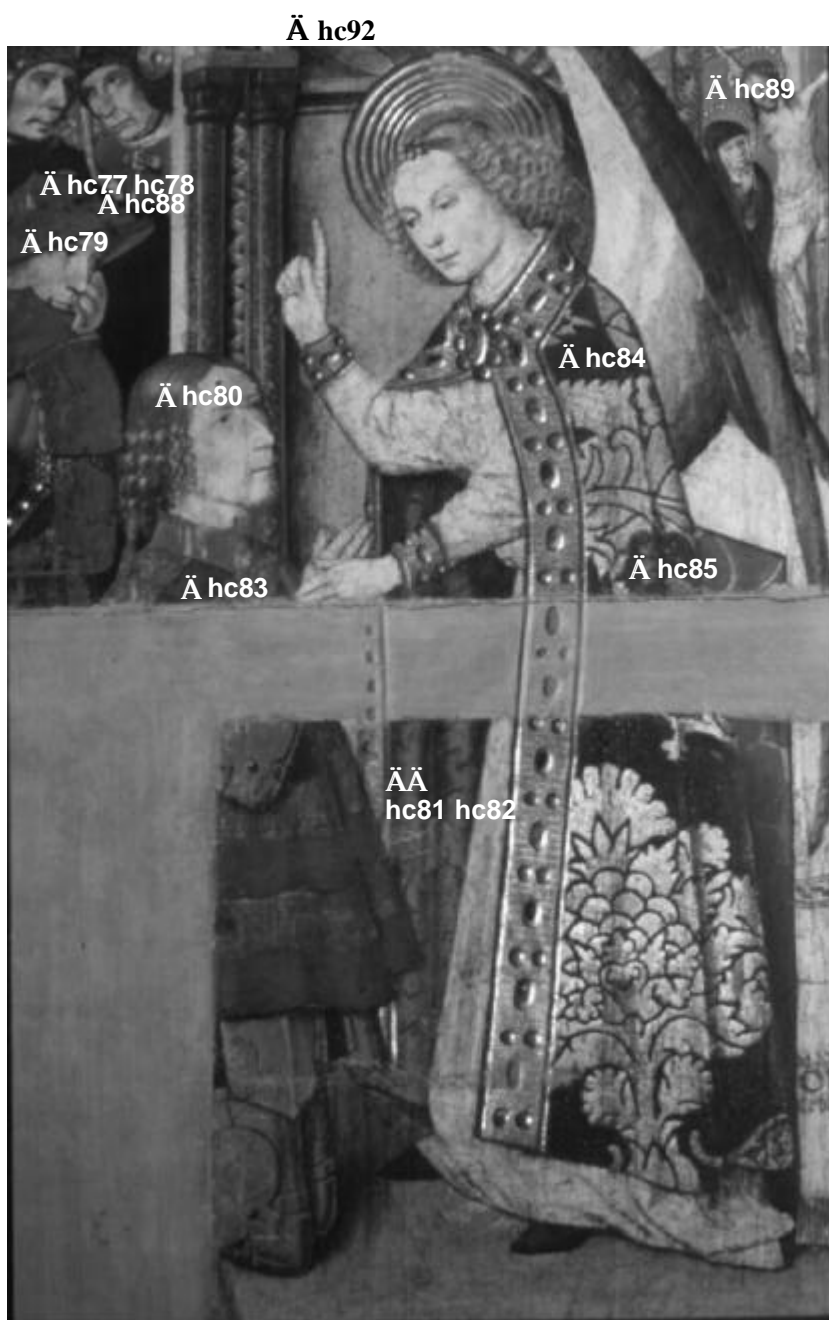


	color	x	y	Y	I <sub>D</sub>	p.e.
hc93	blanc	0.3675	0.3802	39.01	576	0.3270

**Retaule de Sant Bernadí i  
l'àngel custodi**

**Taula de l'àngel custodi  
invocat per un rei**

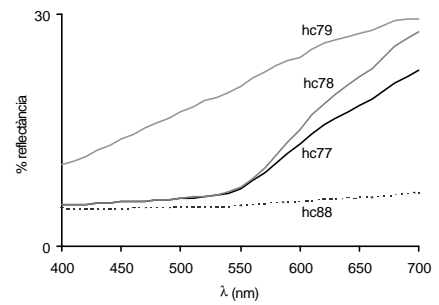
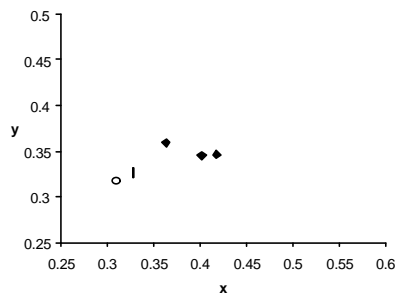
- hc77 vermell (bol)
- hc78 vermell (bol)
- hc79 blanc sobre plata
- hc80 ocre
- hc81 verd
- hc82 verd
- hc83 vermell
- hc84 blau
- hc85 blau
- hc88 negre (plata alterada)
- hc89 daurat
- hc92 daurat







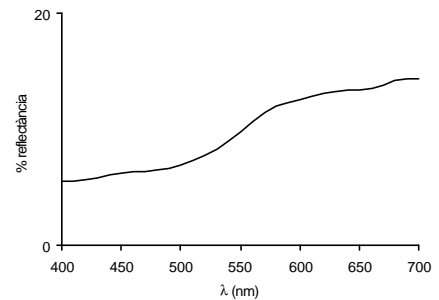
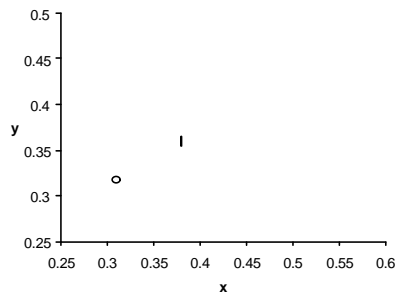
hc77 hc78  
hc88  
hc79



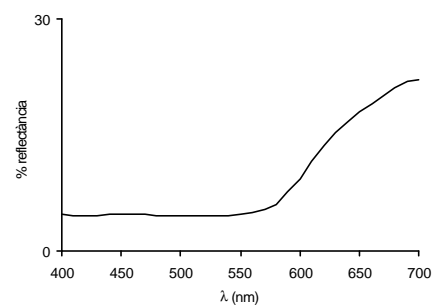
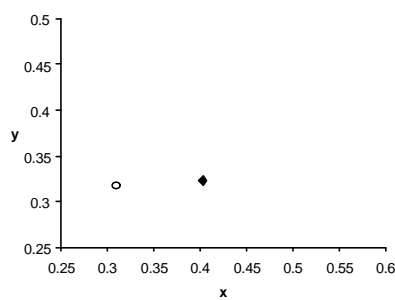
	color	x	y	Y	$I_D$	p.e.
<b>hc77</b>	vermell	0.4014	0.3454	9.17	593	0.3236
<b>hc78</b>	vermell	0.4175	0.3467	9.88	595	0.3668
<b>hc79</b>	blanc	0.3631	0.3594	21.05	580	0.2619
<b>hc88</b>	negre	0.3273	0.3263	5.44	585	0.0733



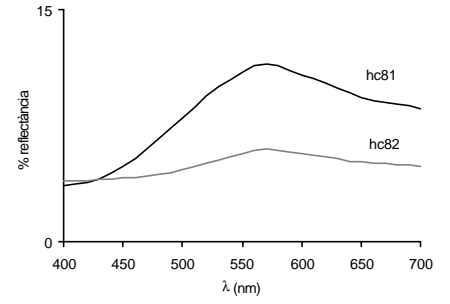
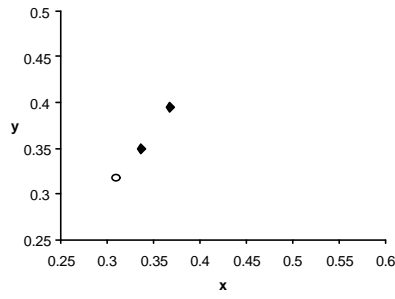
hc80  
hc83



	color	x	y	Y	$I_D$	p.e.
<b>hc80</b>	ocre	0.3789	0.3599	9.94	584	0.2619



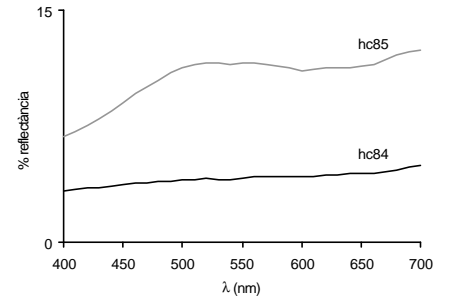
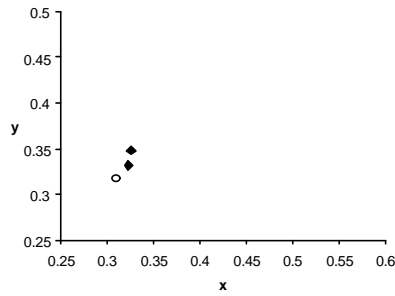
	color	x	y	Y	$I_D$	p.e.
<b>hc83</b>	vermell	0.4026	0.3232	6.47	608	0.2650



	color	x	y	Y	$l_D$	p.e.
<b>hc81</b>	verd	0.3673	0.3950	9.97	573	0.3693
<b>hc82</b>	verd	0.3365	0.3497	5.41	575	0.1565

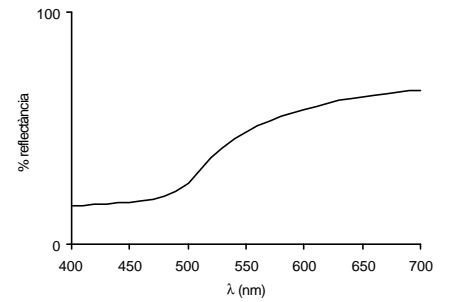
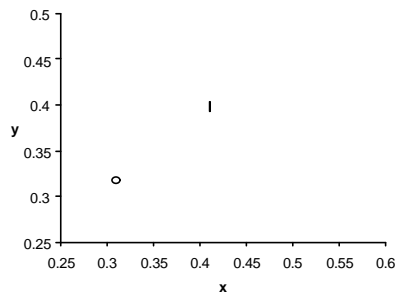
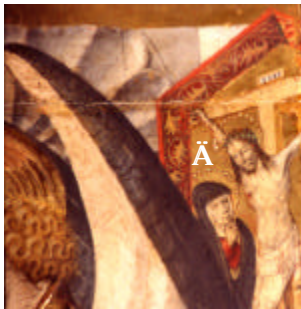


**hc84**



**hc85**

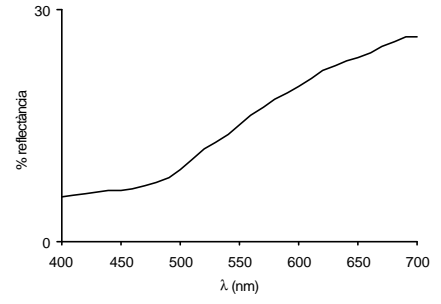
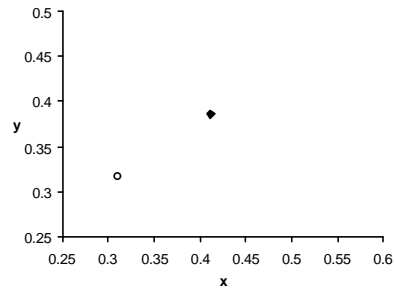
	color	x	y	Y	$l_D$	p.e.
<b>hc84</b>	blau	0.3226	0.3316	4.17	575	0.0741
<b>hc85</b>	blau	0.3255	0.3479	11.30	568	0.1285



	color	x	y	Y	$l_D$	p.e.
<b>hc89</b>	daurat	0.4104	0.3984	45.68	581	0.4800

10. Estudi del color en base a les dades espectrals i de la caracterització de materials

---

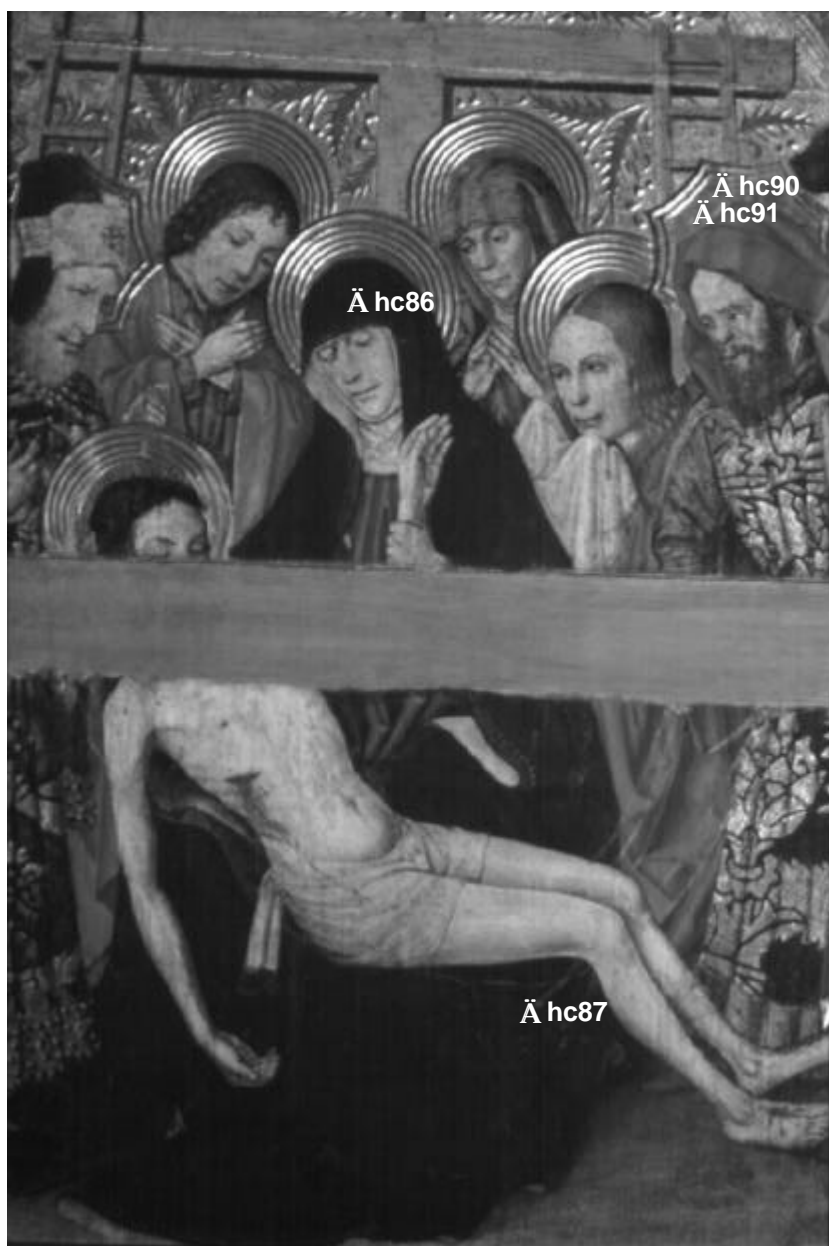


	<b>color</b>	<b>x</b>	<b>y</b>	<b>Y</b>	<b><math>l_D</math></b>	<b>p.e.</b>
<b>hc92</b>	daurat	0.4118	0.3861	15.19	583	0.4580

**Reataule de Sant Bernadí i  
l'àngel custodi**

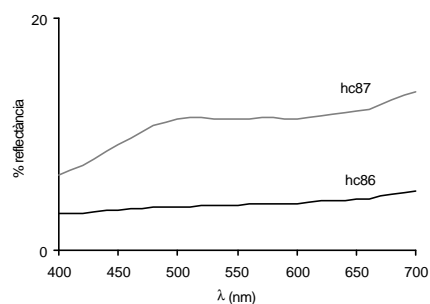
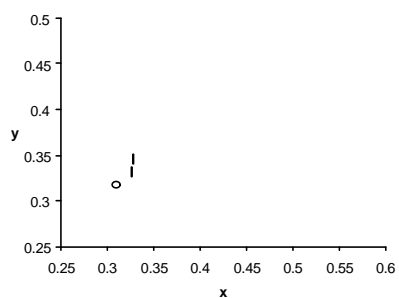
**Taula d'una pietat al peu de la  
creu**

hc86 blau-negre  
hc87 blau-negre  
hc90 vermell (bol)  
hc91 daurat





hc86



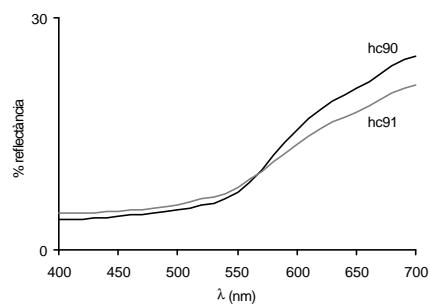
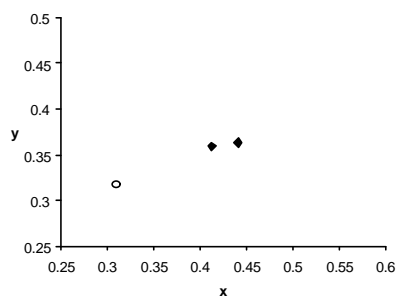
hc87

	color	x	y	Y	$I_D$	p.e.
hc86	blau-negre	0.3259	0.3319	3.95	578	0.0836
hc87	blau-negre	0.3271	0.3460	11.29	570	0.1269



hc90

hc91



	color	x	y	Y	$I_D$	p.e.
hc90	vermell	0.4406	0.3630	9.55	592	0.4719
hc91	daurat	0.4125	0.3592	9.38	590	0.3863

### Retaule de l'Epifania

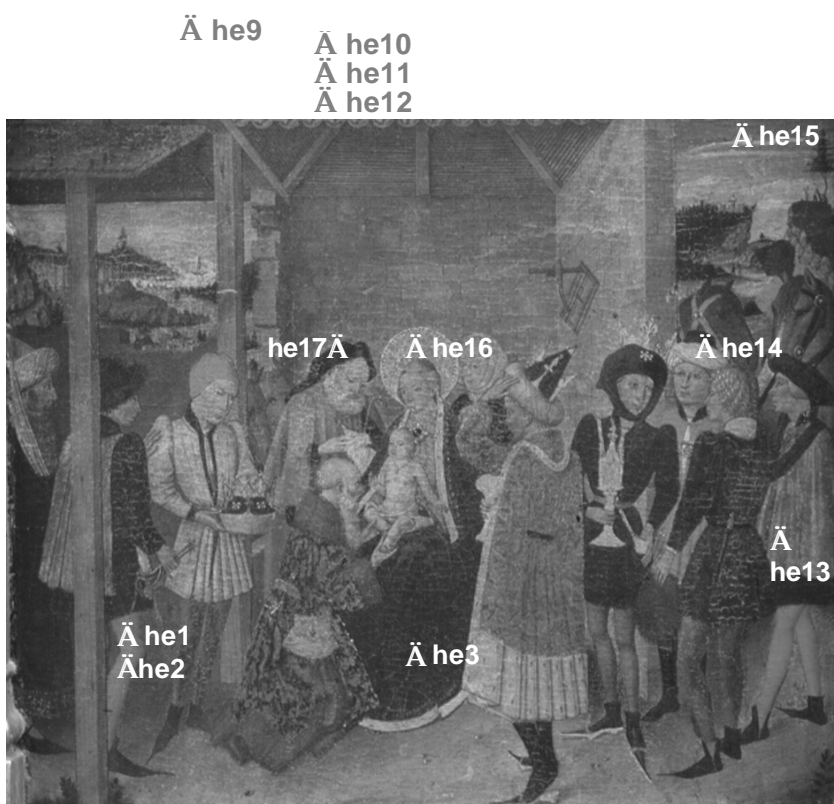
#### Taula del calvari

- he4 verd
- he5 verd
- he6 vermell
- he7 vermell
- he8 vermell
- he18 blau



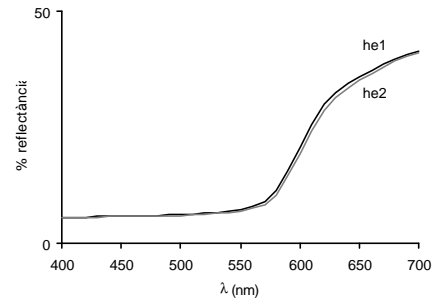
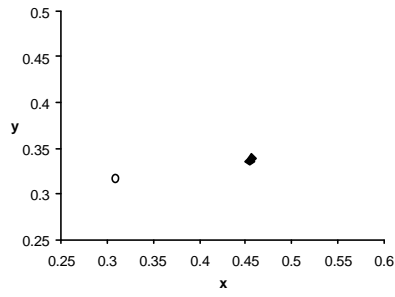
#### Taula del'epifania

- he1 vermell
- he2 vermell
- he3 blau
- he9 blau
- he10 ocre
- he11 ocre
- he12 ocre
- he13 vermell
- he14 blanc
- he15 blanc
- he16 daurat
- he17 negre

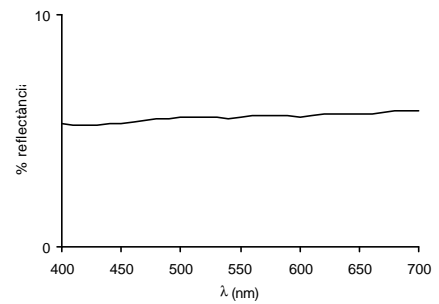
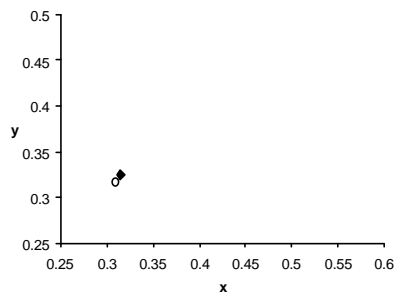




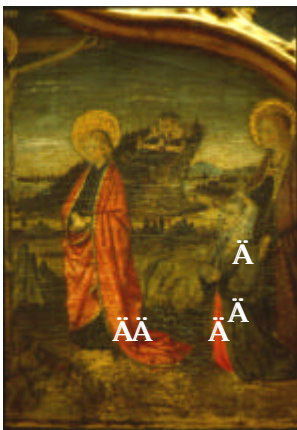
he1  
he2



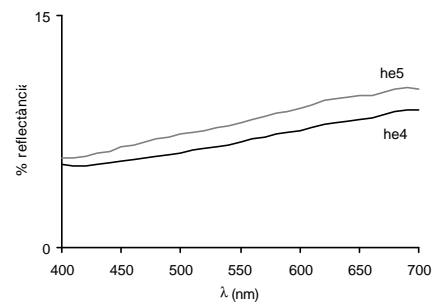
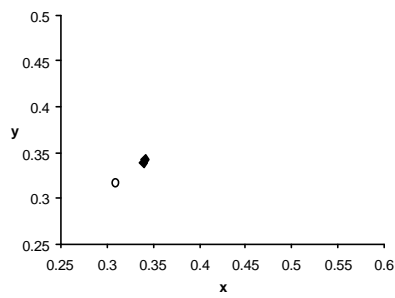
	color	x	y	Y	$I_D$	p.e.
he1	vermell	0.4567	0.3385	11.5	602	0.4500
he2	vermell	0.4542	0.3359	10.94	603	0.4366



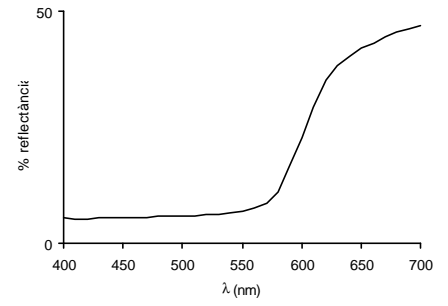
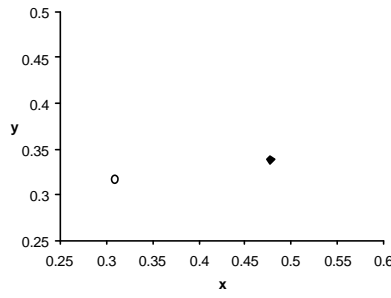
	color	x	y	Y	$I_D$	p.e.
he3	blau	0.3148	0.3245	5.62	570	0.0351



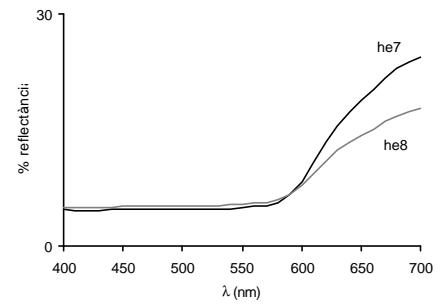
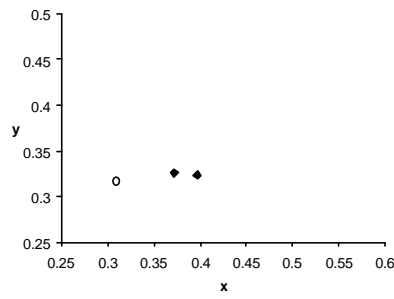
he5  
he4  
he7 he8 he6



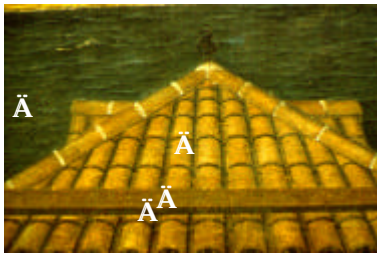
	color	x	y	Y	$I_D$	p.e.
he4	verd	0.3396	0.339	6.91	581	0.1412
he5	verd	0.3412	0.3422	8.18	580	0.1537



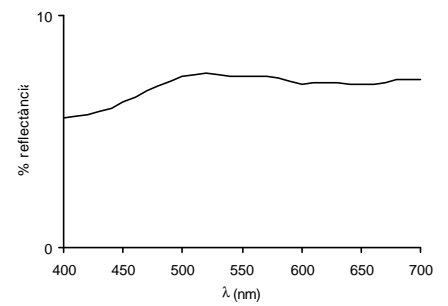
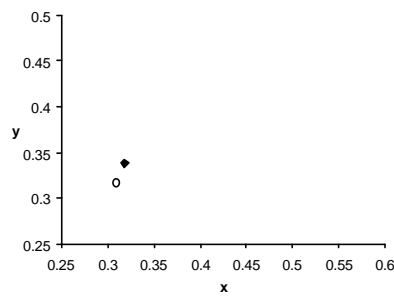
	color	x	y	Y	$l_D$	p.e.
<b>he6</b>	vermell	0.4774	0.3381	11.99	603	0.5069



	color	x	y	Y	$l_D$	p.e.
<b>he7</b>	vermell	0.3967	0.3236	6.41	607	0.2533
<b>he8</b>	vermell	0.3717	0.3257	6.42	602	0.1891



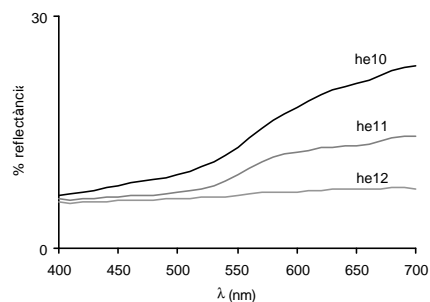
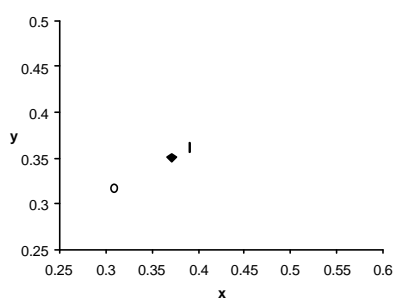
he9



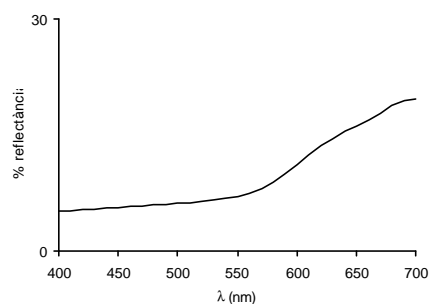
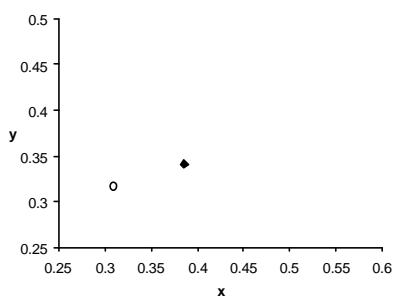
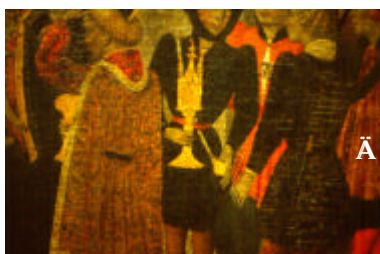
he10  
he11  
he12

	color	x	y	Y	$l_D$	p.e.
<b>he9</b>	blau	0.3182	0.3383	7.27	565	0.0821

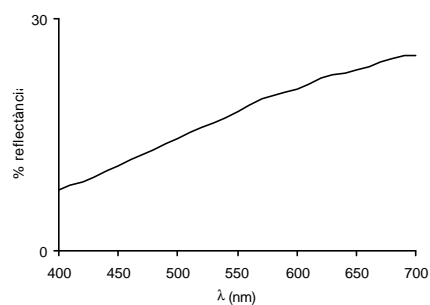
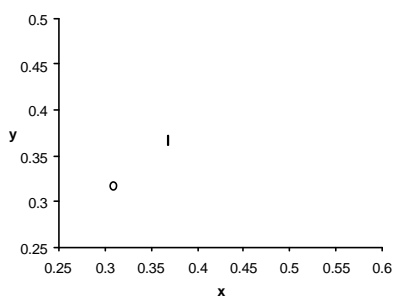




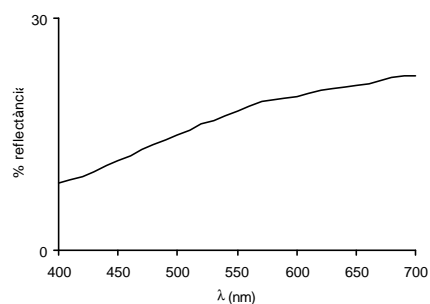
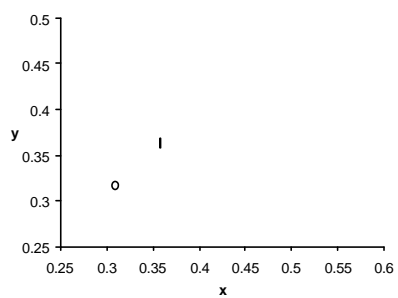
	color	x	y	Y	$I_D$	p.e.
<b>he10</b>	ocre	0.39	0.3615	13.82	586	0.3316
<b>he11</b>	ocre	0.371	0.3501	9.87	586	0.2528
<b>he12</b>	ocre	0.3274	0.3306	6.96	580	0.0855



	color	x	y	Y	$I_D$	p.e.
<b>he13</b>	vermell	0.3856	0.3414	8.3	593	0.2676



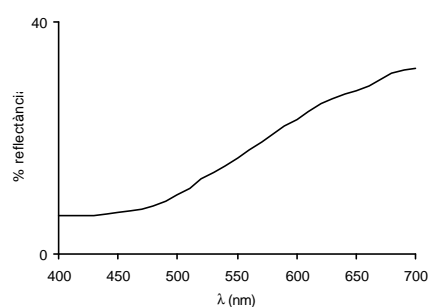
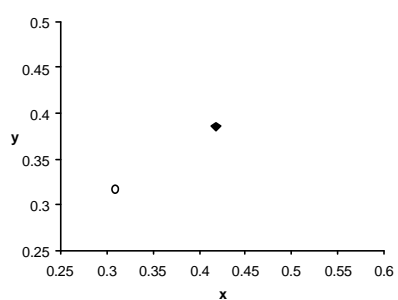
	color	x	y	Y	$I_D$	p.e.
<b>he14</b>	blanc	0.3679	0.3666	18.02	579	0.2953



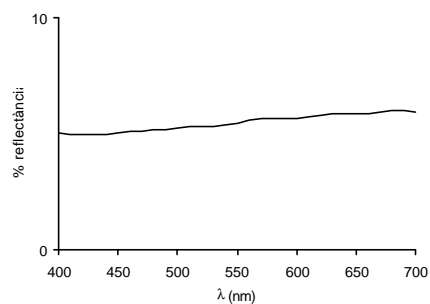
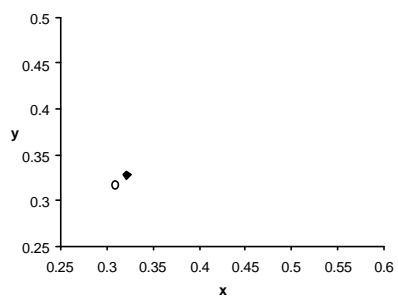
	color	x	y	Y	$l_D$	p.e.
<b>he15</b>	blanc	0.3574	0.363	17.76	578	0.2502



he17 he16



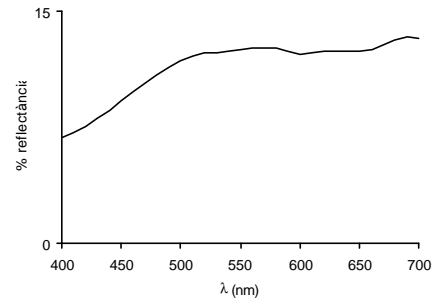
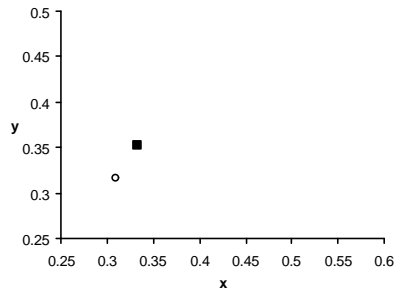
	color	x	y	Y	$l_D$	p.e.
<b>he16</b>	daurat	0.4179	0.3851	17.08	584	0.4721



	color	x	y	Y	$l_D$	p.e.
<b>he17</b>	negre	0.3219	0.3275	5.49	577	0.0647

10. Estudi del color en base a les dades espectrals i de la caracterització de materials

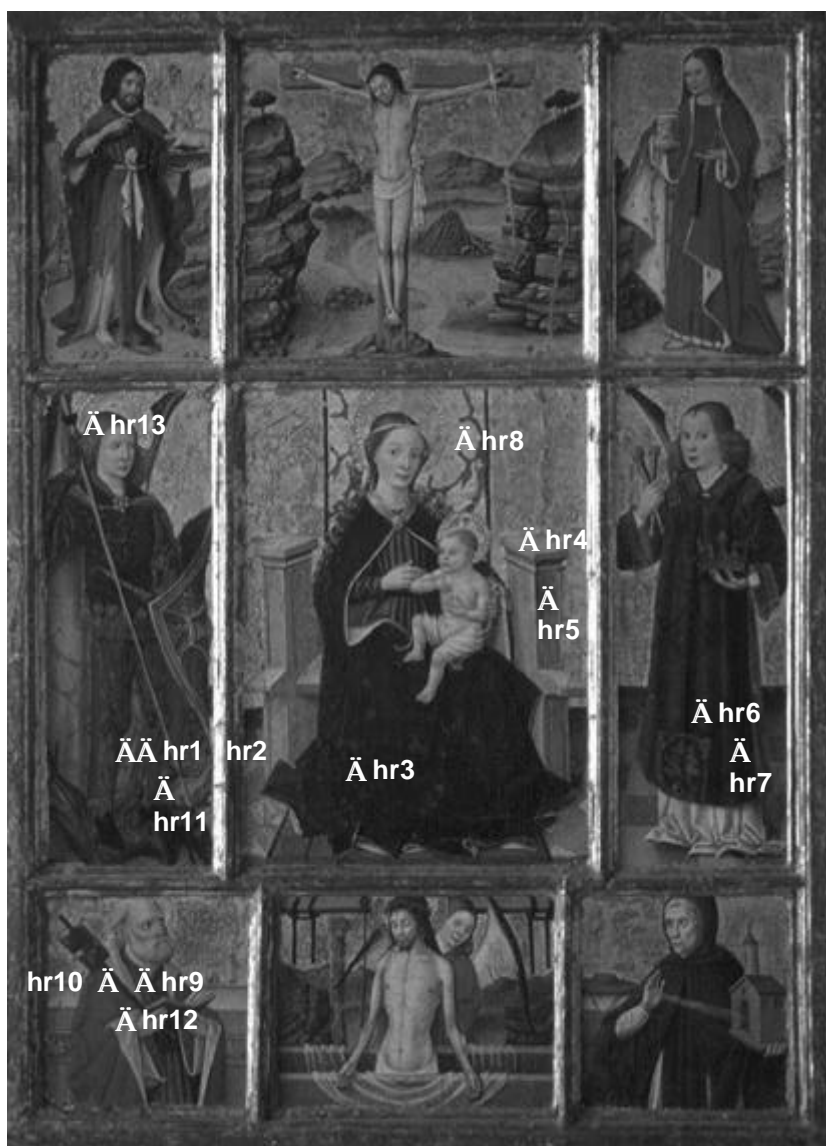
---



	<b>color</b>	<b>x</b>	<b>y</b>	<b>Y</b>	<b>I<sub>D</sub></b>	<b>p.e.</b>
<b>he18</b>	blau	0.3324	0.3533	12.18	571	0.1582

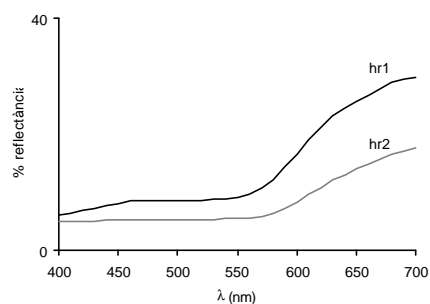
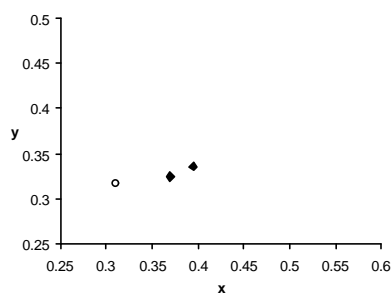
**Retaullet de la Mare de Déu i sants**

- hr1 rosa
- hr2 rosa
- hr3 blau
- hr4 gris
- hr5 gris
- hr6 verd
- hr7 verd
- hr8 daurat
- hr9 blau
- hr10 vermell
- hr11 gris/marró
- hr12 groc
- hr13 ocre

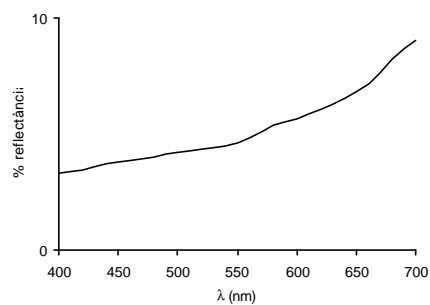
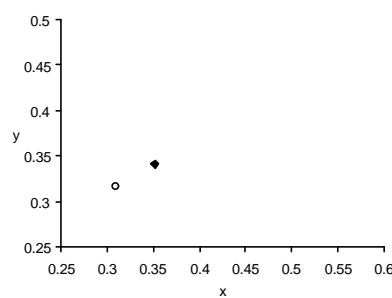




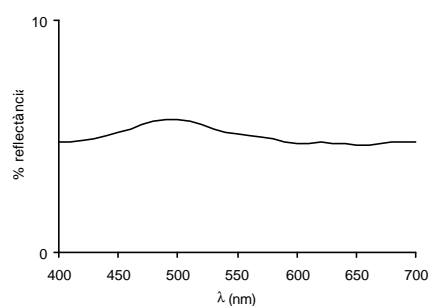
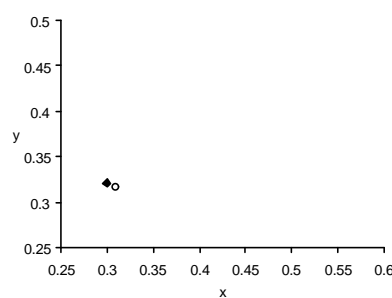
hr1 hr2  
hr11



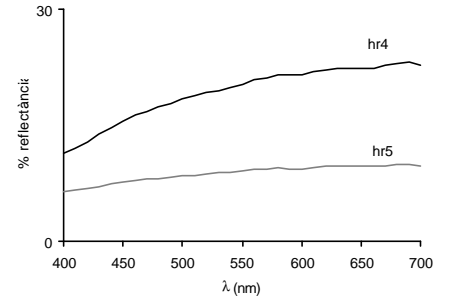
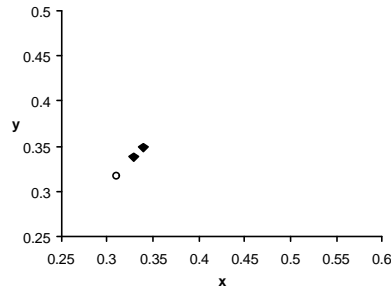
	color	x	y	Y	$I_D$	p.e.
<b>hr1</b>	rosa	0.3945	0.3359	11.65	597	0.2787
<b>hr2</b>	rosa	0.3694	0.3246	6.55	602	0.1820



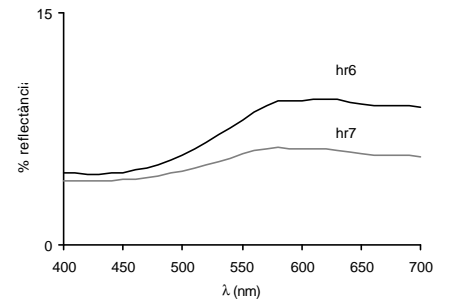
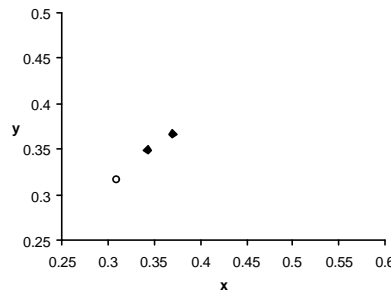
	color	x	y	Y	$I_D$	p.e.
<b>hr11</b>	marró	0.3516	0.341	4.9	585	0.1768



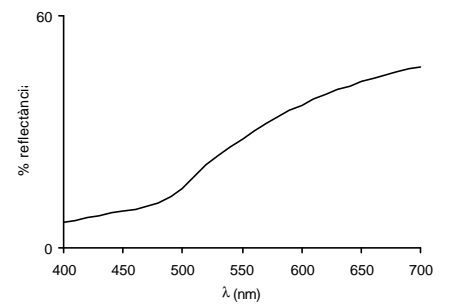
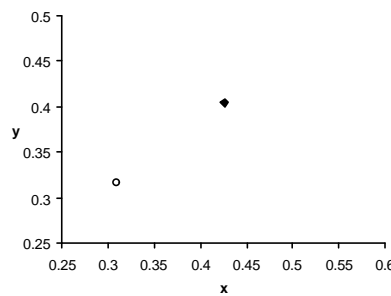
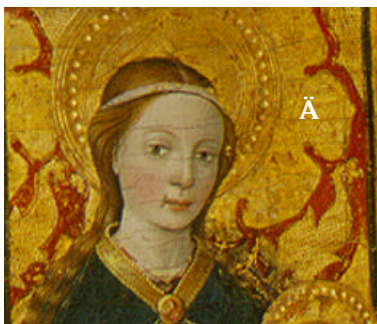
	color	x	y	Y	$I_D$	p.e.
<b>hr3</b>	blau	0.2994	0.3211	5.14	496	0.0368



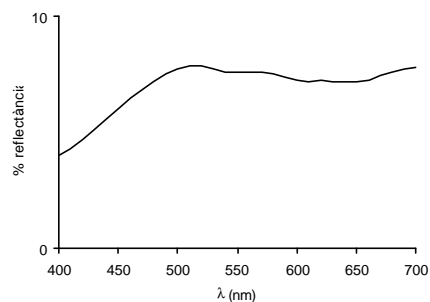
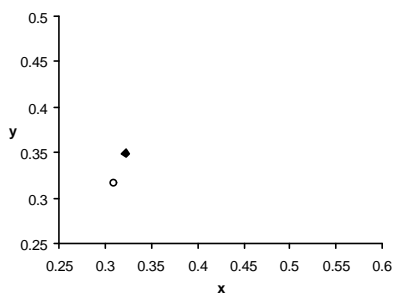
hr4	color	x	y	Y	$l_D$	p.e.
hr4	gris	0.3395	0.3488	20.16	576	0.1675
hr5	gris	0.3291	0.3383	9.08	576	0.1083



hr6	color	x	y	Y	$l_D$	p.e.
hr6	verd	0.3699	0.3667	7.86	580	0.2955
hr7	verd	0.3432	0.3489	5.68	578	0.1751

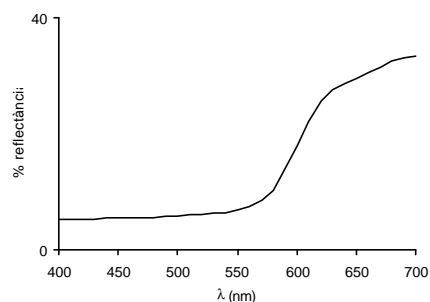
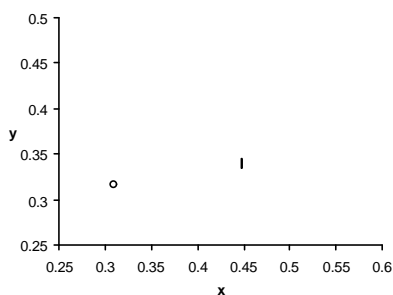


hr8	color	x	y	Y	$l_D$	p.e.
hr8	daurat	0.4259	0.4041	27.65	581	0.5541

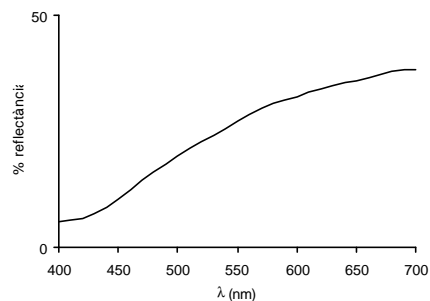
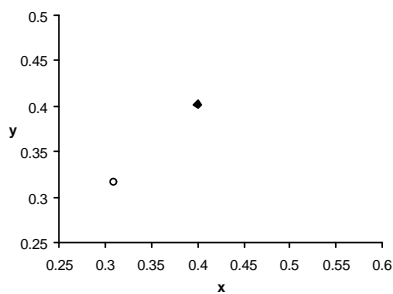


hr9  
hr10  
hr12

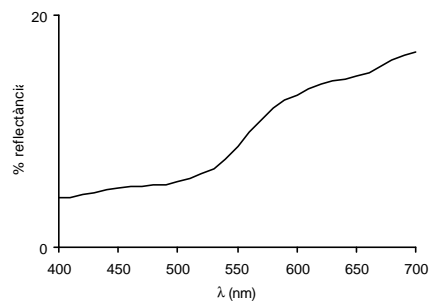
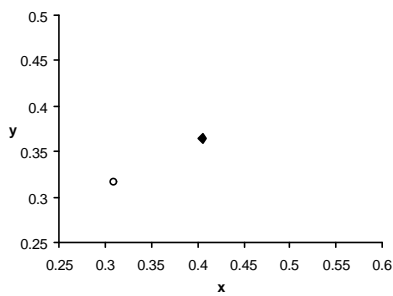
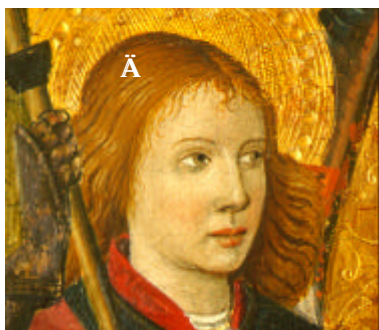
color	x	y	Y	$I_D$	p.e.
blau	0.3222	0.3492	7.48	565	0.1227



color	x	y	Y	$I_D$	p.e.
vermell	0.4472	0.3396	10.26	601	0.4265

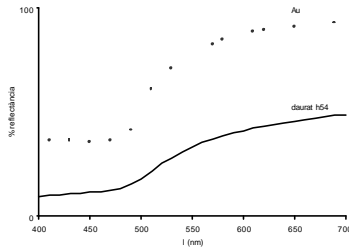


color	x	y	Y	$I_D$	p.e.
groc	0.4002	0.4018	26.56	578	0.4766

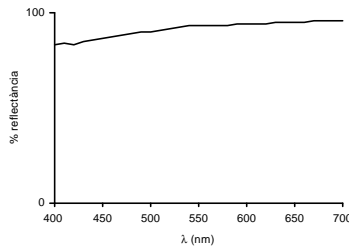


color	x	y	Y	$I_D$	p.e.
ocre	0.4055	0.3643	9.33	587	0.3861

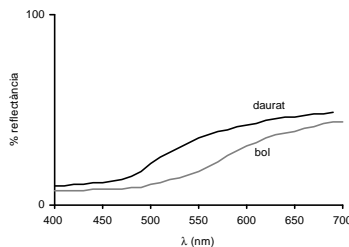
## 10.2. LÀMINES METÀL·LIQUES SOBRE BOL



Espectre de reflectància daurat h54(-) i Au (●).



Espectre de reflectància de Ag.



Espectre de reflectància bol i daurat.

La reflexió metàl·lica de l'or i de la plata es produeix pel comportament absorbent d'aquests elements a causa dels electrons deslocalitzats que formen part de l'enllaç metàl·lic. Un estat superficial de la làmina metàl·lica rugós comporta una disminució de la reflectància i una pèrdua de la característica lluïssor metàl·lica per dispersió de la llum en produir-se reflexió difusa. És per això que es preparen les superfícies brunyides per augmentar-ne la lluïssor i així l'aparença de metall massís. De totes maneres, a causa de les rugositats de la superfície els valors de reflectància es troben notablement per sota dels valors d'una superfície perfectament llisa, i amb el temps, a causa del desgast mecànic (neteja de pols,...) augmenten encara més les imperfeccions.

Per tant, la lluïssor, el color de les zones amb pa d'or o plata, és una reflexió superficial que afecta molt poc a les capes internes de la preparació. No obstant això, és ben conegut que la mal·leabilitat de l'or facilita que se'n puguin obtenir capes tan fines que la llum les travessa. Certament, les capes d'or dels retaules estudiats tenen gruixos que oscil·len entre una i tres micres, mentre que les de plata estan entre una i cinc micres.

Sistemàticament s'ha trobat una preparació de "bol" sota les capes metàl·liques, és a dir, una capa formada per argiles enriquides en hematites, i per tant, d'un color vermell característic. Molt probablement, la presència del bol té una doble raó: d'una banda, aportar un substrat relativament flexible, sobre el qual el pa d'or o la plata s'hi adaptin amb facilitat, i de l'altra, col·locar una capa que absorbeixi les radiacions visibles que, suposadament, deixa passar la fina capa d'or.

En aquesta secció del treball es vol analitzar la raó de la presència del bol, tant en capes d'or com de plata, especialment pel que fa al seu comportament òptic, atès que la justificació del color vermell podria ser l'esmentada absorció de les radiacions transmises per l'or (aportar un substrat flexible es podria fer amb argiles sense el color vermell del bol, per exemple).

Per això, s'ha modelitzat el comportament de capes fines d'or i de plata, s'ha avaluat la quantitat i la distribució espectral de la llum que les travessa per a diversos espessors, i s'ha estimat quantitativament el paper òptic de la presència de la capa de bol sota les capes metàl·liques.

S'ha partit de les dades de  $n$  (índex de refracció),  $k$  (coeficient d'absorció) i  $R$  (reflectància) obtingudes per altres autors (Landolt-Börnstein, 1962 per l'Au, i Vendrell 1978 per la plata), a partir de les



quals s'ha calculat la transmitància per diversos gruixos amb l'expressió<sup>1</sup>:

$$T = e^{-4pkt/l} \quad (\text{Galopin i Henry, 1972})$$

on  $t$ , és el gruix travessat per la llum.

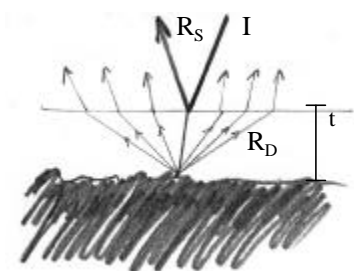
A les taules 1 i 4 es relacionen les dades de les constants òptiques de Au i Ag, també la transmitància interna ( $T$ ) calculades per a gruixos de 1, 2, 3 i 4 micres, respectivament per Au i Ag. Els gruixos calculats estan dins de la variació de gruixos determinats per a recobriments d'aquests dos metalls.

A les Taules 2, 3, 5 i 6 i a tall d'exemple, s'ha calculat el retorn de llum que es produiria en el cas de posar una làmina d'Au o de Ag sobre una preparació de bol (argiles i hematites) o de  $\text{PbCO}_3$ . Per la reflectància del bol s'han utilitzat els valors experimentals obtinguts directament sobre el retaule. S'ha triat carbonat de plom perquè és una de les capes de substrat més reflectants d'entre els materials utilitzats en aquestes obres, la reflectància s'ha mesurat de cerussita mineral mòlta (col·lecció Departament de Cristal·lografia i Mineralogia UB) i  $\text{PbCO}_3$  sintètic (producte Probus).

Es pot apreciar que la transmissió, tant de l'or com de la plata, per als gruixos calculats és sempre inferior a l'1%. Per tal de calcular la llum que retornaria en una aplicació del metall de 2  $\mu\text{m}$  de gruix sobre bol (argiles i hematites) o de  $\text{PbCO}_3$ , i que s'afegiria a la reflectància pròpia del metall, s'ha aplicat l'expressió següent:

$$T_F(I) = T^2(I) R_{\text{prep}}(I)$$

on  $R_{\text{prep}}$  és la reflectància difosa de la preparació cromàtica (bol o  $\text{PbCO}_3$ ) i  $T$  la transmitància interna de la làmina metàl·lica, i  $T_F$  la llum que retornaria en aquestes condicions<sup>1</sup>.



En aquesta expressió s'ha considerat que la llum travessa dues vegades la làmina metàl·lica, i que a més a més, es reflecteix sobre la preparació, sigui de bol o de blanc de Pb. Com es pot veure a les dades de les Taules 2,3 i 5,6 la incidència de llum reflectida sobre la capa de preparació, i que s'afegiria a la reflexió superficial, és de l'ordre del 0.005% o inferior. Tenint en compte que les reflectàncies de l'Au o de la Ag són superiors al 50% (90% en el cas de la plata), es pot concloure

<sup>1</sup> Els càlculs s'han fet considerant reflectància en incidència normal.

que l'esmentada reflexió no té cap incidència visual sobre el color observat, fos quin fos el color de la preparació inferior.

Probablement, el fet que els artesans observessin que les làmines d'or aplicades fossin lleugerament transparents en el verd, els fes intuir que col·locant una preparació d'un color complementari del que es transmetia, s'absorbiria aquesta llum i no afectaria el color observat en superfície.

**Taula 1**

l nm	Constants òptiques <sup>2</sup> Au			Transmitància interna Au T %			
	n	k	R	t 1 mm	t 2 mm	t 3 mm	t 4 mm
400	1.58	1.785	36	0.9455	0.8939	0.8452	0.7991
410							
420	1.57	1.8	36.2	0.9476	0.8979	0.8508	0.8062
430							
440	1.53	1.79	36.2	0.9502	0.9028	0.8578	0.8151
450							
460	1.45	1.74	35.8	0.9536	0.9093	0.8671	0.8268
470							
480	1.28	1.685	36.4	0.9568	0.9156	0.876	0.8382
490	0.97	1.705	38.3	0.9572	0.9163	0.8771	0.8395
500	0.94	1.75	41.5	0.957	0.9158	0.8764	0.8387
510							
520	0.67	2.01	60.8	0.9526	0.9074	0.8644	0.8234
530							
540	0.54	2.3	71	0.9479	0.8985	0.8517	0.8073
550							
560							
570							
580	0.42	2.75	82.7	0.9422	0.8877	0.8363	0.7879
590	0.37	2.82	85.1	0.9417	0.8868	0.8351	0.7864
600							
610							
620	0.35	3.16	88.9	0.938	0.8798	0.8252	0.774
630	0.31	3.12	89.5	0.9397	0.883	0.8297	0.7796
640							
650							
660	0.32	3.54	91	0.9348	0.8739	0.8169	0.7637
670							
680							
690							
700	0.28	3.8	93	0.9341	0.8725	0.8149	0.7612

Taula 2

<b>l</b> <b>nm</b>	<b>Transmitància</b> <b>interna Au</b> <b>T %</b>	<b>Reflectància</b> <b>R %</b>	<b>Transmitància</b> <b>T<sub>F</sub>%</b>
	<b>T<sub>Au</sub>=2 mm</b>	<b>bol</b>	
400	0.8939	7.88	0.00063
410		7.84	
420	0.8979	7.92	0.00064
430		8.06	
440	0.9028	8.25	0.00067
450		8.42	
460	0.9093	8.63	0.00071
470		8.84	
480	0.9156	9.21	0.00077
490	0.9163	9.86	0.00083
500	0.9158	10.81	0.00091
510		12.18	
520	0.9074	13.64	0.0011
530		14.77	
540	0.8985	16.06	0.0013
550		17.97	
560		20.29	
570		23.05	
580	0.8877	25.93	0.0020
590	0.8868	28.57	0.0022
600		31.05	
610		33.31	
620	0.8798	35.29	0.0027
630	0.8830	36.77	0.0029
640		38.02	
650		39.18	
660	0.8739	40.29	0.0031
670		41.56	
680		42.72	
690		43.65	
700	0.8725	44.22	0.0034

Taula 3

<b>l</b> <b>nm</b>	<b>Transmitància</b> <b>interna Au</b> <b>T %</b>	<b>Reflectància</b> <b>R %</b>	<b>Transmitància</b> <b>T<sub>F</sub>%</b>
	<b>T<sub>Au</sub>=2 mm</b>	<b>PbCO<sub>3</sub></b>	
400	0.8939	83.89	0.0067
410		85.16	
420	0.8979	86.18	0.0069
430		87.06	
440	0.9028	87.85	0.0072
450		88.71	
460	0.9093	89.56	0.0074
470		90.34	
480	0.9156	91.07	0.0076
490	0.9163	91.78	0.0077
500	0.9158	92.50	0.0078
510		93.32	
520	0.9074	94.09	0.0077
530		94.63	
540	0.8985	95.10	0.0077
550		95.71	
560		96.28	
570		96.70	
580	0.8877	97.03	0.0076
590	0.8868	97.36	0.0077
600		97.63	
610		97.71	
620	0.8798	97.77	0.0076
630	0.8830	97.89	0.0076
640		98.00	
650		98.10	
660	0.8739	98.17	0.0075
670		98.14	
680		98.10	
690		98.10	
700	0.8725	98.20	0.0075

**Taula 4**

<b>l nm</b>	<b>Constants òptiques<sup>3</sup> Ag</b>			<b>Transmitància interna Ag T %</b>			
	<b>n</b>	<b>k</b>	<b>R</b>	<b>t 1 mm</b>	<b>t 2 mm</b>	<b>t 3 mm</b>	<b>t 4 mm</b>
400	1.78	0.19	83.42	0.9456	0.8942	0.8456	0.7996
410	1.81	0.18	83.92	0.9460	0.8950	0.8467	0.8010
420	1.87	0.19	83.53	0.9456	0.8941	0.8455	0.7995
430	1.90	0.18	85.35	0.9460	0.8949	0.8466	0.8008
440	1.94	0.18	86.03	0.9461	0.8951	0.8469	0.8012
450	1.98	0.17	86.79	0.9462	0.8953	0.8472	0.8016
460	2.03	0.16	87.70	0.9461	0.8950	0.8467	0.8011
470	2.07	0.16	88.38	0.9462	0.8952	0.8470	0.8014
480	2.12	0.16	89.12	0.9460	0.8949	0.8466	0.8009
490	2.17	0.15	89.81	0.9459	0.8947	0.8462	0.8004
500	2.22	0.14	90.46	0.9457	0.8944	0.8459	0.8000
510	2.28	0.14	91.08	0.9454	0.8937	0.8449	0.7987
520	2.34	0.13	91.79	0.9450	0.8931	0.8440	0.7976
530	2.41	0.13	92.39	0.9445	0.8920	0.8425	0.7957
540	2.48	0.13	92.99	0.9439	0.8910	0.8410	0.7939
550	2.56	0.13	93.35	0.9432	0.8896	0.8391	0.7914
560	2.64	0.13	93.50	0.9425	0.8883	0.8372	0.7890
570	2.74	0.14	93.64	0.9414	0.8862	0.8343	0.7853
580	2.82	0.14	93.73	0.9407	0.8850	0.8325	0.7832
590	2.90	0.14	94.00	0.9401	0.8838	0.8309	0.7811
600	3.00	0.15	94.22	0.9391	0.8819	0.8282	0.7778
610	3.11	0.15	94.37	0.9379	0.8797	0.8251	0.7739
620	3.22	0.16	94.54	0.9368	0.8776	0.8222	0.7702
630	3.32	0.16	94.73	0.9359	0.8760	0.8198	0.7673
640	3.44	0.17	94.88	0.9347	0.8736	0.8166	0.7632
650	3.55	0.17	95.15	0.9337	0.8717	0.8139	0.7599
660	3.67	0.18	95.43	0.9325	0.8696	0.8109	0.7562
670	3.78	0.17	95.61	0.9316	0.8678	0.8084	0.7531
680	3.90	0.18	95.78	0.9305	0.8658	0.8056	0.7495
690	4.00	0.18	95.95	0.9297	0.8644	0.8037	0.7472
700	4.12	0.18	96.08	0.9287	0.8625	0.8010	0.7439

**Taula 5**

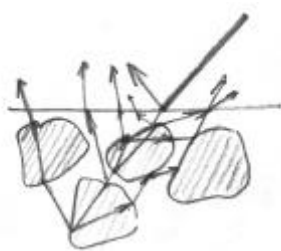
<b>l nm</b>	<b>Transmitància interna Ag T %</b>	<b>Reflectància R %</b>	<b>Transmitància T<sub>F</sub>%</b>
	<b>T<sub>Ag</sub>=2 mm</b>	<b>bol</b>	
400	0.8942	7.88	0.00063
410	0.8950	7.84	0.00063
420	0.8941	7.92	0.00063
430	0.8949	8.06	0.00065
440	0.8951	8.25	0.00066
450	0.8953	8.42	0.00067
460	0.8950	8.63	0.00069
470	0.8952	8.84	0.00071
480	0.8949	9.21	0.00074
490	0.8947	9.86	0.00079
500	0.8944	10.81	0.00086
510	0.8937	12.18	0.00097
520	0.8931	13.64	0.0011
530	0.8920	14.77	0.0012
540	0.8910	16.06	0.0013
550	0.8896	17.97	0.0014
560	0.8883	20.29	0.0016
570	0.8862	23.05	0.0018
580	0.8850	25.93	0.0020
590	0.8838	28.57	0.0022
600	0.8819	31.05	0.0024
610	0.8797	33.31	0.0026
620	0.8776	35.29	0.0027
630	0.8760	36.77	0.0028
640	0.8736	38.02	0.0029
650	0.8717	39.18	0.0030
660	0.8696	40.29	0.0030
670	0.8678	41.56	0.0031
680	0.8658	42.72	0.0032
690	0.8644	43.65	0.0033
700	0.8625	44.22	0.0033

**Taula 6**

<b>l nm</b>	<b>Transmitància interna Ag T %</b>	<b>Reflectància R %</b>	<b>Transmitància T<sub>F</sub>%</b>
	<b>T<sub>Au</sub>=2 mm</b>	<b>PbCO<sub>3</sub></b>	
400	0.8942	83.89	0.0067
410	0.8950	85.16	0.0068
420	0.8941	86.18	0.0069
430	0.8949	87.06	0.0070
440	0.8951	87.85	0.0070
450	0.8953	88.71	0.0071
460	0.8950	89.56	0.0072
470	0.8952	90.34	0.0072
480	0.8949	91.07	0.0073
490	0.8947	91.78	0.0073
500	0.8944	92.50	0.0074
510	0.8937	93.32	0.0075
520	0.8931	94.09	0.0075
530	0.8920	94.63	0.0075
540	0.8910	95.10	0.0075
550	0.8896	95.71	0.0076
560	0.8883	96.28	0.0076
570	0.8862	96.70	0.0076
580	0.8850	97.03	0.0076
590	0.8838	97.36	0.0076
600	0.8819	97.63	0.0076
610	0.8797	97.71	0.0076
620	0.8776	97.77	0.0075
630	0.8760	97.89	0.0075
640	0.8736	98.00	0.0075
650	0.8717	98.10	0.0075
660	0.8696	98.17	0.0074
670	0.8678	98.14	0.0074
680	0.8658	98.10	0.0074
690	0.8644	98.10	0.0073
700	0.8625	98.20	0.0073

### 10.3. CORRECCIÓ CROMÀTICA

El conjunt de colors mesurats, especialment els blancs, blaus i verds mostren un to groc molt superior al que fóra d'esperar en funció del color observat. En el cas dels verds, la longitud d'ona dominant calculada cau clarament en l'àmbit dels grocs. Aquest "engroguiment" s'aprecia igualment amb una visió de conjunt de cada una de les obres. És a dir, que la majoria dels colors (amb la probable excepció dels daurats i les laques vermelles) han virat cap el groc. Això es deu a l'envelliment dels components orgànics que formen l'aglutinant i les possibles capes de vernís envellit que recobreixen les capes pictòriques. No obstant això, els paisatges i les escenes representades en els retaules es segueixen interpretant perquè la percepció del color és una interpretació del cervell de l'estímul que reben els ulls (interacció de la llum amb la retina). De resultes de la complexitat del sistema de connexió de l'ull amb el cervell, hi ha un gran nombre d'efectes que poden interferir a la percepció del color, basat en les dues components sensorial i neurofisiològica. Per tant, el cervell "interpreta" la visió en relació a allò que "espera veure". Dit d'una altra manera, en la interpretació d'un paisatge hom veurà els arbres de color verd perquè "sap" que els arbres són de color verd, igualment com en la visió monocromàtica dels llums de sodi de moltes autopistes, hom "veu" colors, mentre que l'estímul que reben els ulls és pràcticament monocromàtic i compost exclusivament per llum groga de 589 nm.



Per tractar de reconstruir com devien ser els colors originals del retaules es proposa una correcció dels colors mesurats sobre la base d'un model, que es representa esquemàticament a la Figura, en el qual la llum travessa la possible capa de vernís (si hi és present), els grans del(s) pigment(s) i l'aglutinant. Si admetem que originalment, l'aglutinant i el vernís eren completament transparents (transmitàcia del 100% per a tot l'espectre visible), i que els pigments no han variat les seves propietats òptiques (són compostos inorgànics bastant estables), l'únic que ha modificat el seu color han estat els compostos orgànics de les pintures.

Per tant, l'espectre de reflectància difusa mesurat es veurà afectat per l'engroguiment del vernís i l'aglutinant, és a dir·

$$R_{CF}(\lambda) = T_V(\lambda) \cdot R_{CO}(\lambda)$$

on  $R_{CF}$  és la reflectància mesurada,  $R_{CO}$  la reflectància original, i  $T_V$  la transmitància de tot el conjunt de medi orgànic que travessa la llum.

Per tal de calcular  $T_V$ , s'ha partit dels colors blancs perquè presenten menys interferències per al càlcul a causa de la poca pendent

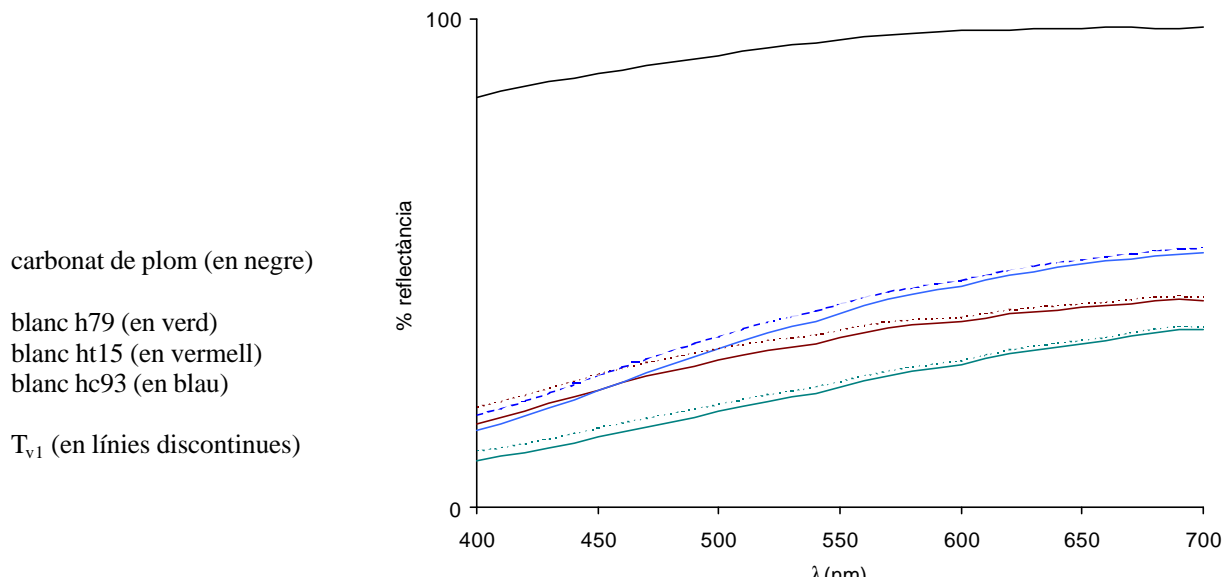
de les corbes de reflectància i que es tracta de pigments purs (blanc de plom) sense addició de cap altra substància. Per això s'ha preparat una capa pictòrica de blanc de Pb (carbonat de Pb) i se n'ha mesurat la reflectància difosa (en aquest cas aquestes dades es tracten com a estàndard de referència), i s'ha comparat amb els espectres mesurats sobre zones blanques (de blanc de Pb) dels retaules. En aquest cas, aplicant la fórmula anterior:

$$R_{BF}(\lambda) = T_V(\lambda) \cdot R_{ST}(\lambda)$$

on  $R_{BF}$  és la reflectància del blanc del retaules,  $R_{ST}$  el blanc estàndard preparat, i  $T_V$  la correcció cercada, la correcció serà:

$$T_V(\lambda) = (R_{BF}/R_{ST})(\lambda)$$

Al diagrama següent es mostren les corbes de reflectància espectral del blanc utilitzat com estàndard, d'uns blancs adquirits sobre un retaule (a tall d'exemple se n'han triat alguns de diferents retaules), com també la corba de transmitància obtinguda en cada cas:



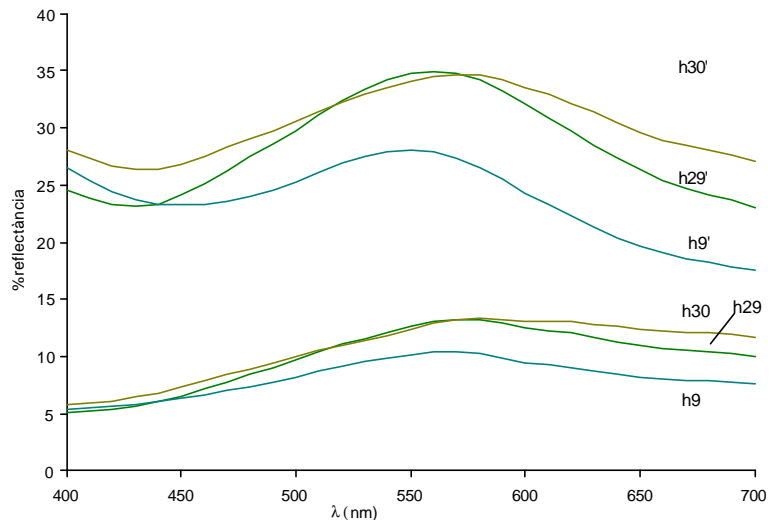
A partir de les dades  $T_V$  obtingudes s'han calculat, per a diversos exemples de diferents colors, les corbes de reflectància difosa que s'obtidrien en el cas que els components orgànics no estiguessin engroguits. Els càlculs s'han fet exclusivament per als colors verds, blaus i violetes, que són els que es veuen més afectats per

l'engroguiment, atès que els grocs, taronges i vermells ho són en menys mesura.

Pel cas dels verds, la correcció de les corbes de reflectància ha donat espectres amb un màxim de reflectància més proper al verd i colors més lluminosos, com es pot veure a la següent figura, en la qual les corbes de la part superior corresponen a les calculades:

En aquesta figura es posen com exemples h30, h29, h9 que corresponen a tres colors verds mesurats del retaule del Conestable.

h30', h29', h9' corresponen a les corbes corregides.



:S

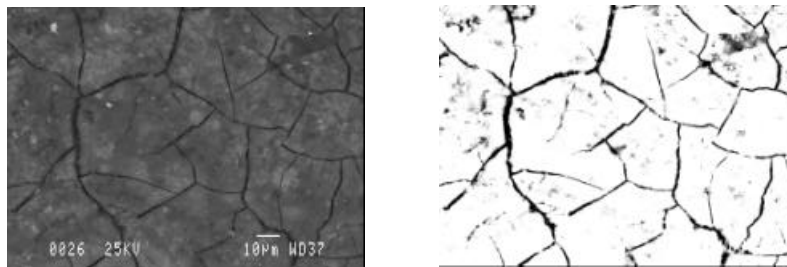
corbes originals i de les corregides varien sensiblement, la longitud d'ona dominant es corregeix uns 5 nm i la lluminositat augmenta amb valors de l'ordre de magnitud del 25-30 %. En qualsevol cas, les longituds d'ona dominants corresponen a un to groc; per tant, malgrat la correcció de l'engroguiment efectuada, aquesta no ha estat suficient i deu existir algun altre paràmetre que no ha estat tingut en compte en el model proposat.

Efectivament, l'observació de les mostres de color verd, tant en superfície com en secció, posa de manifest la presència d'un sistema de clivellat, al fons del qual apareix color vermell. És a dir, existeix una component de vermell que no ha estat tinguda en compte a l'hora de fer la correcció perquè aquesta no apareix en els blancs utilitzats com a patró pels càlculs. Mitjançant tractament d'imatges s'ha avaluat, sobre diverses imatges de superfície de mostres de color verd, el percentatge d'àrea aproximat que correspon a aquest clivellat.

S'ha obtingut un valor de l'ordre del 12%. Per tal de fer una simulació, i només a tall d'exemple, s'ha agafat com espectre de vermell el corresponent al bol (terra vermella). Havent aplicat aquesta correcció, s'han obtingut les següents corbes:

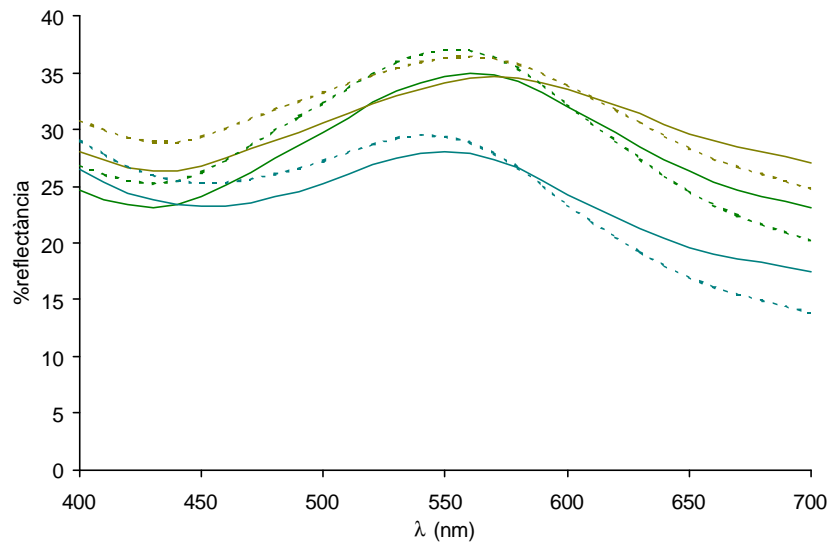


Imatge SEM de la cara superficial de la mostra H22 del retaule del Conestable. S'hi observa el clivellat.  
La imatge de la dreta correspon a la binarització de les clivelles amb tractament d'imatge.



h30', h29', h9' correspon a les corbes corregides.

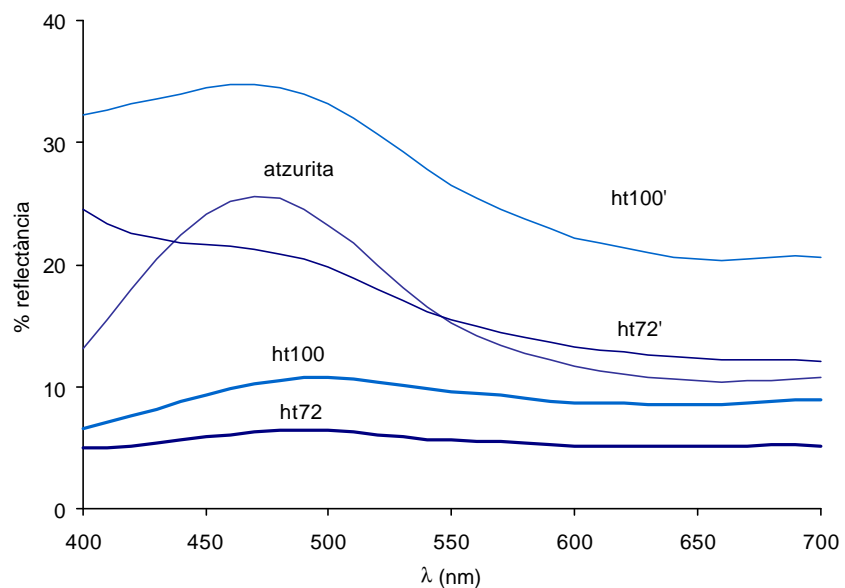
En línies discontinues es representen les correccions fetes considerant una contribució de vermell del 12% per cada cas.



Pels cas dels blaus, les corbes originals i corregides es representen a la següent figura:

En aquesta figura es posen com exemples ht100, ht72 que corresponen a dos colors blaus mesurats del retaule del Retaule de Sant Abdó i sant Senén. El blau ht100 correspon a una mescla de blanc de plom i atzurita, mentre que ht72 només és atzurita. En aquest darrer cas, ht72, cal tenir present que el medi aglutinant no és el mateix que pel pigment blanc i per tant la correcció no és l'adequada, no obstant això es posa com a exemple per veure l'efecte que tindria en el cas d'aplicar una correcció homogènia per tot el retaule.

ht100', ht72' corresponen a les corbes corregides.



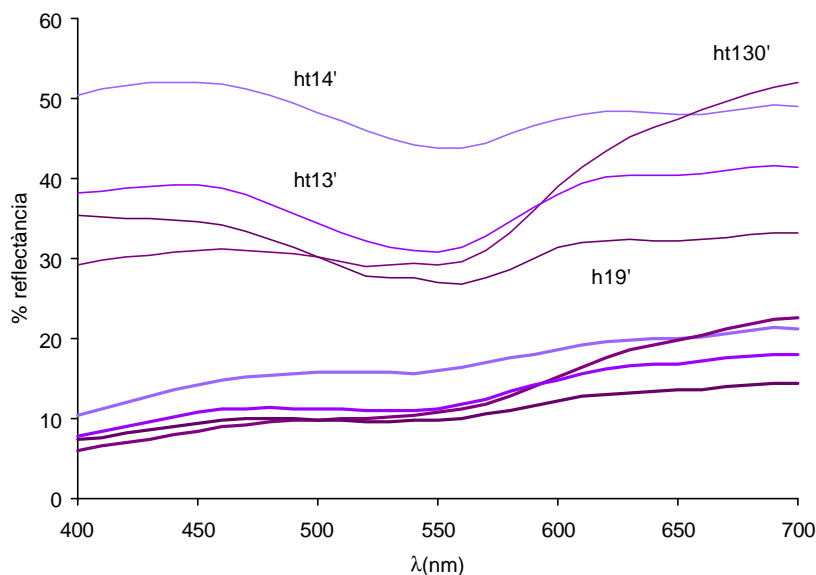
Com en el cas dels verds, la correcció proposada, augmenta la lluminositat de les corbes, i la longitud d'ona dominant es corregeix i cau clarament en el blau. De totes maneres es produeix un efecte d'augment

de reflectància entre 400 i 450 nm que tant trobem en les corbes corregides dels verd com dels blaus que el model no corregeix.

Pel que fa als colors violetes, la correcció es mostra a la següent figura:

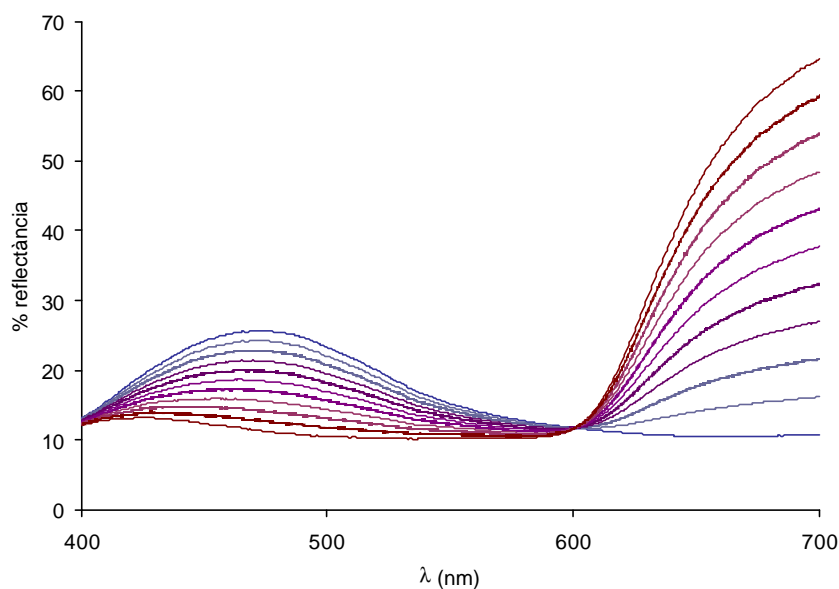
En aquesta figura es posen com exemples ht14, ht13, ht130 que corresponen a dos colors violetes mesurats del retaule de Sant Abdó i sant Senén, i h19 del retaule del Conestable.

h19', ht14', ht13', ht130' corresponen a les corbes corregides.



La lluminositat ha augmentat respecte de les corbes originals, però algunes de les longitud d'ona dominants calculades cauen encara fora del camp del violetes del sòlid de color, perquè són pràcticament al vermell, la qual cosa suggereix que de nou, com en el cas dels verds, hi ha una component de vermell que no ha estat corregida.

Per tal de comparar aquestes corbes amb les que probablement devien ser les originals s'han simulat barreges binàries de laca amb atzurita amb diverses proporcions, des d'un 10% de pigment laca vermell, fins al 90%. Els resultats es mostren a la figura següent:



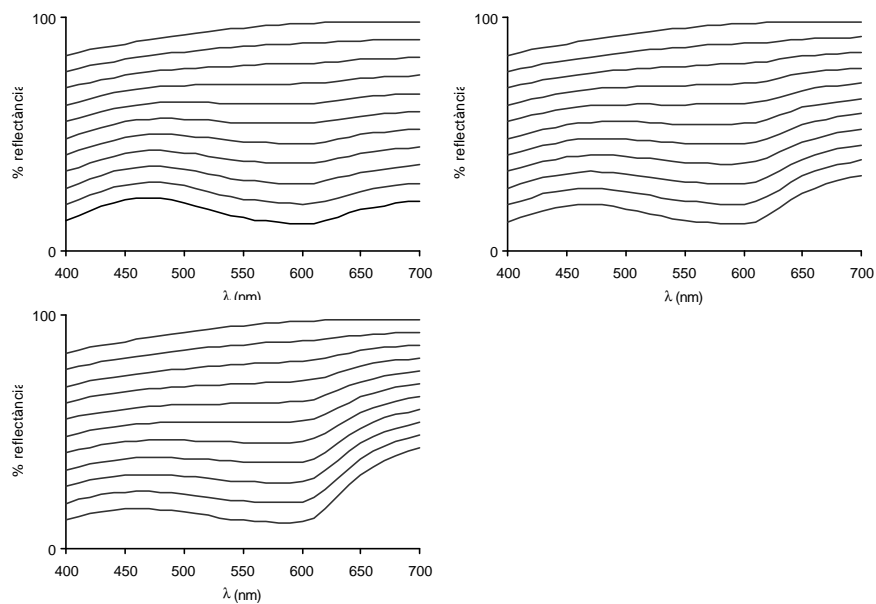
El pigment laca de color vermell utilitzat, correspon a una laca d'alum de l'àcid carmínic (producte Sigma-Aldrich).

Aquestes corbes no s'assemblen a les experimentals, perquè en els violetes gòtics hi ha també blanc de plom. A partir de les proporcions aproximades, estimades sobre les imatges de seccions transversals, s'han fet diverses barreges i s'ha simulat la seva dilució amb blanc de plom, com es mostra a la següent figura:

80% atzurita, 20% pigment laca i diluït amb blanc de plom.

60% atzurita, 40% pigment laca i diluït amb blanc de plom.

60% pigment laca, 40% d'atzurita i diluït amb blanc de plom.




---

### Bibliografia

- <sup>1</sup> GALOPIN, R.; HENRY, N.F.M., *Microscopic study of opaque minerals*. Heffer and Sors Ltd. Cambridge, 1972.
- <sup>2</sup> LANDOLT-BÖRNSTEIN, *Zahlenwertwe und Funktionen ans Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik, Technik. II Band Optische Konstantes*. Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1962.
- <sup>3</sup> VENDRELL SAZ, M. *Propiedades ópticas de minerales absorbentes y su relación con las propiedaes eléctricas*. Fundación Juan March (Serie Universitaria), 1978.

# 11

## CONCLUSIONS

### *General*

S'han determinat uns materials pictòrics comuns en tots els retaules estudiats. Aquesta uniformitat material entre les diferents obres permet acotar els productes que va utilitzar Jaume Huguet i establir-ne l'autenticitat. A més a més, les dades que es presenten són importants per tal d'analitzar i comprendre la pintura gòtica catalana d'aquest període, ja que fins ara no s'havien descrit mai. Per això, la inexistència de dades de referència de materials i tècniques pictòriques respecte a altres autors en el marc de la pintura catalana no permet establir comparacions amb els pintors coetanis.

Al llarg del treball es reflecteix en gran mesura la potencialitat de les tècniques de caracterització de materials, cosa que ha de contribuir que en projectes de restauració es contemplin les dades obtingudes com un pas fonamental per tal de prendre decisions i així desenvolupar un treball coordinat i amb un alt grau de coherència.

### *Materials i pigments caracteritzats*

La major part dels materials són sintètics amb processos de producció específics o en alguns casos, relacionats amb la tecnologia del vidre o a la dels teixits. Gairebé tots els materials són inorgànics, tret del pigment laca i els medis aglutinants. La relació de pigments caracteritzats correspon a:  $\text{PbCO}_3/2\text{PbCO}_3\text{Pb(OH)}_2$  (blanc de plom),  $2\text{CuCO}_3\text{-Cu(OH)}_2$  (atzurita),  $\text{HgS}$  (cinabri),  $2\text{PbOSnO}_2$  (pigment groc de plom i estany (tipus I), pigment verd de coure associat a una diversitat de fases,  $\text{Cu}_2\text{Cl(OH)}_3$  (atacamita, paratacamita,...), acetats i carbonats de coure, pigments terra (òxids de ferro), carbó amorf (negres de carbó de diferent procedència), pigment laca vermella (suggerim àcid carmínic), a més de les làmines de metall d'or i de plata.

### *Aglutinants*

L'aglutinant utilitzat en més extensió és el rovell d'ou o bé la barreja de rovell i clara d'ou. Això no obstant, trobem la utilització d'altres aglutinants per a determinats pigments: la cola animal per a l'atzurita, l'oli assecant per al verd de coure, mentre que per al pigment laca sembla ser la clara d'ou. L'aglutinant de les preparacions cromàtiques vermelles de les làmines metàl·liques, l'anomenat bol, és un medi proteic que suggereix cola animal.

### *Preparació*

El substrat de preparació és en tots els casos de guix aglutinat amb una petita proporció de medi proteic, probablement cola animal.

### *El bol i la seva funció*

La manera d'aplicar els daurats i els platejats està dins la línia tradicional dels dauradors. Les mesures dels gruixos de les làmines de metall determinades en les mostres i l'estudi del model de color demostren que la preparació vermella aplicada (bol) sota aquestes làmines, no afecta el cromatisme del metall. Es suposa, per tant, que pot fer un paper d'aportar plasticitat al substrat i també que en cas que es desprengui alguna part de làmina, aquesta quedi subtilment dissimulada.

### *Tècnica pictòrica i autenticitat*

La tècnica utilitzada és el tremp d'ou i la seva aplicació permet establir-la com una tècnica pròpia de Jaume Huguet, que correspon als corrents de l'època. Petites variacions d'aquesta tècnica ens donen idea de la intervenció d'altres col·laboradors, en concret en les preparacions cromàtiques dels retaules de Sant Abdó i sant Senén, i en el retaule de Sant Bernadí i l'àngel custodi. Dins la tècnica de Jaume Huguet s'hi troben barreges i superposició de capes que segueixen un criteri de clara intencionalitat cromàtica.

### *Alteracions*

Algunes alteracions són comunes a les diferents peces, com és el cas de la formació de pàtines superficials. Com més fosques s'observen aquestes pàtines (marró terrós), major proporció d'oxalat de calci s'hi determina. El seu origen es relaciona amb l'evolució dels medis orgànics (de l'aglutinant orgànic o en algun cas de vernissos, actualment degradats, o de capes de veladura), l'aportació de ions calci pot ser extern, del sulfat i carbonat de calci en suspensió a l'atmosfera. Sembla que els compostos de coure poden afavorir-ne la producció. També s'ha determinat la formació d'oxalat de calci en capes internes, cosa que es relaciona amb el medi orgànic, mentre que aquí l'aportació de ions calci tant prové del substrat de preparació, com dels medis aglutinants (solen contenir un petit percentatge de calci) i dels compostos associats a alguns pigments com en el cas del pigment laca. La textura de les capes cromàtiques superficials pot afavorir l'enfosquiment, com és el cas del pigment blau d'atzurita que, en ser aplicat amb dimensió de partícula gran, afavoreix la incrustació de partícules degudes a pols, aerosols, sutge, etc.

### *Despreniments i estat de conservació*

Els despreniments de massa pictòrica de colors vermells, especialment trobats al retaule del Conestable, es relaciona amb els pigments laca aplicats en capes gruixudes sobre preparacions de blanc de

plom i unes condicions d'humitat relativa variables al llarg del temps, paràmetre que ha estat molt fluctuant pel que fa al retaule del Conestable. L'ennegriment de les làmines de plata va associat a processos d'alteració comuns de la plata i la formació del sulfur.

El diferent estat de conservació de les peces es relaciona en bona part amb intervencions, restauracions i neteges antigues, especialment del retaule del Conestable, del de l'Epifania i el de Sant Bernadí i l'àngel custodi (reconstruït).

#### *Estudi del color*

En termes generals, l'enfosquiment, virant cap a groc, dels medis orgànics com a conseqüència del seu envelliment, dóna una tonalitat groga a tota la peça, que es reflecteix en les mesures del color i pel qual s'ha fet una proposta de model de color que disminueix aquest efecte. En aquest sentit, es podria adaptar un sistema d'il·luminació que corregeixi parcialment les tonalitats grogues.