



UNIVERSITAT POLITÈCNICA
DE CATALUNYA
BARCELONATECH

Del mur romànic al museu.

La tècnica de la pintura mural romànica i
del seu traspàs amb morters de caseïna.

Núria Oriols Pladevall

Setembre 2022

Tesi doctoral dirigida per:

Dra. Nati Salvadó i Cabré

Dr. Salvador Butí i Papiol



UNIVERSITAT POLITÈCNICA
DE CATALUNYA
BARCELONATECH

Programa de Doctorat en Polímers i Biopolímers

Del mur romànic al museu.

La tècnica de la pintura mural romànica i del seu traspàs amb morters de caseïna.

Tesi doctoral realitzada per:

Núria Oriols Pladevall

Dirigida per:

Dra. Nati Salvadó i Cabré

Dr. Salvador Butí i Papiol

Tesi presentada per obtenir el títol de Doctora
per la Universitat Politècnica de Catalunya

Departament d'Enginyeria Química - Escola Politècnica Superior d'Enginyeria de
Vilanova i la Geltrú (EPSEVG)

Barcelona, setembre 2022

ABSTRACT

An important collection of Romanesque wall paintings, detached from their original places at the beginning of the 20th century, is now preserved and exhibited in the Museu Nacional d'Art de Catalunya. To define their optimal conservation conditions, it is necessary to understand the chemistry of materials which were introduced at two key moments: the painting genesis and their transfer with casein mortars to a new support. Lime reactivity leaves different traces depending on the technique being *al fresco* or *al secco*, and magnesium ions or casein in the mortar influence the carbonation evolution.

In order to define the painting technique and to determine the chemical evolution of casein mortar ingredients, the carbonation process has been monitored in mock-ups and reference materials under controlled conditions. We have compared these results with historical painting sample analysis results. Complementary conventional techniques have been used: optical microscopy, scanning electron microscopy, infrared spectroscopy, RAMAN spectroscopy, X-ray diffraction, and, occasionally, liquid chromatography. Synchrotron-based techniques have also been used (μ SR-FTIR i μ SR-XRD) to determine the distribution of minority compounds in multi-layered systems and to get better spatial resolution, near 100 nm, in SR-RE-AFMIR analysis of calcium caseinates to identify carboxylates.

Calcium hydroxide carbonation in lime mortars and fresco paintings is an ongoing process that begins with the formation of Amorphous Calcium Carbonates, ACC. Influenced by the reaction medium composition, ACC sequentially transforms into different calcium carbonate polymorphs: hydrated ACC, anhydrous ACC, vaterite, aragonite and calcite. Casein presence slows down the carbonation process and the initial phases (ACC and vaterite) and hydroxycarbonates are stabilized. Magnesium ions from dolomitic lime stabilize aragonite and cause smaller ACC particle size. In contrast, only calcite is formed in calcitic mortars, although a thin layer of ACC remains stable over time on the surface. This amorphous layer has a vitreous nature and is formed on the pigments of fresco paints, regardless of the mortar being calcitic or dolomitic. So, its identification is a hint that the fresco technique was used.

The first polychrome layers from Sant Climent de Taüll are fresco painted. However, there are three polychrome layers accumulated as a result of the typically Romanesque three-tone procedure, and the last ones are painted *al secco*. For instance, the superficial layer containing minium and cinnabar pigments, chromatically altered by the presence of lead secondary reaction compounds (laurionite and plattnerite, among others), is painted *al secco*.

The casein mortar was prepared from cheese according to the *Secco Suardo* recipe, as we have determined by the phosphate compounds composition. The adhesion between casein mortars and original layers is correct because materials affinity is good. The original materials interact with ACC, vaterite and calcite, which are formed during the still active mortar carbonation. However, relative humidity and air quality must be strictly controlled. We have identified calcium and

magnesium formates in these layers and also non-carbonated hydroxides, especially brucite in dolomitic caseinates, which can react and form magnesium carbonates/hydroxycarbonates and other crystallites that can generate stresses. This reactivity and the presence of hydrated ACC both determine the relative humidity conditions for the exhibition of these paintings, where the calcium carbonate has been formed as in biogenic carbonation processes.

Key words

Romanesque wall painting / fresco painting / detachment and transfer / carbonation / casein / amorphous calcium carbonate ACC / magnesium hydroxide, brucite / dolomitic mortar / Sant Climent de Taüll / medieval polychromy

RESUM

Per definir les condicions òptimes de conservació de la pintura mural romànica arrencada a principis del segle XX del seu lloc d'origen i exposades actualment al Museu Nacional d'Art de Catalunya, cal entendre el comportament químic dels materials introduïts en dos moments decisius: la gènesi de les pintures i el seu traspàs a un nou suport amb morters de caseïna. La reactivitat de la calç deixa rastres diferents en funció de si les capes de policromia han estat aplicades al fresc o al sec, i l'evolució de la carbonatació varia si en el morter hi ha ions magnesi o caseïna.

Amb l'objectiu de definir la tècnica pictòrica i determinar l'evolució química dels ingredients dels morters de traspàs, hem estudiat el procés de carbonatació en maquetes i preparacions de materials de referència, en condicions controlades, i hem comparat els resultats amb les anàlisis de mostres de pintura històrica. Hem fet servir tècniques convencionals complementàries: microscòpia òptica, microscòpia electrònica, espectroscòpia d'infraroig, espectroscòpia RAMAN, difracció de raigs X i, puntualment, cromatografia líquida. També hem recorregut a tècniques amb llum sincrotró (μ SR-FTIR i μ SR-XRD) per visualitzar la distribució de compostos minoritaris en les mostres estratificades i per obtenir una millor resolució espacial, fins a 100 nm, en el cas de la tècnica SR-RE-AFMIR aplicada a caseïnats de calci, per identificar-hi glutamats i aspartats.

En conclusió, la carbonatació de l'hidròxid de calci en un morter- i en una pintura al fresc també és un procés continuat que s'inicia amb la formació de carbonat de calci amorf, ACC (Amorphous Calcium Carbonate) que, influenciat per la composició del medi de reacció, es transforma seqüencialment en diferents polimorfs de carbonat de calci: ACC hidratat, ACC anhidre, vaterita, aragonita i calcita. Hem vist que la presència de caseïna retarda el procés de carbonatació i estabilitza les fases inicials (ACC i vaterita) i hidroxicarbonats de calci. Hem constatat que l'ió magnesi de la calç dolomítica afavoreix l'aragonita i una mida de partícula més petita per l'ACC. En canvi, en morters calcítics es forma només calcita, tot i que a la superfície s'hi manté amb el pas del temps un fi estrat d'ACC. Aquest fi estrat de naturalesa amorfa, vítria, es forma sobre els colors d'un fresc, tant si el morter és calcíctic com dolomític. La seva identificació és, per tant, un indicatiu de la tècnica pictòrica al fresc.

A les primeres capes de policromia de Sant Climent de Taüll detectem aquests indicis del fresc. Tanmateix, hi observem fins a tres capes de policromia acumulades, resultat del procediment dels tres tons, típicament romànic, i les darreres pinzellades són al sec, com per exemple, les que contenen una barreja de mini i cinabri, amb alteracions cromàtiques per la presència de compostos de reacció secundaris de plom (laurionita i plattnerita, entre d'altres).

Els morters de caseïna es van preparar a partir de formatge, com evidencien els fosfats identificats, seguint les receptes de Secco Suardo. L'adhesió amb les capes originals és encara correcta, per la bona afinitat entre els materials i per la interacció amb l'ACC, la vaterita i la calcita, formades durant la carbonatació encara activa del morter. No obstant això, cal controlar estrictament la

humitat relativa i la qualitat de l'aire, a causa de la capacitat de reacció de les capes d'intervenció, on identifiquem formiats de calci i de magnesi i també hidròxids sense carbonatar, sobretot brucita en els caseïnats dolomítics que, en absència d'ions calci, pot formar carbonats/hidroxicarbonats o altres cristalls que generaran tensions. Conjuntament amb la presència d'ACC hidratat, això condiciona la humitat relativa de les sales d'exposició d'aquestes pintures que, en capes diferents, contenen carbonat de calci format a partir dels mateixos mecanismes que regeixen les carbonatacions biogèniques.

Paraules clau

Pintura mural romànica / pintura al fresc / arrencament i traspàs de pintura / carbontació / caseïna / carbonat de calci amorf ACC / hidròxid de magnesi, brucita / morter dolomític / Sant Climent de Taüll / policromia medieval

PRÒLEG

*En qualsevol obra d'art es poden registrar, almenys, tres actes:
el primer és el de la creació per part de l'artista,
el segon és l'acció del temps sobre l'obra;
i el tercer és l'acció de l'home.*

*Aquesta darrera, de la que en som protagonistes, pot expressar-se fonamentalment de dues maneres:
(1) reparant l'acció degeneradora o, en qualsevol cas, modificadora del temps;
(2) modificant l'estat del primer acte i, de vegades, també el del segon en situar l'obra en un nou context.¹*

Umberto Baldini - Teoria de la restauració i unitat de metodologia

La combinació de la química i la restauració m'han portat fins aquí: a presentar aquesta tesi focalitzada en la pintura mural romànica, que he anat fent en paral·lel a les activitats pròpies del laboratori d'anàlisi de l'Àrea de Restauració i Conservació Preventiva del Museu Nacional d'Art de Catalunya. Compaginar-ho, de vegades, ha requerit cert esforç i, sobretot, un munt de paciència per part dels qui m'envolten, que agraeixo.

En primer lloc, he d'agrair la bona disposició en aquest sentit de la Dra. Nati Salvadó i el Dr. Salvador Butí, plasmada en totes les minucioses correccions que han acompanyat la direcció de la recerca i en la paraula *ànims* tantes vegades escrita. Els agraeixo les oportunitats que m'han facilitat per accedir a instal·lacions científiques punteres i les seves lliçons de rigor en el mètode de treball.

També vull donar les gràcies molt sincerament a la Mireia Mestre, que mentre he realitzat la tesi ha estat la Cap de l'Àrea de Restauració i Conservació Preventiva del Museu Nacional d'Art de Catalunya. D'entrada, per haver-me donat l'oportunitat de treballar en el museu, la qual cosa m'ha permès accedir amb una proximitat extraordinària a la seva col·lecció de pintura mural, fet que ha contribuït a centrar el tema de recerca. I en segon lloc, per la seva comprensió i complicitat, especialment, en la recta final del projecte.

Són realment importants les aportacions de la Dra. Trinitat Pradell, del Departament de Física de la UPC, a qui dono les gràcies tant per les dades de difracció interpretades com pels seus comentaris sobre com enfocar la recerca i el seu acompanyament en les anàlisis. També agraeixo l'assistència de la Dra. Judith Juanhuix de la línia XALOC del sincrotró ALBA a l'hora de fer les mesures; la dels tècnics del Centre de Recerca en Ciència i Enginyeria Multiescala de Barcelona (UPC) i l'assistència dels tècnics de la línia B22 (MIRIAM) del sincrotró Diamond Light Source.

¹ Traducció de l'obra original d'Umberto Baldini del 1978 *Teoría del restauro e unità di metodologia* editada per Nardini Editore [Umberto Baldini, Teoría de la Restauración y unidad de metodología. Vol I. Hondarribia: Editorial Nerea (2002) p. 7]

Vull agrair la col·laboració en les publicacions de la Dra. Núria Jiménez, del Departament d'Enginyeria Química de la UPC, i la participació de la Dra. Marine Cotte i del Dr. Victor Gonzalez.

Un agraïment també pels conservadors d'art romànic del Museu Nacional d'Art de Catalunya, Jordi Camps i Gemma Ylla-Català, per facilitar les preses de mostres de pintura i un record amb gratitud pel químic Antoni Morer (1945-2020), antic responsable del laboratori del Museu Nacional d'Art de Catalunya, on encara es conserven les mostres que ell va analitzar.

A la Paz Marquès, restauradora especialitzada en pintura mural del Museu Nacional d'Art de Catalunya, l'agraïment per la seva col·laboració va acompanyat d'un sincer i emocionat desig de millora, per les circumstàncies que l'envolten tot just en el moment d'escriure aquestes ratlles. A la resta dels companys de l'Àrea els agraeixo les paraules d'ànims.

Vull esmentar també a la Teresa Novell, restauradora jubilada de pintura mural del Museu Nacional d'Art de Catalunya, per un comentari seu nascut de les experiències i de les observacions acumulades amb els anys, que ara dona sentit als resultats d'aquesta recerca. Comentava que “aquestes pintures necessiten una mica més d'humitat que la resta d'obres del museu”, referint-se, és clar, a les pintures murals arrencades i traspassades.

Finalment, moltes, moltes gràcies als de casa, a qui dedico aquesta tesi, al Bernat, al Pau i a la Martina, a tots tres, per la manera com han viscut i m'han acompanyat tot aquest temps. Agraeixo també la comprensió dels meus pares i els ànims del meu germà, dels amics i dels altres familiars.

Les línies de recerca relacionades amb el contingut d'aquesta tesi han donat lloc a diferents publicacions i comunicacions que tot seguit relacionem.

ARTICLES

Núria Oriols, Nati Salvadó, Tinitat Pradell, Núria Jiménez, Marine Cotte, Victor Gonzalez, Salvador Butí, “Carbonation of fresco mural paintings with a dolomitic mortar”, *Cem. Concr. Res.* 157 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2022.106828>.

Núria Oriols, Nati Salvadó, Tinitat Pradell and Salvador Butí, “Amorphous calcium carbonate (ACC) in fresco mural paintings”, *Microchemical Journal* Volume 154, May 2020, 104567 doi.org/10.1016/j.microc.2019.104567

COMUNICACIONS

Autors: Núria Oriols, Nati Salvador, Tinitat Pradell i Salvador Butí Núria Jiménez, Judith Juanhuix, Ibraheem Yousef

Pòster: The role of casein in the carbonation of transferred Romanesque mural painting

Congrés: 10th AUSE Conference and 5th ALBA User's Meeting, 2022, Cerdanyola del Vallès, 5-8 setembre 2022

Organització: AUSE (the Spanish Synchrotron User Association) i ALBA Synchrotron

Autors: Núria Oriols, Nati Salvador, Tinitat Pradell i Salvador Butí

Comunicació oral: Flesh colors in the Romanesque mural paintings of the central apse of Sant Climent in Taüll

Congrés: The Traces of the Colourful Souls. Visual and Material Arts in the Chromatic Middle Ages, Madrid, 2-4 mars 2022

Organització: Medieval Colors Network i Universidad Complutense de Madrid

Autors: Núria Oriols, Nati Salvadó, Salvador Butí i Tinitat Pradell

Pòster: Amorphous Calcium Carbonate (ACC) in fresco mural painting

Congrés: TECHNART 2019, Brugge, 7-10 maig 2019

Organització: The University of Antwerp (AXES group and Conservation Studies) and Musea Brugge (Municipal Museums of Bruges)

Autors: Núria Oriols, Nati Salvadó, Salvador Butí i Trinitat Pradell

Pòster: The role of magnesium in the carbonation of lime mortars in mural paintings

Congrés: TECHNART 2019, Brugge, 7-10 maig 2019

Organització: The University of Antwerp (AXES group and Conservation Studies) and Musea Brugge (Municipal Museums of Bruges)

Autors: Núria Oriols, Nati Salvadó, Salvador Butí i Trinitat Pradell

Pòster: Synchrotron based μ -XRD of flesh colors in the Romanesque mural paintings of the central apse of Sant Climent in Taüll

Congrés: SR2A. The 8th International Conference on Synchrotron Radiation and Neutrons in Art and Archaeology, Portsmouth, 3-7 setembre 2018

Organització: Diamond Light Source, the Mary Rose Trust and ISIS Neutron and Muon Source

TAULA DE CONTINGUTS

Abstract	v
Resum	vii
Pròleg	ix
Taula de continguts	xiii
Llistat de Figures	xvii
Llistat de Taules	xxvii
Llistat d'abreviatures i símbols	xxix

Capítol 1: Introducció1

Capítol 2: Plantejament i metodologia experimental9

2.1 Materials	11
2.1.1 Procediment per pintar amb la tècnica pictòrica al fresc	11
2.1.2 Preparació de materials de referència	12
2.1.2.1 Maquetes de pintura mural	14
2.1.2.2 Referències de capes de morter i de capes d'intervenció	18
2.1.2.3 Gotes d'aigua de calç o de dissolucions aquoses saturades de $\text{Ca}(\text{OH})_2$	21
2.2 Condicions ambientals	25
2.3 Preparació de mostres	27
2.4 Tècniques instrumentals d'anàlisi	28
2.4.1 Microscòpia òptica (MO)	28
2.4.2 Microscòpia electrònica de rastreig amb espectroscòpia dispersiva de raigs X (SEM-EDS) i amb feix d'ions focalitzat (FESEM-FIB)	28
2.4.3 Microespectroscòpia d'infraroig μFTIR	29
2.4.4 Nano espectroscòpia d'infraroig	30
2.4.5 Difracció de raigs X	32
2.4.6 Espectroscòpia RAMAN	33
2.4.7 Cromatografia líquida d'alta resolució	33
2.5 Bandes d'absorció vibracionals d'interès pel nostre estudi	34
2.5.1 Bandes de vibració Raman	34
2.5.2 Bandes de vibració IR	34
2.5.2.1 Polimorfs de carbonat de calci	34
2.5.2.2 Proteïnes	35
2.5.2.3 Fosfats a les proteïnes i a la caseïna	37
2.5.2.4 Fosfats inorgànics a la llet i a les micel·les de caseïna	38
2.5.2.5 Carboxilats de les proteïnes	39
2.6 Bibliografia	41

Capítol 3: L'empremta dels tractats medievals en la pintura mural de Sant Climent de Taüll: el procediment dels tres tons a la policromia dels rostres i dels vermells ...45

3.1	Introducció.....	47
3.2	Experimental	57
3.2.1	Relació de mostres estudiades	57
3.2.2	Resultats obtinguts.....	58
3.3	Els tres tons a les pintures de Sant Climent de Taüll. Tècnica, materials i coincidència amb els tractats	67
3.3.1	Policromia de les carnacions.....	67
3.3.2	Policromia dels cabells	78
3.3.3	Policromia de les línies de dibuix	80
3.3.4	Policromies vermelles.....	82
3.3.5	La terna cromàtica o els tres tons.....	88
3.4	Comentaris sobre la tècnica pictòrica	91
3.5	Conclusions	93
3.6	Bibliografia.....	95

Capítol 4: El procés de carbonatació en la pintura mural al fresc99

4.1	Introducció.....	101
4.1.1	Carbonat de calci amorf i fases transitòries	101
4.1.2	Fases cristal·lines de CaCO_3	105
4.1.3	La carbonatació en morters de calç.....	107
4.2	Materials i tècniques d'anàlisi	109
4.3	Resultats i discussió.....	111
4.3.1	Carbonatació de dissolucions diluïdes i saturades de Ca(OH)_2 i del tel superficial format sobre la dissolució sobrenedant d'una suspensió de pasta de calç.....	111
4.3.2	Carbonatació de dispersions de pigments en dissolucions saturades de Ca(OH)_2	119
4.3.3	Carbonatació a la superfície de les maquetes de morters de calç.....	120
4.3.4	Carbonatació en les maquetes de pintura al fresc	121
4.4	Conclusions	128
4.5	Bibliografia.....	129

Capítol 5: El procés de carbonatació en una pintura al fresc amb morter dolomític 133

5.1	Introducció.....	135
5.2	Materials i tècniques d'anàlisi	143
5.3	Resultats i discussió.....	144
5.3.1	Influència del Ca(OH)_2 en la reactivitat del Mg(OH)_2	144
5.3.1.1	Dissolució saturada d'hidròxid de magnesi	145
5.3.1.2	Dissolucions saturades d'hidròxid de calci i d'hidròxid de magnesi	147
5.3.1.3	Pastes d'hidròxid de magnesi i d'hidròxid de calci	148
5.3.2	Comparació del creixement cristal·lí entre calç calcítica i calç dolomítica	150
5.3.2.1	Dissolució sobrenedant d'una suspensió de pasta de calç deixada reposar	150

5.3.2.2	Tel superficial format sobre la dissolució sobrenedant d'una suspensió de pasta de calç.....	153
5.3.3	Monitoratge de la carbonatació en maquetes de morters	156
5.3.3.1	Evolució de la carbonatació	156
5.3.4	Carbonatació en la pintura al fresc amb morter dolomític	158
5.4	Conclusions	166
5.5	Bibliografia.....	167

Capítol 6: Influència de la caseïna en el procés de carbonatació 175

6.1	Introducció.....	177
6.1.1	Descripció de la caseïna i de la seva reactivitat amb ions Ca^{2+}	179
6.2	Materials i tècniques d'anàlisi	187
6.3	Resultats i discussió.....	189
6.3.1	Presència d'hidròxids de Ca^{2+} i de Mg^{2+}	190
6.3.2	Formació d'ACC	193
6.3.3	La caseïna a la superfície.	195
6.3.3.1	Determinació de modificacions per espectroscòpia d'infraroig.....	195
6.3.3.2	Descripció de la morfologia superficial amb tècniques de microscòpia	197
6.3.4	Interaccions de la caseïna amb els cations Ca^{2+} i/o Mg^{2+}	200
6.3.4.1	Estudi de les interaccions dels fosfats per espectroscòpia d'infraroig	201
6.3.4.2	Estudi de les interaccions dels grups carboxílics mitjançant SR-RE-AFMIR	203
6.3.5	Polimorfs de $CaCO_3$ formats en l'evolució de la carbonatació.....	205
6.3.6	Estructura i descripció de la morfologia del caseïnat a escala microscòpica	209
6.3.7	Propietats del caseïnat de calci com adhesiu de traspàs de pintura mural	213
6.4	Conclusions	215
6.5	Bibliografia.....	217

Capítol 7: Estat de conservació de les pintures murals arrencades i traspassades amb caseïna..... 221

7.1	Introducció.....	223
7.1.1	Procediment per a l'arrencament i traspàs de pintura mural	227
7.1.1.1	Condicionament inicial de la superfície pictòrica: goma laca o llet?	227
7.1.1.2	Encolat de les teles d'strappo. La funció de la gelatina (col·lagen).....	228
7.1.1.3	Morters d'anivellament.....	233
7.1.1.4	Capa d'intervenció amb caseïnat de calci. Varietat de receptes.....	234
7.1.1.5	Adhesió a un nou suport	235
7.1.2	Estat de conservació de la pintura mural arrencada i traspassada.....	237
7.2	Materials i tècniques d'anàlisi	239
7.3	Resultats i discussió.....	242
7.3.1	Caracterització de preparacions de referència de caseïnats	242
7.3.1.1	Canvis en la morfologia de la caseïna a la superfície	242
7.3.1.2	Interacció dels fosfats amb els ions Ca^{2+} i/o Mg^{2+}	244
7.3.1.3	Interacció dels grups carboxílics amb els ions Ca^{2+} i/o Mg^{2+}	248
7.3.1.4	Lípids.....	250
7.3.1.5	Evolució de la carbonatació.....	251

7.3.1.6	Síntesi del comportament químic de cada tipus d'ingredient dels caseïnats	255
7.3.2	Caracterització de mostres de pintura mural arrencada i traspasada	257
7.3.2.1	Identificació de proteïnes: caseïna i cola animal	257
7.3.2.2	Evolució de la carbonatació.....	260
7.3.2.3	Interacció dels fosfats amb els ions Ca^{2+} i/o Mg^{2+}	263
7.3.2.4	Interacció dels grups carboxílics amb els ions Ca^{2+} i/o Mg^{2+}	265
7.3.2.5	Ingredients i receptes per a l'elaboració de caseïnats	266
7.3.2.6	Identificació de formiats de Ca^{2+} i de Mg^{2+}	267
7.3.3	Algunes notes sobre l'estat de conservació de les capes d'intervenció	271
7.4	Conclusions	275
7.5	Bibliografia.....	276

Capítol 8: La tècnica pictòrica de la pintura romànica sobre el mur 279

8.1	Introducció.....	281
8.2	Materials i tècniques d'anàlisi	287
8.3	Resultats i discussió.....	290
8.3.1	Caracterització de mostres de maquetes	290
8.3.2	Caracterització de mostres de pintura mural romànica	293
8.3.2.1	Capes de policromia blava.....	293
8.3.2.2	Efectes de la carbonatació en mostres de pintura de Sant Climent de Taüll	301
8.3.2.3	Distribució d'oxalats en les mostres analitzades.....	303
8.4	Conclusions	306
8.5	Bibliografia.....	308

Capítol 9: Conclusions 311

Capítol 10: Annex A: Síntesi 315

LLISTAT DE FIGURES

- Figura 2.1.** Esquema de distribució de la policromia i imatges del procés de realització de la Maqueta 1.
- Figura 2.2.** Esquema de distribució de la policromia i imatges del procés de realització de la Maqueta 2 que conté les primeres capes al fresc i les segones al sec, aglutinades amb diferents substàncies.
- Figura 2.3.** Secció estratigràfica d'un fragment de policromia vermella de la Maqueta 3 amb una única capa de color, al fresc de morter dolomític.
- Figura 2.4.** Representació del sistema morter-pinzellada, quan els pigments s'apliquen barrejats només amb aigua (A) o barrejats amb aigua de calç (B).
- Figura 2.5.** Imatges dels resultats de les proves mecàniques d'adhesió dels pigments al morter.
- Figura 2.6.** Caseïnes obtingudes a partir de formatge (1) i de llet (2) utilitzades per l'elaboració de patrons de caseïnats de calci (3)
- Figura 2.7.** Esquema resum de les preparacions amb calç en pasta (*limes putty*, en anglès) i amb hidròxids
- Figura 2.8.** A: esquema de l'evolució de l'assecat a l'aire d'una gota d'aigua de calç (monitoratge continu). B: esquema del procediment seguit per aturar el procés de carbonatació en un moment precís (monitoratge discontinu).
- Figura 2.9.** Esquema amb imatges de microscòpia òptica on mostrem l'evolució de la carbonatació segons les diferents zones d'una gota d'aigua de calç dolomítica.
- Figura 2.10:** Representació gràfica de la variació de les solubilitats del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i del CO_2 en funció de la temperatura i, en el cas del CO_2 , de la pressió parcial de CO_2
- Figura 2.11.** Imatges de seccions transversals obtingudes amb un equip FESEM-FIB (Focused Ion Beam).
- Figura 2.12.** Imatges de microscòpia de la preparació de la mostra sobre una finestra de ZnS per ser analitzada amb SR-RE-AFMIR. Es tracta d'una secció transversal de caseïnat de calci de proporció caseïna: $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 2:1 de 500 nm de gruix.
- Figura 2.13.** Esquema de les posicions de les vibracions de tensió asimètrica $\nu_a\text{COO}^-$ dels glutamats i aspartats, en l'espectroscòpia d'infraroig, segons quin sigui el mode de coordinació: (1) bidentada, amb desplaçaments cap a números d'ona més baixos, respecte de la posició del carboxilat iònic; (2) monodentada, amb desplaçaments cap a números d'ona més alts; o (3) de pont, al voltant de les posicions dels carboxilats iònics.
- Figura 3.1.** Esquema que mostra les influències i relació entre els continguts dels diferents tractats medievals (adaptat de Mark Clarke, 2001).
- Figura 3.2.** Imatge del foli 87r del manuscrit Cod. Guelf. 69 Gud. lat. (Katalog-Nr. 4373) arxivat a Herzog August Bibliothek a Wolfenbüttel (Alemanya) que correspon als capítols del tractat de Teòfil on es descriu "La barreja dels pigments per als cossos nus"
- Figura 3.3.** Imatges de detall de les figures de la Mare de Déu, del Crist en Majestat i de Sant Joan de la pintura mural de l'absis de Sant Climent de Taüll, que es conserven al Museu Nacional d'Art de Catalunya.
- Figura 3.4.** Difractogrames $\mu\text{SR-XRD}$ ($\lambda=1,0333\text{\AA}$) d'una secció transversal de 26 μm de gruix de la mostra de policromia de carnació R-00-M2.
- Figura 3.5.** Imatges comparades i mapes elementals SEM-EDS de dues mostres que contenen el pigment ocre groc (goethita, $\text{FeO}(\text{OH})$ + silicats). A dalt, la mostra de policromia de carnació R-00-M2 i a baix, la mostra de policromia ocre groc R-98-2a
- Figura 3.6a.** Espectres μFTIR de diferents capes de policromia del to mitjà M de carnació (*membrana*), on s'observa la variabilitat de proporció entre el guix $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i l'ocre groc (goethita $\text{FeO}(\text{OH})$ + fil·losilicats).
- Figura 3.6b.** Espectres μFTIR de diferents capes de policromia del to mitjà M de carnació comparats amb un espectre de policromia dels cabells R-13-29, en l'interval $670\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$.
- Figura 3.7.** Difractogrames $\mu\text{SR-XRD}$ ($\lambda=1,0333\text{\AA}$) d'una secció transversal de 26 μm de gruix de la mostra de policromia de carnació R-13-21 que conté el to fosc rosat R (capa 4), associat al color *rosa* descrit en els tractats medievals.

Figura 3.8. Imatge d'un detall d'un element decoratiu corresponent a un to fosc bru, similar al to/color *posc* P de les carnacions. Imatge de microscòpia òptica de la superfície i d'una secció transversal de la mostra R-13-33. Imatge SEM d'electrons retrodispersats i mapes EDS dels elements Hg, S, Ca i Fe. Es comparen els espectres d'infraroig d'aquesta mostra i el de la mostra R-16-5 (to fosc bru P) *posc* de les carnacions

Figura 3.9. Imatges SEM d'electrons retrodispersats, BSE, i secundaris, SE, de la policromia d'una línia negra (a: mostra R-16-6) i de policromia dels cabells (b: mostra R-13-29).

Figura 3.10. Imatges SEM de capes de policromia blanca, on s'observa la morfologia de les partícules que les formen. En els estrats blancs, s'hi identifica la presència d'unes poques partícules discretes que contenen estronci Sr, com s'observa en l'espectre EDS.

Figura 3.11. Imatges de microscòpia òptica i microscòpia electrònica de dues seccions estratigràfiques de la policromia blanca del nimbe de la Mare de Déu (1: mostra R-13-32-1; 2: mostra R-13-32-2)

Figura 3.12. Espectres μ FTIR de diferents capes de color blanc.

Figura 3.13. Esquerra: Imatge de microscòpia òptica de l'anvers de la mostra R-13-29 on s'observa la presència de partícules vermelles de Fe_2O_3 en la matriu de goethita $\text{FeO}(\text{OH})$ barrejada amb negre.

Figura 3.14. Difractogrames μ SR-XRD ($\lambda=1,0333\text{\AA}$) de la secció transversal de 26 μm de gruix de la mostra R-13-29.

Figura 3.15. Fotografia de les restes d'unes línies de dibuix realitzat amb pinzell, que han quedat visibles sobre els murs originals, després de l'arrencament de les pintures de Sant Climent de Taüll, © P.Marquès, 2013

Figura 3.16. Imatge de microscòpia òptica d'una secció transversal de la mostra R-13-29.

Figura 3.17. Imatges de microscòpia òptica, espectres μ FTIR i mapes de distribució d'elements SEM-EDS de dues mostres procedents de la figura de sant Joan: 1-mostra V-13-28 del llibre que sustenta i 2-mostra V-13-38 de les vestidures.

Figura 3.18. Difractograma μ SR-XRD de la capa vermella de la secció transversal de 26 μm de gruix de la mostra V-13-14.

Figura 3.19. Difractograma μ SR-XRD ($\lambda=0,979256\text{\AA}$) de la capa amb vermell alterat, de la secció transversal de 26 μm de gruix de la mostra V-13-28 (mostra 1 de la **Figura 3.17**).

Figura 3.20. Difractograma μ SR-XRD ($\lambda=0,979256\text{\AA}$) de la capa amb vermell alterat, de la secció transversal de 26 μm de gruix de la mostra V-13-26.

Figura 3.21. Difractograma μ SR-XRD ($\lambda=0,979256\text{\AA}$) de la capa amb vermell alterat, de la secció transversal de 26 μm de gruix de la mostra V-13-16.

Figura 3.22. Detalls i resultats d'anàlisi de la pintura mural de Sant Climent de Taüll en els quals s'observa la utilització dels tres tipus de vermell, seguint el procediment de la terna cromàtica o tres tons.

Figura 3.23. Els rostres de les figures de sant Joan d'altres pintures murals presenten un resultat molt semblant pel que fa a la disposició dels tons *membrana*, *rosa*, *posc* i *lumen*.

Figura 3.24. Rostres de frontals d'altar, com el d'Ix o el de la Seu d'Urgell on s'hi observa una disposició dels tons *membrana*, *rosa*, *posc* i *lumen* similars a la dels rostres de la pintura mural.

Figura 3.25. Esquema del procediment pictòric seguit per policromar el rostre de la figura de sant Joan a les pintures murals de Sant Climent de Taüll, a partir de l'estudi realitzat.

Figura 3.26. Espectres μ FTIR de capes de diferents tons i colors relacionats amb la policromia dels rostres on s'evidencia la presència d'oxalats de calci ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$).

Figura 4.1. Esquema del diagrama de fases binari suggerit per les dissolucions aquoses de carbonat de calci, que inclouen regions de coexistència de fases líquid-líquid. Adaptat de les referències [6, 9 i 11]

Figura 4.2. Esquema d'un hipotètic *energy landscape* o diagrama d'estabilitat pel sistema carbonat de calci, adaptat de les referències [16 i 20].

Figura 4.3. Diferents hàbits cristal·lins dels polimorfs anhidres de CaCO_3 . 1a: hexagonal escalenoèdric; 1b: hexagonal romboèdric; 2: ortoròmbic prismàtic i 3: hexagonal esferulític. Imatges de microscòpia òptica i electrònica de cristalls formats en les gotes d'aigua de calç (calcítica i dolomítica) preparades segons el procediment exposat en el capítol 2.

Figura 4.4. Imatges de microscòpia òptica on es comparen les estructures formades en el perímetre de les gotes GCa saturada i GCa100 diluïda.

Figura 4.5. Imatges de microscòpia electrònica SEM del perímetre d'una gota DCa, on s'observa la presència d'agregats de nanopartícules.

Figura 4.6. Espectre μ FTIR de la pel·lícula vítria formada en el perímetre de la gota (zona Z₃)

Figura 4.7. Imatges de microscòpia òptica de les partícules esferulítiques formades en el menisc de la gota: (a) per transmissió amb llum polaritzada, (b) per reflexió amb camp clar i (c) per reflexió amb camp fosc.

Figura 4.8. Imatges de microscòpia electrònica SEM -SE de les partícules esferulítiques formades en el menisc de la gota

Figura 4.9. Imatges de microscòpia òptica i electrònica on s'observa la distribució bidimensional de les partícules d'ACC tipus I i II coincidents amb els models de separació de fases líquid-líquid binodal i espinodal

Figura 4.10. Esquema del diagrama de fases binari proposat per les dissolucions aquoses de carbonat de calci, relacionat amb l'esquema de les gotes de dissolucions saturades de Ca(OH)₂ de les que hem monitorat la carbonatació.

Figura 4.11. a) Es comparen un espectre μ FTIR de la pel·lícula vítria formada en el perímetre de la gota (Z₃) i un espectre μ FTIR de les partícules esferulítiques (plans i cadenes) formades en el menisc de la gota (Z₁), on s'observen les bandes característiques de l'ACC. b) L'espectre Z₁ conté ACC tipus I i tipus II i s'observa un desdoblament de bandes en la vibració ν_2 dels carbonats en l'interval 820-900 cm⁻¹.

Figura 4.12. Imatges de microscòpia òptica (per transmissió amb llum polaritzada) on es distingeixen les morfologies dels dos tipus d'ACC (tipus I i tipus II). A la dreta: s'observa com les estructures cristal·lines incipients (amb birefringència) s'ubiquen només en zones on hi ha les cadenes d'ACC tipus II.

Figura 4.13. Imatges de microscòpia òptica -per transmissió, amb llum polaritzada (a dalt) i amb camp clar (a baix)- de les fases cristal·lines formades en les gotes de dissolucions saturades de Ca(OH)₂ GCa i DCa. Es tracta de vaterites (V) de morfologia esfèrica i flors dendrítiques i calcites (C). A baix, la seqüència d'imatges mostra com la distribució bidimensional dels cristalls anhidres formats coincideix amb la distribució de l'ACC en cadenes.

Figura 4.14. Espectres Raman on s'identifica la vaterita i la calcita formades en gotes de dissolucions saturades de Ca(OH)₂ DCa, obtinguts 10 dies després de l'evaporació de l'aigua (60 minuts).

Figura 4.15. Imatges de microscòpia òptica (per transmissió amb camp clar) de les gotes de dissolucions saturades de Ca(OH)₂ DCa, que mostren processos de dissolució de l'ACC, assenyalats amb fletxes a les imatges.

Figura 4.16. Difractograma μ SR-XRD ($\lambda=1.0333\text{\AA}$) del tel TCa i imatges de microscòpia òptica amb llum polaritzada, on s'hi observen cristalls amb birefringència conjuntament amb carbonat de calci amorf, sense birefringència.

Figura 4.17. Imatges de microscòpia òptica (per transmissió en camp clar i per reflexió amb camp fosc) amb detalls de la carbonatació de les gotes de dissolucions saturades de Ca(OH)₂ que contenen partícules de pigments blaus dispersades.

Figura 4.18. a) Espectres FTIR de l'evolució durant els primers 28 dies de carbonatació de les primeres micres de gruix del morter MCa. b) imatge de microscòpia electrònica SEM de la superfície del morter MCa, al cap de 3 anys, on s'observa la presència de partícules esferulítiques. c) diagrama de barres del percentatge de formació de calcita amb el pas del temps en tot el gruix (~1 mm) del morter MCa-4, mesurat per difracció de raig X, on es veu que no hi ha canvis importants en el percentatge de calcita format després de 28-30 dies de carbonatació.

Figura 4.19. A dalt: Imatges de microscòpia electrònica de la capa superfície de la mostra Fe2Ca d'una maqueta de pintura al fresc, on s'observa l'aspecte amorf de la pel·lícula a la interfície pintura-aire. A baix: Esquemes del comportament òptic diferenciat de la interfície pintura-aire en funció de si conté o no partícules esferulítiques d'ACC. La capa d'ACC dispersa menys la llum i propicia més lluentor i transparència.

Figura 4.20. Imatges de microscòpia òptica i electrònica a) de la superfície i b) estratigràfica d'un fragment de maqueta de pintura mural Fe2Ca. c) secció estratigràfica polida del fragment amb mapes SEM-EDS de distribució d'elements. S'observa la morfologia, amb superposició de plans, de la capa superficial d'ACC i

calcita (A) i també com aquesta capa es tradueix en una banda d'acumulació de l'element Ca en els mapes SEM-EDS.

Figura 4.21. Esquema de la distribució d'ACC i dels diferents hàbits cristal·lins de la calcita a la secció estratigràfica d'una pintura mural al fresc.

Figura 4.22. Esquema resum de l'evolució contínua de la carbonatació del $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Figura 4.23. Esquema resum del procés de carbonatació en una pintura al fresc, amb espectres μFTIR que mostren que a la capa superficial s'hi manté el carbonat de calci amorf, ACC, format a partir de nivells de sobresaturació elevats.

Figura 4.24. Espectres FTIR de la superfície del morter de la maqueta M_{Ca}2 en diferents intervals de temps.

Figura 5.1. Compostos de magnesi en el sistema $\text{CO}_2\text{-MgO-H}_2\text{O}$, adaptat de [33]

Figura 5.2. Espectres μFTIR comparats del gel format en el perímetre de la gota de la dissolució saturada de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ [ref. GMg 1 de la Taula 5.4] de l'ACC format en la gota d'una dissolució saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [ref. G_{Ca} 1 de la Taula 5.4] i de la fase amorfa determinada en les gotes d'aigua de calç dolomítica [ref. DCaMg de la Taula 5.4].

Figura 5.3. Difractogrames $\mu\text{SR-XRD}$ obtinguts d'una gota ja seca de dissolució saturada de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ [ref. GMg de la Taula 5.4] de la zona del perímetre (A) i de la part central de la gota (B)

Figura 5.4. Espectres μFTIR de les zones perimetrals de gotes de dissolucions saturades de calç dolomítica [ref. DCaMg de la Taula 5.4] comparats amb un espectre de la zona perimetral d'una gota de dissolució saturada de calç calcítica [ref. G_{Ca}1 de la Taula 5.4], on es forma carbonat de calci amorf, ACC

Figura 5.5. Mapes de distribució de les fase cristal·lines identificades per $\mu\text{SR-XRD}$ en les pastes ja seques PM_{Ca}11 i PM_{Ca}110. S'observa que l'aragonita es localitza preferentment a l'interior del preparat de pasta ja seca.

Figura 5.6a. Difractogrames $\mu\text{SR-XRD}$ de les pastes ja seques formades per les barreges de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ i $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en diferents proporcions [ref. P_{MgCa} 11 i P_{MgCa} 110 de la Taula 5.4].

Figura 5.6b. Espectres μFTIR de les pastes P_{MgCa} 11 i PM_{Ca} 110, comparats amb l'espectre d'una pasta de calç dolomítica [ref. L_{CaMg} de la Taula 5.4].

Figura 5.7. Imatges del monitoratge amb microscòpia òptica i microscòpia electrònica de les gotes d'aigua de calç calcítica i calç dolomítica [ref. DCa i DCaMg de la Taula 5.4, respectivament].

Figura 5.8. Imatges de microscòpia òptica (per reflexió amb camp fosc) i espectre RAMAN de la zona Z₁ d'una gota de dissolució saturada de calç dolomítica [ref. DCaMg de la Taula 5.4].

Figura 5.9. Espectre μFTIR d'un cristall acicular identificat com aragonita obtingut en la carbonatació de la calç dolomítica [ref. DCaMg de la Taula 5.4]

Figura 5.10. Espectres μFTIR en l'interval de freqüències de la vibració $\nu(\text{OH})$ del $\text{Mg}(\text{OH})_2$ de gotes d'aigua de calç [L_{CaMg} de la Taula 5.4] i de gotes de dissolucions saturades dels hidròxids [ref. DCaMg11 de la Taula 5.4] on s'observa els desplaçament de la banda $\nu(\text{OH})$.

Figura 5.11. Imatges de microscòpia òptica (per transmissió) que mostren les diferències en les morfologies dels cristalls formats a partir de calç calcítica [ref. G_{Ca} de la Taula 5.4] i dolomítica [ref. G_{CaMg}11 de la Taula 5.4]. Dreta: imatge de microscòpia òptica (per reflexió amb camp clar) d'una gota d'aigua de calç dolomítica [ref. DCaMg de la Taula 5.4], després de 6 dies d'evolució de la carbonatació, on s'observa la presència d'una fase líquida al voltant de les estructures cristal·lines.

Figura 5.12. A la dreta, difractogrames $\mu\text{SR-XRD}$ ($\lambda=1.0333\text{\AA}$) dels tels formats sobre les dissolucions saturades de calç [ref. T_{Ca} i T_{CaMg} de la Taula 5.4]. A l'esquerra, imatges de microscòpia òptica amb llum polaritzada (2 i 3) que mostren la barreja de fases amorfes (sense birefringència) i cristal·lines (amb birefringència) en els tels.

Figura 5.13. Esquema de les condicions en les quals s'han format i evolucionat els diferents tels analitzats.

Figura 5.14. Espectre μFTIR d'una zona del tel [ref. T_{CaMg-S} de la Taula 5.4] on s'identifica hidromagnesita.

Figura 5.15. Espectres μFTIR de la capa superficial d'un morter dolomític [ref. M_{CaMg} de la Taula 5.4] durant els primers 28 dies de carbonatació.

Figura 5.16. Espectres μ FTIR de les capes internes (i) i superficials (s) de la maqueta de morter MCaMg, 4 anys després de la seva elaboració. En les capes internes encara s'hi determina la presència de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sense carbonatar ($\nu(\text{OH})$ a 3645 cm^{-1})

Figura 5.17. Imatges SEM de mostres de les maquetes de pintura amb morter calcíctic [ref. Fe2Ca de la Taula 5.4] i amb morter dolomític [ref. Fe2CaMg de la Taula 5.4].

Figura 5.18. Imatges SEM de fragments de morter calcíctic [ref. M Ca de la Taula 5.4] i de morter dolomític [ref. MCaMg de la Taula 5.4]. En el morter dolomític s'observa la presència de partícules de morfologia diversa, algunes d'elles aciculars.

Figura 5.19. **Esquerra:** Mapa μ SR-XRD de distribució de fases cristal·lines en una secció transversal de $26 \mu\text{m}$ de gruix d'una mostra de maqueta de pintura al fresc amb morter dolomític [ref. Fe2CaMg de la Taula 5.4]. **Dreta:** Representació estratigràfica dels difractogrames obtinguts en la mateixa anàlisi.

Figura 5.20. Esquema de la distribució de la proporció $[\text{Mg}^{2+}]/[\text{Ca}^{2+}]$ en la secció transversal d'una pintura al fresc amb morter dolomític i comparació de la distribució de compostos amb un morter calcíctic.

Figura 5.21. Difractogrames μ SR-XRD de la part interna del morter d'una mostra de la maqueta de pintura al fresc amb morter dolomític [ref. Fe2CaMg de la Taula 5.4].

Figura 5.22a. Imatge SEM-SE d'una secció transversal de la mostra de pintura [ref. Fe2MgCa de la Taula 5.4] on s'observa l'aspecte amorf del fi estrat superficial.

Figura 5.22b. Imatges OM, SEM-BSE i perfil de distribució dels elements Ca, Mg i Fe obtingut per SEM-EDX en seccions transversals de mostres de pintura al fresc sobre morter calcíctic i dolomític [ref. Fe2Ca i Fe2MgCa de la Taula 5.4, respectivament].

Figura 5.23. Esquema de l'estructura estratificada d'una pintura al fresc sobre morter dolomític. Es diferencien 5 estrats per la seva composició/morfologia.

Figura 5.24. Imatges SEM-BSE de dos nivells de profunditat d'un morter dolomític: **a**, nivell superficial i **b**, $\sim 300 \mu\text{m}$ de profunditat.

Figura 5.25. Esquema resum de la influència de la presència d'ions magnesi Mg^{2+} en la carbonatació d'una pintura mural al fresc.

Figura 6.1. Estructura primària de les diferents caseïnes.

Figura 6.2. Esquema del model proposat per Horne per descriure l'estructura, organització i interaccions de les diferents caseïnes en una micel·la.

Figura 6.3. Esquema dels hipotètics mecanismes per a la hidròlisi dels èsters de fosfat, adaptat de la referència [39]

Figura 6.4. Preparació d'un tall prim del caseïnat CasD2-1 per a l'anàlisi SR RE-AFMIR,

Figura 6.5. Espectres μ FTIR de la superfície dels caseïnats CasCa i CasCaMg i de la caseïna de partida CasI. A banda de la presència de carbonat de calci, en els espectres dels caseïnats també es determinen bandes corresponents a les vibracions dels hidròxids $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (3645 cm^{-1}) i $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (3691 cm^{-1}) després de 4 anys de carbonatació.

Figura 6.6. Distribució dels percentatges molars d'aminoàcids en mostres dels caseïnats CasCa i CasCaMg obtinguts a través de l'anàlisi per cromatografia líquida HPLC. [Glx= Glu+ Gln i Asx= Asp + Asn]

Figura 6.7. Estructura de les cadenes laterals dels aminoàcids amb càrrega positiva i valors del pKa de la cadena lateral [86]

Figura 6.8. Esquema de les possibles interaccions entre els hidròxids i les cadenes laterals dels aminoàcids de la caseïna.

Figura 6.9. A la dreta, detall dels espectres μ SR-FTIR en la regió de vibració dels enllaços OH. A l'esquerra, imatge SEM d'una secció transversal del morter CasCaMg, on hi observem partícules, algunes de formes triangulars (assenyalades amb una fletxa a la imatge) envoltades d'estructures amb cadenes ramificades.

Figura 6.10. Gràfic dels percentatges relatius de fases cristal·lines de CaCO_3 i d'hidròxids identificades per XRD després d'un any de reacció en diferents preparacions de referència: morter de calç i sorra prima (MCa), morter de calç dolomítica i sorra prima (MCaMg), barreja de calç calcíctica i caseïna (CasCa) i barreja de calç dolomítica i caseïna (CasCaMg).

Figura 6.11. Espectres μ FTIR en els quals s'identifica portlandita $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i ACC a la superfície del morter CasCa, després de 4 anys de carbonatació.

Figura 6.12. Espectres μ SR-FTIR de l'interior dels caseïnats CasCa i CasCaMg

Figura 6.13. A la dreta, imatge SEM d'un fragment de caseïnat CasCa del qual s'amplia un detall de la superfície. A l'esquerra, espectres μ FTIR de diferents nivells de profunditat del caseïnat CasCa. Veiem com l'ACC (bandes a 1473 i 1416 cm^{-1}) és majoritari a l'interior de la preparació mentre que la caseïna (banda Amida I a 1652 cm^{-1}) predomina a la superfície.

Figura 6.14. Espectres μ FTIR de les regions Amida I i Amida II comparats entre la caseïna Cas I i el caseïnat de calci CasCa

Figura 6.15 Imatges SEM a diferents augments de la superfície de la preparació CasCa en la que s'hi observa una morfologia replegada. A baix, esquema del comportament de les caseïnes α i β segons l'orientació de les parts hidròfiles i hidròfuges.

Figura 6.16a. Monitoratge de l'assecat d'una gota de caseïnat de calci CasD1-1 amb microscòpia òptica. Les imatges, obtingudes per transmissió i reflexió en camp clar, mostren les diferents morfologies formades a la superfície pel caseïnat en funció de la zona de la gota, n1, n2 i n3, i, per tant, en funció de la quantitat d'aigua que conté

Figura 6.16b. Monitoratge de l'assecat d'una gota de caseïnat de calci CasD1-1 amb microscòpia òptica. Les imatges obtingudes amb llum UV mostren les morfologies a l'interior de la gota.

Figura 6.17. Imatges del monitoratge de l'assecat d'una gota de caseïnat de calci CasD1-1 amb microscòpia electrònica i mapes SEM-EDS de distribució dels elements Ca, P i S.

Figura 6.18. Espectres μ FTIR de les preparacions de referència CasD, amb detalls ampliat a la regió d'absorció dels fosfats, $900\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$, comparats amb els espectres de les caseïnes comercials (CasI i CasIV). Les anotacions en els espectres, 1-3, 3-1, i 10-1 fan referència a la proporció caseïna: $\text{Ca}(\text{OH})_2$ de les preparacions CasD..

Figura 6.19. Espectres μ SR-FTIR de la superfície del caseïnat amb calç dolomítica CasCaMg (en 3 punts diferents, p1, p2 i p3) amb detalls ampliat a la regió d'absorció dels fosfats, $900\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$.

Figura 6.20. Espectres SR RE-AFMIR de diferents punts de la preparació de referència CasD2-1 comparats amb l'espectre de la caseïna comercial CasIV, en vermell.

Figura 6.21. Esquema de les diferents coordinacions possibles dels carboxilats amb el catió Ca^{2+}

Figura 6.22. Esquema resum de les interaccions entre les fosfoserines i els carboxilats de la caseïna amb el catió calci Ca^{2+} en la fase inicial de líquid dens. Es mostren els diferents tipus de coordinacions dels carboxilats, la presència d'èster de fosfat monoaniònic i dianiònic i de fosfats lliures.

Figura 6.23a . Imatges de microscòpia SEM de les partícules de carbonat de calci a l'interior del caseïnat CasCaMg

Figura 6.23b. Imatges de microscòpia SEM de les partícules de carbonat de calci formades a l'interior d'una bombolla de la preparació CasD1-1.

Figura 6.24. Imatges de microscòpia òptica (per transmissió i reflexió en camp clar) de les partícules formades a la superfície d'una gota de caseïnat de calci CasD 1-1 durant el procés d'assecat.

Figura 6.25. Seqüència de difractograms μ SR-XRD ($\lambda=1,0333\text{Å}$) d'una secció transversal de $26\text{ }\mu\text{m}$ de gruix d'una mostra del caseïnat CasCaMg on s'observa com es forma vaterita cap a la superfície. A dalt, es comparen els difractograms obtinguts a les superfícies dels caseïnats CasCaMg i CasCa

Figura 6.26. Espectres μ FTIR de les superfícies dels caseïnats CasCa i CasCaMg on s'observa la formació de la banda a 745 cm^{-1} característica de la fase de CaCO_3 vaterita. Les bandes a 713 , 848 i 875 cm^{-1} són característiques de la calcita. La banda a 866 cm^{-1} ens indica la presència d'ACC.

Figura 6.27. Imatges de microscòpia electrònica de seccions transversals de preparacions de caseïnats obtingudes i analitzades amb dos equips diferents. 1- Caseïnat CasCa analitzat amb FESEM. 2- Caseïnat CasCaMg un cop obtinguda la secció transversal mitjançant un equip FESEM-FIB (Focused Ion Beam).

Figura 6.28. Imatges de microscòpia òptica (amb llum UV, llum polaritzada i camp clar) i de microscòpia electrònica FESEM d'una gota de caseïnat de calci CasD 1-1.

Figura 6.29. Esquema de la possible reorganització de les diferents cadenes de caseïna durant el procés de carbonatació, donant lloc a una superfície resistent a l'aigua. El punt de partida d'aquest esquema és el model de micel·la proposat per Horne reproduït a la Figura 6.2.

Figura 6.30. Imatges SEM-SE (d'electrons secundaris) d'un detall de la superfície d'una preparació de caseïnat de calci elaborada amb una caseïna obtinguda a partir del formatge i calç calcítica (vegeu Capítol 7). S'hi observa la presència de capes o plans del polímer de caseïna en coherència en l'esquema proposat a la Figura 6.29.

Figura 6.31. Esquema resum de quina és la influència de la caseïna en el procés de carbonatació.

Figura 7.1. Seqüència dels passos per fer l'arrencament a *strappo* d'una pintura mural i el traspàs amb caseïnat de calci a un nou suport.

Figura 7.2. Esquema del procés sol-gel reversible que experimenta una cola animal

Figura 7.3. Detall de les pintures de Santa Maria de Tatill i del seu segon arrencament, tots dos conjunts conservats al Museu Nacional d'Art de Catalunya.

Figura 7.4. Tres seccions estratigràfiques de tres mostres de pintura mural arrencada i traspasada on s'hi observa la presència de capes de morter d'anivellament (capes 3)

Figura 7.5. Esquema de la successió de capes que conformen una pintura mural després de l'arrencament i traspàs

Figura 7.6. Imatges SEM de seccions transversals de preparacions de referència de caseïnats obtingudes mitjançant un equip FIB.

Figura 7.7a. Espectres μ SR-FTIR de la superfície de diferents preparacions de referència en les que s'hi observa les bandes relacionades amb la vibració d'enllaços aromàtics.

Figura 7.7b. Imatges SEM-SE (electrons secundaris) de detalls de la superfície de les diferents preparacions de referència tant amb calç calcítica com amb calç dolomítica.

Figura 7.8. Espectres μ SR-FTIR en la regió 800-1200 cm^{-1} on hi apareixen les vibracions característiques dels fosfats (Ref. CasIIICa i CasIIICaMg amb caseïna obtinguda de la llet i Ref. CasMCA i CasMCAmG amb caseïna comercial + llet afegida).

Figura 7.9. Espectres μ SR-FTIR de les preparacions de referència que contenen caseïna obtinguda a partir de formatge, sense llet afegida (CasIICa i CasIICaMg) i amb llet afegida (CasIIMCa i CasIIMCaMg), en els que marquem les bandes característiques de la brushita

Figura 7.10. a: Imatges SEM-SE (electrons secundaris) de nòduls rics en P i Ca identificats a la referència CasIICa, amb caseïna obtinguda del formatge. **b:** Detall dels espectres μ SR-FTIR en la regió 900-1200 cm^{-1} on hi apareixen bandes característiques de la brushita, més clares en les referències amb calç dolomítica CasIICaMg i CasIIMCaMg.

Figura 7.11. Espectres μ SR-FTIR de diferents preparacions de referència, on hi observem en la regió 1500-1600 cm^{-1} bandes corresponents a diferents tipus de carboxilats. Referències amb caseïnes obtingudes del formatge (CasIICa i CasIIMCa), amb caseïna obtinguda de la llet (CasIIICa), amb caseïna comercial + llet afegida (CasMCA i CasMCAmG) (s'han representat aquells espectres on la intensitat de les bandes dels carboxilats és més gran).

Figura 7.12. Esquema de la localització de les vibracions de tensió asimètrica $\nu_a\text{COO}^-$ dels glutamats i aspartats en l'espectroscòpia FTIR segons quin sigui el mode de coordinació: (1) bidentada, amb desplaçaments cap a números d'ona més baixos, respecte de la posició del carboxilat iònic; (2) monodentada, amb desplaçaments cap a números d'ona més alts; o (3) de pont, al voltant de les posicions dels carboxilats iònics.

Figura 7.13. Espectres μ FTIR de productes emprats o presents en les preparacions de referència de caseïnats. En groc es presenta l'espectre de la fracció de lípids separada en l'elaboració de la caseïna a partir de la llet. **A:** es compara l'espectre dels lípids de la llet amb l'espectre de la caseïna comercial CasI i el de la caseïna obtinguda a partir de la llet CasIII. **B:** s'indica la banda al voltant de 1160 cm^{-1} , característica dels greixos animals, en diferents preparacions, de més a menys intensitat seguint l'ordre: Ref. CasIIICaMg (caseïna obtinguda de la llet), Ref. CasIICaMg (caseïna obtinguda del formatge) i Ref. CasCaMg (caseïna comercial).

Figura 7.14. Difractogrames μ SR-XRD obtinguts de seccions transversals de 26 μ m de gruix del conjunt de preparacions de referència de caseïnat de calci amb calç calcítica i dolomítica (després de 4 anys de carbonatació). **A la dreta:** ampliació per fer més evident la presència dels hidròxids.

Figura 7.15. Difractograma μ SR-XRD obtingut d'una secció transversal de 26 μ m de gruix de la preparació de referència de calç calcítica CasII Ca (després de 4 anys de carbonatació) on s'hi detecta aragonita CaCO_3 juntament amb periclasi MgO i brucita Mg(OH)_2 , en petita proporció.

Figura 7.16. Seqüències de difractogrames μ SR-XRD de seccions transversals de 26 μ m de gruix de les preparacions de referència CasCa i CasCaMg, després de 4 anys de carbonatació. S'observa com es va formant vaterita des de la superfície cap a l'interior i com l'evolució fa que la vaterita sigui més cristal·lina a la superfície.

Figura 7.17. Espectres μ FTIR que mostren l'evolució temporal de la carbonatació a la superfície de la referència CasII Ca després de 6 anys de carbonatació. Amb el pas del temps es forma vaterita (banda a 745 cm^{-1}) i encara s'hi determina ACC (bandes a 1472 i 1416 cm^{-1} i banda a 866 cm^{-1}).

Figura 7.18. Espectres μ FTIR de la caseïna i de la cola animal. **a-** cola animal sense envellir; **b-** cola animal després de 2 anys d'haver-se aplicat sobre una capa de morter de calç. Les modificacions més importants s'observen en la regió 2800-3000 cm^{-1} , corresponents a les vibracions $\nu(\text{CH})$ metil i metilè.

Figura 7.19. Distribució del percentatge d'aminoàcids determinats per HPLC comparats entre la caseïna i la cola animal [Glx= Glu+ Gln i Asx= Asp + Asn].

Figura 7.20. Relació d'aminoàcids obtinguts de l'anàlisi per HPLC de mostres de pintura X1 (Gudiol) i X2 (Pradell), tant de la superfície com de l'interior de la capa de caseïnat [Glx= Glu+ Gln i Asx= Asp + Asn].

Figura 7.21. Espectres μ SR-FTIR i μ FTIR de diferents mostres de capes d'intervenció on s'observa la presència d'ACC (doblet a 1472 i 1416 cm^{-1} i banda ampla a 866 cm^{-1}), de calcita (bandes a 874 i 713 cm^{-1}) i de vaterita (banda a 745 cm^{-1}). També s'hi determina la presència de νOH dels hidròxids, a 3690 cm^{-1} (Mg(OH)_2) i a 3645 cm^{-1} (Ca(OH)_2).

Figura 7.22. Seqüència de difractogrames μ SR-XRD ($\lambda=1.0333 \text{ \AA}$) d'un recorregut de 160 μ m de profunditat de la capa d'intervenció amb caseïna d'una secció transversal de 26 μ m de gruix d'una mostra M2 de les pintures de Santa Maria de Taüll.

Figura 7.23. A dalt: seqüència de difractogrames μ SR-XRD ($\lambda=1.0333 \text{ \AA}$) d'una secció transversal de 26 μ m de gruix d'una mostra M1 de Santa Maria de Taüll. A baix: comparació entre una mostra de Santa Maria de Taüll (mostra M amb calç calcítica) i una mostra de Sant Climent de Taüll (mostra C amb calç dolomítica).

Figura 7.24. Seqüència de difractogrames μ SR-XRD, al llarg de 150 μ m de profunditat, de la capa d'intervenció amb caseïna d'una secció transversal de 26 μ m de gruix d'una mostra M de les pintures de Santa Maria de Taüll. Es pot veure la poca presència d'oxalats de calci (whewellita $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ i weddellita $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) en les capes d'intervenció amb caseïnat

Figura 7.25. Difractograma μ SR-XRD ($\lambda=1.0333 \text{ \AA}$) de la capa d'intervenció d'una mostra C de Sant Climent de Taüll, obtingut d'una secció transversal de 26 μ m de gruix. Juntament amb la vaterita i la calcita també identifiquem hidroxicarbonats de calci: $\text{Ca}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ / $\text{Ca}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_{2,1,5} \text{H}_2\text{O}$ / $\text{Ca}_6(\text{CO}_{2,65})_2(\text{OH}_{0,657})_7(\text{H}_2\text{O})_2$ defernita.

Figura 7.26. A: imatge i mapes de distribució d'elements SEM-EDS d'una secció transversal d'una mostra C. **B:** espectres μ SR-FTIR i μ FTIR de mostres C i X1 en la regió 900-1200 cm^{-1} on apareixen bandes característiques dels fosfats, tant orgànics com inorgànics. **C:** difractograma μ SR-XRD ($\lambda=1.0333 \text{ \AA}$) obtingut d'una secció transversal de 26 μ m de gruix d'una mostra C, on s'identifiquen els fosfats: hidroxiapatita HAP, fosfat octo càlcic OCP i hidrogenfosfat de magnesi hidratat.

Figura 7.27. Espectres μ SR-FTIR de la capa d'intervenció de les pintures de Santa Maria de Taüll (M) i de Sant Romà les Bons (B) on s'identifiquen carboxilats d'àcids grassos, comparats amb un espectre d'estearat de calci (espectre μ FTIR, en verd).

Figura 7.28. Espectres μ SR-FTIR en un interval que inclou la regió de vibració asimètrica dels carboxilats d'aminoàcids de les proteïnes 1540-1610 cm^{-1} .

Figura 7.29. Espectres μ FTIR i μ SR- μ FTIR de mostres comparades amb espectres de referència (en vermell): **a:** $\text{Ca}(\text{HCO}_2)_2$ i **b:** formiat obtingut en barrejar Ca(OH)_2 + Mg(OH)_2 + HCOOH

Figura 7.30. Espectres μ FTIR d'una mostra C comparat amb l'espectre (en vermell) del $\text{Mg}(\text{HCO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Figura 7.31. Seqüència de difractogrames μ SR-XRD obtinguts d'un tall prim (26 μ m de gruix) d'una secció transversal d'una mostra X de les pintures de Santa Maria de Sixena.

Figura 7.32. **A:** imatges de microscòpia electrònica SEM-BSE (electrons retrodispersats) d'una mateixa secció transversal de mostra de pintura traspasada i arrencada amb 4 anys de diferència. **B:** imatge de microscòpia òptica dels cristalls formats per la reacció del $Mg(OH)_2$ amb àcid fòrmic . **C:** espectre μ FTIR de l'eflorescència formada en la interfície de la secció estratigràfica A comparada amb l'espectre dels cristalls B (en vermell).

Figura 7.33. Imatges de microscòpia òptica i electrònica de seccions transversals de mostres C i B, en les que es pot veure entre quins estrats es produeix la interrupció de l'adhesió amb més facilitat

Figura 7.34. Esquema de l'estratigrafia d'una pintura mural arrencada i traspasada. A la capa d'intervenció s'hi ha representat la distribució dels diferents tipus de caseïna i del carbonat de calci format.

Figura 7.35. Seqüència de difractogrames μ SR-XRD de seccions transversals de 26 μ m de gruix d'una mostra M de Santa Maria de Taüll i d'una mostra C de Sant Climent de Taüll. Ambdues comprenen la zona d'unió entre els materials originals (1) i la capa d'intervenció amb caseïnat de calci (2).

Figura 8.1. Imatges de microscòpia òptica de seccions transversals de mostres de policromia de l'absis central de Sant Climent de Taüll, conservades al Museu Nacional d'Art de Catalunya.

Figura 8.2. Comparació entre les pintures de Sant Climent de Taüll conservades al Museu Nacional d'Art de Catalunya i les restes de pintura que varen quedar sobre els murs de l'església *in situ*, després del seu arrencament l'any 1919, anomenades "capes profundes".

Figura 8.3. Detalls comparats dels colors superficials de les pintures de Sant Climent conservades al Museu Nacional d'Art de Catalunya amb els colors de les capes profundes *in situ*.

Figura 8.4. Localització de les mostres analitzades. A dalt, absis central de Sant Climent de Taüll i a sota, absis d'Esterrí de Cardós. Tots dos conjunts pictòrics es troben exposats al Museu Nacional d'Art de Catalunya

Figura 8.5. Seqüència de difractogrames μ SR-XRD ($\lambda= 1.0333\text{\AA}$) d'una secció transversal de 26 μ m de gruix de la mostra PMAerinita-2 amb una doble capa de blau aerinita aplicada al fresc.

Figura 8.6. Imatge de la maqueta MNAC elaborada per comprovar la compatibilitat de diferents pigments amb el $Ca(OH)_2$. **A:** atzurita $2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$; **B:** lapislàtzuli; **C:** cinabri, HgS ; **D:** mini, Pb_3O_4 ; **E:** blanc de plom, $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$. Els pigments han estat aplicats sobre el morter de calç i sorra encara humit: (1) barrejats amb aigua de calç i (2) barrejats amb cola proteica. També s'han aplicat (3) sobre el morter ja sec, després de 30 dies, barrejats amb cola proteica. A la dreta, imatges de microscòpia òptica de la superfície d'un fragment de policromia amb atzurita aplicada al fresc, de la mateixa maqueta MNAC.

Figura 8.7. 1- Imatges de microscòpia òptica i SEM de la secció transversal de la mostra PM-Fe amb mapes SEM-EDS de distribució dels elements Ca i Fe. **2-** Mapes SEM-EDS de la secció transversal de la mostra PM-Fe2_cola. **3-** Mapes SEM-EDS de la secció transversal de la mostra PM-Fe2_ou. **4-** Imatges de microscòpia òptica i SEM de la secció transversal de la mostra PM-Fe3 acompanyats de la representació dels difractogrames μ SR-XRD ($\lambda=1.0333\text{\AA}$) obtinguts d'una secció transversal de 26 μ m de gruix de la mostra PM-Fe3

Figura 8.8. Espectres μ FTIR de diferents punts de la capa superficial blava de la mostra EC-5. A través de l'espectroscòpia d'infraroig corroborem l'origen natural del lapislàtzuli o blau ultramar, concretament a través de la banda de poca intensitat a 2342 cm^{-1} , associada a la vibració de tensió antisimètrica del CO_2 , causada per la retenció d'aquest compost en l'estructura mineral del lapislàtzuli.

Figura 8.9. Difractogrames μ SR-XRD de les diferents capes de la secció transversal de 26 μ m de gruix de la mostra E-5. A la capa 3, blava, identifiquem atzurita conjuntament amb lazurita, que amb el quars i altres aluminosilicats (nosean, sodalita, il·lita, etc.) formen part de la composició del pigment lapislàtzuli.

Figura 8.10. Seqüència de difractogrames μ SR-XRD de la secció transversal de 26 μ m de gruix de la mostra E-5, on s'observa que els pics associats a la calcita pràcticament desapareixen en la capa de policromia blava. A les diferents capes de la mostra s'hi detecten oxalats (weddel·lita i whewel·lita). El gruix de la secció transversal representat correspon a unes 100 μ m.

Figura 8.11. Imatges de microscòpia del fragment de la mostra de policromia blava E-5 i de la corresponent secció transversal acompanyada del mapa SEM-EDS de distribució de l'element Ca

Figura 8.12. Imatges de microscòpia òptica del fragment de mostra C-12 extreta de les restes *in situ* de l'església de Sant Climent de Taüll, de la zona del fons de la màndorla, i de la corresponent secció transversal acompanyada del mapa SEM-EDS de distribució de l'element Ca.

Figura 8.13. Seqüència de difractogrames μ SR-XRD ($\lambda=1.0333\text{\AA}$) d'una secció transversal de 26 μm de gruix de la mostra C-12. El recorregut és d'unes 140 μm . A la capa superficial, s'hi observa la presència de guix $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ damunt del blau

Figura 8.14. Imatges de microscòpia òptica del fragment de mostra C-13-11, de policromia blava superficial utilitzada per perfilar detalls del vestit del Crist en Majestat, i de la corresponent secció transversal amb els mapes SEM-EDS de distribució d'elements.

Figura 8.15. Seqüència de difractogrames μ SR-XRD de la secció transversal de 26 μm de gruix de la mostra C-13-11. El recorregut correspon a unes 90 μm . S'observa que la capa superficial blava (capa 5) conté calcita

Figura 8.16. Espectres μ FTIR de 4 mostres de Sant Climent de Taüll amb policromia blava situades a diferents nivells estratigràfics. Tots els blaus contenen aerinita i en tots els estrats s'hi detecta weddel·lita, $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. En els espectres observem la variabilitat en la intensitat de la vibració ν_3 i ν_2 dels carbonats, associades a la calcita.

Figura 8.17A. Seqüència de difractogrames μ SR-XRD de la secció transversal de 26 μm de gruix de la mostra C-405. El recorregut correspon a unes 150 μm

Figura 8.17B. Difractogrames μ SR-XRD de les diferents capes de la secció transversal de 26 μm de gruix de la mostra C-405. A la capa 2, negre, identifiquem l'oxalat whewel·lita a més a més de l'oxalat weddel·lita

Figura 8.18. Imatges de la zona de localització de diferents mostres de les pintures de Sant Climent de Taüll i imatges de microscòpia òptica de les seccions transversals amb els mapes SEM-EDS de distribució de l'element Ca.

Figura 8.19. Mapes SEM-EDS de distribució d'elements de la mostra V-13-16. La capa 2 d'aquesta secció transversal correspon a un morter d'anivellament aplicat pel revers durant la intervenció de traspàs de la pintura. La capa 4, actualment de color fosc, en origen era de color vermelló (obtingut per la barreja de mini Pb_3O_4 i cinabri HgS) i correspon a una pinzellada estreta aplicada sobre ocre vermell (aluminosilicats, quars i Fe_2O_3)

Figura 8.20. Difractograma μ SR-XRD ($\lambda=0.979256\text{\AA}$) de la capa 4 de la mostra V-13-16, obtingut a partir de la secció transversal de 26 μm de gruix. La presència de vaterita en aquesta capa, podria assenyalar un procés de (re)carbonatació en presència de matèria orgànica.

Figura 8.21. Seqüències de difractogrames μ SR-XRD de seccions transversals de 26 μm de gruix de diferents mostres analitzades. Es mostren els pics de difracció dels oxalats (whewel·lita i weddel·lita). També es poden veure pics de difracció del guix cap a la superfície de les diferents seccions transversals.

Figura 8.22. Imatges del fragment de policromia C56 que presenta zones on s'hi acumulen tres capes (A), altres amb dues capes de policromia (B) i algunes amb una única capa de policromia (C)

Figura 9.1. Representació de com les diferents caseïnes (α , β i κ) interaccionen entre elles i amb l'entorn per formar (a) micel·les, (b) caseïnats de calci i (c) la capa d'intervenció en una pintura mural arrencada i traspassada amb caseïnat. En tots tres casos, el tipus d'interaccions que es produeixen són semblants.

LLISTAT DE TAULES

- Taula 2.1.** Relació de calçs en pasta comercials utilitzades en les preparacions
- Taula 2.2.** Relació d'hidròxids utilitzats en les preparacions
- Taula 2.3.** Relació de caseïnes preparades i utilitzades
- Taula 2.4.** Relació de maquetes de pintura mural
- Taula 2.5.** Relació de pigments emprats en les maquetes
- Taula 2.6.** Seguiment periòdic de la carbonatació dels morters
- Taula 2.7.** Relació de referències de capes de morters i de capes d'intervenció
- Taula 2.8.** Percentatges relatius de fases cristal·lines identificades per anàlisi XRD en les referències després de diferents temps de carbonatació
- Taula 2.9.** Temporització de les anàlisis de la col·lecció de patrons de caseïnat de calci
- Taula 2.10.** Comparativa de les condicions de la carbonatació entre els dos materials de referència
- Taula 2.11.** Coeficients d'expansió tèrmica dels compostos presents en les mostres de caseïnat de calci
- Taula 2.12.** Freqüències de vibració RAMAN característiques dels polimorfs de CaCO_3
- Taula 2.13.** Freqüències de vibració IR característiques dels polimorfs de CaCO_3
- Taula 2.14.** Freqüències de vibració IR associades als diferents tipus d'ordenaments d'estructura secundària de les proteïnes
- Taula 2.15.** Principals freqüències de vibracions IR de les cadenes laterals dels aminoàcids
- Taula 2.16:** Freqüències de vibracions IR característiques dels èsters de fosfat en aminoàcids i proteïnes fosforilades segons diferents referències
- Taula 2.17.** Freqüències de vibracions IR característiques dels principals fosfats de calci inorgànics
- Taula 2.18.** Vibracions de tensió asimètrica i simètrica de diferents carboxilats
- Taula 2.19.** Freqüències de vibració IR dels grups carboxilats de les cadenes laterals de l'aspartat i del glutamat en les proteïnes, segons diferents referències.
- Taula 3.1.** Referències al procediment *mitte-incide-matize*, o dels tres tons, en els tractats.
- Taula 3.2.** Descripció dels colors per policromar la figura humana, en tots els suports en general.
- Taula 3.3.** Receptes per elaborar el color de carnació per pintar sobre el mur
- Taula 3.4.** Síntesi del procediment i els colors per pintar les carnacions en el mur, a partir de les receptes del tractats
- Taula 3.5.** Relació de mostres analitzades de les pintures murals de l'absis central de Sant Climent de Taüll
- Taula 3.6.** Pigments identificats en les mostres analitzades de les pintures murals de l'absis central de Sant Climent de Taüll
- Taula 3.7.** Resum de la composició dels tres tons de les carnacions i dels vermells a la pintura mural de Sant Climent de Taüll i la comparació amb els tractats.
- Taula 4.1-** Productes de solubilitat de les diferents fases de carbonat de calci
- Taula 4.2.** Relació dels polimorfs cristal·lins de carbonat de calci
- Taula 4.3.** Relació de materials de referència preparats
- Taula 5.1.** Publicacions on s'analitzen i es caracteritzen morters dolomítics o la reactivitat de la brucita
- Taula 5.2.** Propietats comparades dels ions Ca^{2+} i Mg^{2+}
- Taula 5.3.** Productes de solubilitats dels compostos de Ca i Mg

Taula 5.4. Relació de les preparacions analitzades: 1-4 dissolucions saturades, 5-8 pastes, 9-13 dissolució saturada sobrenedant i tel d'una suspensió de pasta de calç deixada reposar, 14-17 maquetes de morters i de pintura mural.

Taula 5.5. Resultats d'anàlisi μ FTIR i μ SR-XRD

Taula 5.6. Resum dels resultats en les diferents preparacions analitzades: 1-4 dissolucions saturades, 5-8 pastes, 9-13 dissolució saturada sobrenedant i tel d'una suspensió de pasta de calç deixada reposar, 14-17 maquetes de morters i de pintura mural.

Taula 6.1. Composició (nombre d'aminoàcids) de les caseïnes individuals segons la seva estructura primària

Taula 6.2. Denominació i composició dels possibles fosfats de la llet

Taula 6.3. Valors calculats per la $K_{\text{associació}}$ de diferents aminoàcids i dipèptids, a 25°C i força iònica 0,20

Taula 6.4. Productes utilitzats en la preparació de morters de calç i sorra i caseïnats

Taula 6.5. Preparacions de referències de morters de calç i sorra i de morters d'intervenció amb caseïna

Taula 6.6. Preparacions de dispersions de caseïnat de calci

Taula 7.1. Relació cronològica de receptes per elaborar el caseïnat de calci

Taula 7.2. Diferències entre la pintura mural arrencada i traspassada i altres tipus de pintura

Taula 7.3. Productes utilitzats en les preparacions de referència de caseïnats

Taula 7.4. Preparacions de referència de caseïnats de calci/magnesi segons diferents formulacions

Taula 7.5. Mostres analitzades de pintura mural arrencada i traspassada de la col·lecció del Museu Nacional d'Art de Catalunya

Taula 7.6. Taula resum de les substàncies identificades a les preparacions de referència amb calç calcítica

Taula 7.7. Taula resum de les substàncies identificades a les preparacions de referència amb calç dolomítica

Taula 7.8. Resum dels principals trets distintius relacionats amb els ingredients de les receptes de caseïnats

Taula 7.9. Taula resum de la caracterització de les mostres de pintura arrencada i traspassada

Taula 8.1. Relació de diferents detalls de les restes de les pintures de Sant Climent *in situ*, on s'observa que l'arrencament ha provocat una separació entre la policromia i el mur a diferents nivells.

Taula 8.2. Relació de maquetes

Taula 8.3. Relació de mostres analitzades de la Maqueta 1

Taula 8.4. Relació de mostres de les pintures murals de l'absis central de Sant Climent de Taüll (Alta Ribagorça).

Taula 8.5. Relació de mostres de les pintures de l'absis d'Esterrí de Cardós, procedents de l'església de Sant Pau d'Esterrí de Cardós (Pallars Sobirà).

LLISTAT D'ABREVIATURES I SÍMBOLS

Compostos químics

ACC	Amorphous calcium carbonate
ACP	Amorphous calcium phosphate
AMC	Amorphous magnesium carbonate
DCPA	Dicalcium phosphate anhydrous
DCPD	Dicalcium phosphate dihydrate
DMPA	Dimagnesium phosphate
HAP	Hydroxyapatite
MCP	Micellar calcium phosphate
OCP	Octocalcium phosphate
TCP	Tricalcium phosphate

Tècniques instrumentals d'anàlisi

BSE	Backscattered Electrons
EDS	Energy Dispersive X-ray Spectroscopy
FESEM	Field Emission Scanning Electron Microscopy
FIB	Focused Ion Beam
SE	Secondary Electrons
SEM	Scanning Electron Microscopy
FTIR	Fourier Transform Infrared
μFTIR	Micro Fourier Transform Infrared Spectroscopy
μSR-FTIR	Micro Fourier Transform Infrared Spectroscopy with Synchrotron Radiation
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
MO	Microscòpia òptica
SR-RE-AFMIR	Synchrotron Resonance-Enhanced Infrared Atomic Force Microscopy
UV	Ultraviolet
XRD	X-ray Diffraction
μXRD	Micro-X-ray Diffraction
μSR-XRD	Micro-X-ray Diffraction with Synchrotron Radiation
v	Vibració d'infraroig

A close-up photograph of an antique book cover. The cover features intricate gold-tooled patterns, including a large, stylized letter 'M' on the left side. The spine of the book is bound in worn, reddish-brown leather. A black, curved strip, possibly a piece of tape or a repair, runs along the edge of the cover. A metal tool, likely a scalpel or a similar instrument, is visible on the right side, positioned near the spine. The overall appearance is that of a well-used, historical volume.

Capítol 1

INTRODUCCIÓ

Antecedents

La col·lecció més emblemàtica del Museu Nacional d'Art de Catalunya, possiblement, la formen els conjunts de pintura mural romànica arrencada i traspassada, a un nou suport, amb caseïnat de calci. És una col·lecció reconeguda a nivell internacional per l'extensió i per la qualitat de la pintura [1] que el museu ha de conservar, estudiar i divulgar. Funcions, totes elles, a les quals el laboratori d'anàlisi de materials de l'Àrea de Restauració i Conservació Preventiva també ha de contribuir. Aquesta ha estat una de les principals motivacions per encetar aquesta recerca, conjuntament amb la voluntat de respondre a una pregunta que plana sobre aquesta col·lecció²: són frescos les pintures murals romàniques?

La resposta, que es pot concretar en un sí o un no, no és evident i arribar-hi no és trivial. Cal primer situar les pintures en el moment històric de la seva creació, a través de les recomanacions pràctiques i receptes que apareixen en els tractats medievals referides a com pintar sobre el mur. Segon, cal analitzar els materials i contextualitzar els resultats amb evidències analítiques que defineixin amb certesa allò que fa que una pintura es pugui considerar un fresc. Per donar-hi resposta, es fa necessari entendre en profunditat la reactivitat química involucrada en la gènesi d'una pintura al fresc.

En general, les obres d'art són sistemes químicament actius. Els materials emprats pels pintors en la creació artística evolucionen químicament per diversos motius. Poden reaccionar entre ells ja des del primer moment i també interactuar amb altres substàncies de l'entorn. A mesura que passa del temps, els productes de reacció es van acumulant a les diferents capes d'una policromia, a conseqüència de l'envelliment natural, i sota la influència d'agents externs com la llum, la humitat, la temperatura, etc.

La pintura mural al fresc és un bon exemple de l'activitat química en les obres d'art. La raó de ser d'aquesta tècnica pictòrica és la reacció de carbonatació que pot experimentar l'hidròxid de calci o portlandita, $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Per pintar al fresc, una dispersió de partícules de pigments en aigua es diposita sobre una capa humida d'un morter de calç i sorra. L'hidròxid de calci de la dissolució aquosa dins l'estructura porosa del morter reacciona amb el CO_2 de l'atmosfera dissolt en l'aigua, i forma carbonat de calci. D'aquesta manera, els pigments embolcallats per les partícules de carbonat de calci, queden fixats a la capa superficial de morter [2].

Els morters tradicionals de calç han estat aplicats exitosament amb finalitats constructives des de fa 12.000 anys [3]. Marcus Vitruvius Pollio (c.75-10 aC aprox.), en el seu tractat *De Architectura* [4] detalla com preparar i utilitzar aquest tipus de morters en la construcció d'edificis, tot fent evident les conseqüències de la reacció de carbonatació. També fa referència a la pintura al fresc.

² El replantejament d'aquesta qüestió que va fer Mireia Mestre, Cap de l'Àrea de Restauració i Conservació Preventiva durant el període 2006-2022, és un dels punts de partida de la recerca que presentem.

La causa de prendre la calç amb l'aigua i sorra tanta unió sembla ser, perquè tenint la calç el porus obert, pren cap a si la sorra que se li barreja, unint-se mútuament; i abraçant després la pedra, totes dues en assecar-se, fan tots un sol cos, del que en resulta la solidesa dels edificis.³

Altrament, quan els colors s'escampen sobre un morter humit, no es perden sinó que hi romanen permanentment.⁴

Pintura mural romànica. Els tallers de pintors d'època romànica varen continuar aplicant pigments sobre morters de calç i sorra. Tanmateix, segons les instruccions que apareixen en els tractats medievals referides a les formes d'aplicar els colors, no queda del tot clar si la tècnica pictòrica era estrictament al fresc, o bé si també es considerava la possibilitat de pintar al "sec". En aquest darrer cas, es tracta d'aplicar pigments dispersats en un medi orgànic -una proteïna, o una barreja de proteïna i lípids com és el rovell d'ou- sobre un morter de calç ja sec, per a que sigui la pel·lícula orgànica formada la que acabi actuant d'aglutinant de les partícules de pigment.

En la pintura mural romànica és possible que s'incorporessin originàriament materials orgànics polimèrics. La detecció d'aquests materials en les pintures que han perdurat fins als nostres dies no és fàcil. La dificultat rau, entre d'altres, en què la matèria orgànica es degrada més ràpidament que la matriu inorgànica on es troba i en el fet que hi és present en molt baixa proporció, a prop, o fins i tot per sota, del límit de detecció de certes tècniques instrumentals⁵. Històricament, hi ha hagut, a més a més, una confusió entre els termes fresc, pintura mural i pintura sobre el mur, que ha provocat que s'obviés molt sovint la presència de substàncies orgàniques en pintures realitzades sobre morters de calç [5]. Tot això fa que encara avui estigui en discussió si els aglutinats orgànics es van utilitzar o no [6, 19].

Les pintures murals romàniques de la col·lecció del Museu Nacional d'Art de Catalunya, presenten encara una dificultat afegida a les que acabem d'enumerar respecte a la identificació de substàncies orgàniques introduïdes en la gènesi de l'obra. Ens referim a la intervenció d'arrencament i traspass que varen experimentar durant el segle XX. Aquesta intervenció ha comportat la incorporació de noves substàncies polimèriques, especialment caseïna i restes de col·lagen, que poden emmascarar la presència de compostos orgànics originals. Conseqüentment, la identificació en aquestes pintures de proteïnes, o dels seus productes d'alteració, no és un argument suficient per justificar l'aplicació d'una tècnica pictòrica al sec.

En els estudis analítics publicats sobre la col·lecció de pintura mural romànica conservada al Museu Nacional d'Art de Catalunya, no s'esmenta la presència de matèria orgànica. Els treballs d'Antoni Morer [7, 8], químic del laboratori del museu fins a l'any 2010, estan centrats bàsicament

³ Traducció de la cita en espanyol de la referència bibliogràfica [Cazalla, 2002, p. 27-28] [20]

⁴ Colores autem, udo tectorio cum diligenter sunt inducti, ideo non remittunt sed sunt perpetuo permanentes Traducció de la cita en anglès de la referència bibliogràfica [Casoli, 2021, p. 2] [6].

⁵ L'any 2015 es va publicar el llibre "Organic Materials in Wall Painting" [5] editat per The Getty Conservation Institute. Aquesta publicació presenta els resultats del projecte de recerca del grup internacional OMWP (Organic Materials in Wall Paintings) creat l'any 2003 amb l'objectiu d'avaluar quin potencial i quines limitacions presenten diferents tècniques analítiques en la identificació de substàncies orgàniques en pintures sobre morters de calç. La publicació d'aquest llibre posa en evidència la falta d'estudis analítics exhaustius de pintura mural que incloguin els materials polimèrics presents.

en la identificació dels pigments d'aquestes pintures. Tampoc en parlen els informes interns de Pradell, Porta i Palet [9] que aborden temes sobre l'estat de conservació ni altres articles relacionats [10, 11, 12]. Pel que fa a pintura mural romànica en l'àmbit català, les publicacions que hem consultat, com les de Màrius Vendrell [13] o Rosa Gasol [14], fan referència a la tècnica pictòrica i es parla en general de pintura al fresc, també de pintura a la calç, sense menció explícita a la identificació de compostos orgànics originals. S'apunta, amb semblances a algunes pintures romàniques franceses [15,16], que les bases de la pintura estan fetes al fresc i els acabats a la calç. En el cas de les pintures murals romàniques de Santa Eulàlia d'Unha (Vall d'Aran), Salvadó, Butí *et. al*, [17] el 2008, varen identificar en diferents zones cromàtiques la presència d'oxalats. Aquests compostos podrien ser originats per la degradació dels polímers orgànics associats a la pintura.

En la pintura a la calç, els pigments s'apliquen amb lletada de calç o aigua de calç sobre un morter sec tornat a mullar. El terme lletada de calç fa referència a una dispersió aquosa d'hidròxid de calci, que es diferencia de l'aigua de calç (dissolució saturada d'hidròxid de calci) per les partícules de portlandita que conté.

Per tal de discernir si els estrats de policromia d'una pintura mural han estat aplicats al fresc o no, sense dubte, una bona informació pot ser determinar les evidències que la reacció de carbonatació de la calç del morter humit hagi pogut deixar en les diverses capes de color, com ara la distribució, forma i mida de les partícules del carbonat de calci originat. Aquests aspectes depenen de les característiques dels reactius de partida, entre d'altres, de les propietats dels cristalls de portlandita. També tenen influència en el procés de carbonatació certes substàncies presents en el medi, com ara les proteïnes o el magnesi Mg^{2+} de la calç dolomítica, igual que ho fan les condicions d'humitat relativa, de temperatura, de pressió, de pH, de grau de sobresaturació, d'activitat iònica, de concentració de CO_2 , etc.

Volem abordar, per tant, l'estudi del procés de carbonatació sota la influència de determinats paràmetres. La informació obtinguda ens ha de servir per descriure també l'estat de conservació dels conjunts de pintura mural exposats al Museu Nacional d'Art de Catalunya. En aquest sentit, és imprescindible determinar quins compostos químics es troben en les diferents capes de les pintures, conèixer la seva reactivitat i preveure l'evolució dels materials identificats en funció de les condicions ambientals. No podem obviar les capes que contenen materials afegits a conseqüència de l'arrencament i traspàs. Es tracta de les anomenades capes d'intervenció que contenen un adhesiu elaborat amb una barreja de caseïna i calç, tant calcítica com dolomítica.

Objectius i procediment

Per tot el que acabem d'exposar els objectius del nostre estudi són:

1. Descriure la tècnica pictòrica de les pintures murals romàniques a partir de resultats analítics i de les descripcions que en fan els tractats medievals.
2. Estudiar el procés de carbonatació, en una pintura al fresc, amb diferents tipus de morters (calcíic i dolomític) i en un morter amb caseïna.
3. Avaluar com el procediment de traspàs amb caseïnat de calci, realitzat durant la primera meitat del segle XX, influeix en l'estat de conservació de les pintures murals arrencades i traspassades a nous suports.

Per assolir aquests objectius hem seleccionat una sèrie de mostres de les pintures murals arrencades i traspassades a un nou suport i hem preparat materials de referència i maquetes, en condicions controlades, que inclouen les diferents capes de les pintures. Per estudiar aquests materials i mostres hem fet servir diverses tècniques d'anàlisi i microanàlisi incloent tècniques basades en llum sincrotró (**capítol 2**).

El punt de partida del nostre treball ha estat conèixer com està construïda una pintura mural romànica per acabar definint-ne l'estat de conservació i la tècnica pictòrica, a través de l'estudi del procés de carbonatació. Per tant, el contingut d'aquesta tesi queda estructurat de la següent manera:

- Primer determinem quina és l'empremta que els tractats medievals han deixat en la manera de pintar del mestre de Sant Climent de Taüll (Vall de Boí, Alta Ribagorça) i com queda reflectit en les estratigrafies de la pintura mural, concretament en la policromia dels rostres i dels vermells, per conèixer com està construïda una pintura mural romànica. Hem escollit textos que recullen tant la tradició occidental com bizantina (**capítol 3**).
- Un cop coneguda l'anatomia de la pintura mural romànica, mitjançant maquetes que la reproduïxen i preparacions de materials de referència, estudiem el procés de carbonatació en la pintura mural al fresc, i el relacionem amb els sistemes biogènics (**capítol 4**).
- Ampliem l'estudi del procés de carbonatació en una pintura al fresc amb morter dolomític; també en maquetes i preparacions de materials de referència. Fem una extensa revisió dels estudis publicats en dos àmbits diferents: (i) conservació i formació de morters dolomítics i (ii) la influència del catió magnesi Mg^{2+} en el procés de carbonatació. Això ens permet interrelacionar algunes de les característiques macroscòpiques observades en els morters dolomítics amb l'evolució química dels compostos $Ca(OH)_2$, $Mg(OH)_2$ i $CaCO_3$ (**capítol 5**).
- Estudiem la influència de la caseïna en el procés de carbonatació, a partir de preparacions de materials de referència. La revisió de la química del polímer de caseïna ens permet interpretar de quina manera aquesta condiona el procés de carbonatació del $Ca(OH)_2$ i quines són les propietats que fan que els morters de caseïnat de calci siguin un bon adhesiu de traspàs per la pintura mural arrencada (**capítol 6**).

- Avaluem quin és l'estat de conservació de les pintures murals arrencades i traspassades amb caseïna, tot comparant els resultats de preparacions de materials de referència amb mostres procedents de les capes d'intervenció de les pintures de Sant Climent de Taüll (Vall de Boí, Alta Ribagorça), Santa Maria de Taüll (Vall de Boí, Alta Ribagorça), Sant Romà de les Bons (Encamp, Andorra), i Santa Maria de Sixena (Vilanova de Sixena, Osca). Identifiquem els ingredients dels adhesius de traspàs amb caseïna a partir de les receptes proposades per Secco Suardo i adoptades per Steffanoni (**capítol 7**).
- Finalment, abordem la qüestió de la tècnica pictòrica de la pintura romànica sobre el mur, centrant-ho en les pintures de Sant Climent de Taüll (Vall de Boí, Alta Ribagorça) tot comparant amb una mostra de blau procedent de les pintures de Sant Pau d'Esterrí de Cardós (Pallars Sobirà) i amb els resultats de les anàlisis de maquetes. Relacionem la tècnica pictòrica amb les restes de pintura que queden en els murs originals de les esglésies *in situ* anomenades "capes profundes" (**capítol 8**).

El contingut d'aquesta tesi és un exemple de com, en el marc del treball interdisciplinari – entre químics, restauradors, historiadors de l'art, etc.- les respostes a les preguntes plantejades poden tenir moltes capes o nivells d'informació. D'entrada, d'acord amb la histografia que sempre ha descrit com a frescos aquestes pintures, la resposta a la pregunta inicial és un "sí". Una segona resposta és considerar que són pintures iniciades al fresc i acabades al sec, basant-nos en descripcions documentals que han generat debats al voltant d'aquesta qüestió entre els historiadors de l'art [14]. Encara una tercera resposta, dins l'àmbit de l'anàlisi dels materials, és mostrar una secció transversal que evidenciï les diferents capes i el grau de penetració dels pigments en el morter de calç. En aquesta tesi aprofundim en el coneixement de la reacció de carbonatació en el context de la pintura mural i, en fer-ho, hem obtingut resultats inèdits que ens permeten redefinir el procés de carbonatació d'un fresc amb una nova seqüència:



El conjunt de dades recopilades permet ara conèixer millor alguns aspectes de l'estat de conservació de la col·lecció de pintura mural romànica del Museu Nacional d'Art de Catalunya i ajudar a dissenyar, per tant, els paràmetres ambientals de conservació òptims, per tal d'assegurar el llegat patrimonial a les generacions futures.

Bibliografia

- [1] M. Castiñeiras i J. Camps. El romànic a les col·leccions del MNAC. Barcelona: Museu Nacional d'Art de Catalunya, (2008).
- [2] P. Mora, L. Mora, P. Philippot. Conservation of wall paintings. London; Boston: Butterworths.(1984) ISBN 0408108126 9780408108126

- [3] K. Elert, C. Rodríguez-Navarro, E. Sebastian Pardo, E. Hansen, O. Cazalla. Lime Mortars for the Conservation of Historic Buildings. *Studies in Conservation*. 47,1 (2002) 62-75
- [4] Vitruvius, *Ten Books on Architecture*. Cambridge and New York: Cambridge University Press, (1999).
- [5] F. Piqué, G. Verri. *Organic materials in Wall Paintings*. Los Angeles: The Getty Conservation Institute (2015).
- [6] A. Casoli. Research on the Organic Binders in Archeological Wall Paintings. *Applied Sciences*. 11 (2021) 9179 <https://doi.org/10.3390/app11199179>
- [7] A. Morer, M. Font-Altaba, Materials pictòrics medievals. Investigació de les pintures murals romàniques a Catalunya. *Butlletí del Museu Nacional d'Art de Catalunya*, 1 (1993) 71-116.
- [8] M. Font i Altaba, M. Marsal, M. Astort, M. A. Morer i Munt, F. Plana i Llevat, Traveria i Cros. Estudi científic i tècnic de les pintures murals romàniques de la Vall de Boí. *Butlletí Societat Catalana Ciència*. Vol. VII Núm.2 (1986) 296-318
- [9] E. Porta, J. Pradell. Conclusiones del estudio sobre el estado de conservacion de las pinturas murales del MAC. Informe intern de l'Arxiu de l'Àrea de Restauració i Conservació Preventiva del Museu Nacional d'Art de Catalunya. Barcelona: (1989).
- [10] A. Comella, P. Marqués i M. Serra. Arrencament, traspàs i muntatge de la pintura mural. *Butlletí del Museu Nacional d'Art de Catalunya*, 3 (1999) 91-96
- [11] T. Novell, K. Abadia i N. Prat. Estudis previs de l'estat de conservació de les pintures murals. *Butlletí del Museu Nacional d'Art de Catalunya*, 3 (1999) 97-110
- [12] C. Admetlla, A. Carreras i N. Pedragosa. Pla d'actuació: consolidació i presentació de la pintura mural. *Butlletí del Museu Nacional d'Art de Catalunya*, 3 (1999) 91-96
- [13] P. Giràldez, M. Vendrell (coord.). *El Romànic de muntanya: materials, tècniques i colors*. Calella: Clavell Cultura, (2010).
- [14] R. M. Gasol. *La tècnica de la pintura mural a Catalunya i les fonts artístiques medievals*. Barcelona: Publicacions de l'Abadia de Montserrat (2012).
- [15] J. Rollier-Hanselmann. *Peintures Romanes. Bourgogne-Rhone-Alpes- Suisse Romande*. Mâcon: Académie de Mâcon (2014).
- [16] F. Daniel. Uniformitat dels materials, diversitat dels destins. L'agitada vida de les pintures romàniques a través d'alguns exemples dels Pirineus. A P. Giràldez, M. Vendrell (coord.). *El Romànic de muntanya: materials, tècniques i colors*. Calella: Clavell Cultura (2010) 93-104
- [17] N. Salvadó, S. Butí, E. Pantos, F. Bahrami, A. Labrador, T. Pradell. The use of combined synchrotron radiation micro FT-IR and XRD for the characterization of romanesque wall paintings. *Applied Physics A-Materials Science and Processing*, 90 (2008) 67-73.
- [18] D. C. Winfield. Middle and Later Byzantine Wall Painting Methods A Comparative Study. *Dumbarton Oaks Papers*, Vol. 22 (1968) 61-139
- [19] J. Cuní, What do we know of Roman wall painting technique? Potential confounding factors in ancient paint media analysis, *Herit. Sci.* 4 (2016). doi:10.1186/s40494-016-0111-4.
- [20] O. Cazalla. *Morteros de cal. Aplicación en el Patrimonio Histórico*. Tesi doctoral dirigida per Dr. Eduardo M. Sebastián Pardo i Dr. Carlos Rodríguez Navarro. Facultad de Ciencias. Universidad de Granada. Departamento de Mineralogía y Petrología (2002)

Capítol 2

Plantejament i metodologia experimental



Anàlisi μ SR-XRD a la línia XALOC del sincrotró ALBA

2.1 MATERIALS

Les mostres seleccionades dels conjunts de pintura mural romànica arrencada i traspassada, de la col·lecció del Museu Nacional d'Art de Catalunya, presenten unes característiques particulars que condicionen la seva manipulació i posterior estratègia d'anàlisi. Es tracta de mostres úniques i amb una estructura en capes submil·limètriques, formades pels materials de les pintures originals, però també per materials afegits i per productes de reacció que s'han produït amb el pas del temps entre ells mateixos i/o amb altres substàncies de l'entorn. La proporció en què cada compost hi és present és molt variable, alguns d'ells en quantitats molt minoritàries [1].

Aquests trets intrínsecs fan necessària l'obtenció de seccions transversals, o estratigrafies, per tal d'observar i localitzar les diferents capes, i també l'ús de tècniques instrumentals d'anàlisi que presentin prou resolució espacial per a poder caracteritzar per separat cada una dels estrats, que contenen partícules de mida variable, des de $<1\mu\text{m}$ fins a $50\mu\text{m}$ aproximadament.

Un dels nostres objectius és identificar possibles compostos de reacció dels materials de les diferents capes, per la qual cosa hem preparat també materials de referència de composició coneguda que ens permetin fer un seguiment de la reactivitat química.

2.1.1 Procediment per pintar amb la tècnica pictòrica al fresc

La primera reacció química que ha tingut influència sobre els materials de les pintures murals romàniques és la carbonatació que es produeix en una pintura al fresc.

Quan es pinta al fresc, perquè la reacció de carbonatació finalitzi amb un resultat cromàtic òptim, cal tenir en compte una sèrie de recomanacions que els diferents experts en pintura mural expliciten en manuals i textos diversos. Per exemple, Paolo i Laura Mora i Paul Philippot escriuen: “és essencial que hi hagi prou aigua per formar una **dissolució sobresaturada de carbonat de calci** (la solubilitat del carbonat de calci en aigua és de $0,012\text{ g/L}$). Per aquest motiu els materials en contacte directe amb el morter (pedra o maons del mur) han d'estar ben humitejats per a que no absorbeixin massa aigua del mateix morter”⁶.

Les dispersions aquoses de pigments cal que s'apliquin després d'un cert temps d'haver construït el morter (1-2 hores), quan aquest ja no és moll, però sí humit, vigilant que el morter no perdi la humitat perquè llavors deixa de ser apte per la pintura al fresc. Paolo i Laura Mora i Paul Philippot, de nou, adverteixen: “quan el morter s'asseca massa ràpidament, és a dir, quan el lloc per realitzar el treball és massa càlid, massa ventilat o insuficientment humit, el procés d'assecatge

⁶ Traducció del text en anglès de la referència [Mora, Philippot, 1984, p.52] [2].

s'altera. El resultat és que la superfície perd cohesió i la mateixa pintura al fresc perd qualitat perquè els colors es fan més pàl·lids”⁷.

El comportament òptim de la superfície dels morters de calç va minvant amb el temps, a mesura que aquest s'asseca i avança la reacció de carbonatació. Per això, per a pintar al fresc, l'extensió de la superfície que es prepara amb calç és limitada. Durant el Renaixement, es preparava només el que es podia pintar durant una jornada de treball, *giornata* en italià, que acostuma a coincidir amb algun element iconogràfic. En època medieval, aquestes superfícies eren més extenses i reben el nom italià de *pontate*, perquè coincideixen amb el tros de mur que es pot preparar des de dalt d'una bastida.

Està força arrelada la idea que després de 8 hores d'haver preparat un mur amb morter de calç ja no s'hi pot continuar pintant perquè no es garanteix una bona carbonatació dels pigments. Tanmateix, en alguns tractats medievals, com el de Teòfil del segle XII, s'hi recomana remullar els morters de calç quan semblen secs: “Quan les imatges o les reproduccions d'altres coses es pinten en un mur sec, immediatament ruixa'l amb aigua fins que estigui completament moll. I en aquesta mateixa humitat estén tots els colors que cal aplicar, tots els quals s'han de barrejar amb calç i s'han d'assecar juntament amb aquest mur perquè quedin ben fixats”⁸.

Totes aquestes casuístiques i recomanacions les hem tingut en compte a l'hora de preparar diferents materials de referència, especialment en l'elaboració de maquetes de pintura mural, amb la finalitat de comprendre com evoluciona la carbonatació.

2.1.2 Preparació de materials de referència

La principal substància de partida que hem utilitzat per fer les preparacions és la calç apagada, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ o $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Mg}(\text{OH})_2$. Hem emprat **calç apagada en pasta** que és precisament el tipus de calç que s'usa en la construcció d'una pintura mural al fresc. La calç en pasta és la dispersió que s'obté quan s'afegeix aigua a la calç viva, sigui CaO o sigui $\text{CaO} + \text{MgO}$, en funció de si el material petri de partida, calcinat, és calcita CaCO_3 o dolomita $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$.

Taula 2.1. Relació de calços en pasta comercials utilitzades en les preparacions

Calç en pasta calcítica LCa	Calç calcítica comercial, en pasta, tipus CL90 S PL segons la norma EN 459-1, que conté un percentatge minoritari (<2%) de compostos de Mg Producte: <i>Graselo calce CTS 01191500</i>
Calç en pasta dolomítica LCaMg	Calç dolomítica comercial, en pasta, tipus DL85 S segons la norma EN 459-1 >30% de MgO respecte MgO + CaO Producte: <i>Chaux Almox: Chaux grassen pâte</i>

⁷ Ibídem p.52

⁸ Fragment de *De Diversis Artibus* de Teòfil traduït per Marta Segarrés [Segarrés, 2015, p. 27] [3]

A les calçs en pasta la superfície específica de la portlandita $\text{Ca}(\text{OH})_2$ acostuma a augmentar ($20 \text{ m}^2/\text{g}$) [5a]. El contacte prolongat de les partícules de l'hidròxid de calci amb aigua -el que es coneix com a *envelliment*⁹ de la calç- en modifica l'estructura i la mida de partícula, que disminueix. En el cristall de simetria hexagonal de la portlandita els àtoms d'hidrogen de les capes de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ estan dirigits alternativament en sentits oposats respecte al pla de la capa. No es formen ponts d'hidrogen entre aquests plans (la distància O-H entre capes és de $3,5 \text{ \AA}$) [5b] sinó que es donen interaccions més febles. Això facilita que es produeixi una divisió basal perfecta de la xarxa cristal·lina. El resultat és que del prisma hexagonal del cristall de portlandita se'n separen plaquetes hexagonals col·loïdals. Aquest procés explica l'augment de la superfície específica de la portlandita que aporta més fàcilment ions Ca^{2+} i ions OH^- a la dissolució [5].

Per fer preparacions comparatives també hem utilitzat els reactius químics hidròxid de calci, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i hidròxid de magnesi $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Taula 2.2. Relació d'hidròxids utilitzats en les preparacions

$\text{Ca}(\text{OH})_2$	Hidròxid de calci Merck 1.02047
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	Hidròxid de magnesi Panreac 141840

I per avaluar la influència de la **caseïna** en el procés de carbonatació que es produeix en les capes d'intervenció¹⁰ de les pintures arrencades i traspassades, hem preparat barreges dels productes anteriors amb caseïnes de diferents orígens.

Taula 2.3. Relació de caseïnes preparades i utilitzades

Caseïna I	Caseïna en pols comercial (Restauració. Conservació. Materials. Calàbria 33) CAS 9000-71-9
Caseïna II	Caseïna obtinguda en bullir durant 10 minuts una mescla de formatge fresc ratllat i aigua desionitzada. Després es decanta l'aigua sobrenedant i es fa servir la part sòlida refredada a temperatura ambient.
Caseïna III	Caseïna obtinguda en afegir 3 gotes d'àcid acètic al 10% a 100 mL de llet fresca (emprada 1 dia després de munyir). Després d'escalfar durant 10 minuts, es refreda i filtra per separar el dipòsit sòlid.
Caseïna IV	Caseïna Sigma C3400

El conjunt de materials de referència preparats al laboratori es poden agrupar en tres tipologies: (i) maquetes de pintura mural, (ii) referències de capes de morters i de capes d'intervenció i (iii) gotes d'aigua de calç, és a dir, de dissolucions saturades dels hidròxids $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{Mg}(\text{OH})_2$ i $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Les dues darreres tipologies de preparacions, en ser més simples des del punt de vista

⁹ Paolo Mora, Laura Mora i Paul Philippot recomanen un període d'envelliment de 6 mesos i Vitruvi recomanava 3 anys [Mora, Philippot, 1984, p.51] [2] i la norma NBE FL-90 recomana 2 setmanes.

¹⁰ Anomenem capes d'intervenció a aquelles capes que han estat afegides a les obres en processos de restauració.

material i d'estructura, redueixen variables i permeten obtenir mesures d'aspectes més concrets i puntuals.

2.1.2.1 Maquetes de pintura mural

Per monitorar el procés de carbonatació en una pintura mural hem reproduït l'estratigrafia d'un fresc típicament d'època romànica sobre tres encadellats de 18,5 cm x 49 cm x 4 cm que fan de suport. Es tracta d'un material ceràmic cuit, que assegura una bona adherència i permet un bon intercanvi d'aigua amb el morter¹¹. S'han aplicat dues capes de morter de calç en pasta barrejada amb sorra de diferents granulometries, sobre els suports prèviament humitejats. La primera capa de morter, anomenat arrebossat gruixut o remolinat (*arriccio* en italià) ha estat elaborada amb una proporció volumètrica de calç:sorra gruixuda 1:1, i la segona capa de morter anomenada arrebossat prim o allisat (*intonaco* en italià) amb una proporció volumètrica de calç:sorra prima 3:1.

Seguidament, s'han dipositat amb pinzell, sobre la superfície del morter encara humida, pigments dispersats amb aigua o aigua de calç¹², deixant en cada maqueta una part de morter sense cobrir. Hem preparat 3 maquetes de diferents gruixos i composicions (Taula 2.4). Sobre les primeres capes de pintura al fresc, en les maquetes 1 i 2, s'han aplicat pinzellades de pintura al sec amb la distribució representada en les figures 1 i 2, respectivament. La maqueta 3 de morter dolomític, conté una única capa de policromia al fresc (Figura 2.3).

Taula 2.4. Relació de maquetes de pintura mural

Referència	Gruix (morter + pintura)	Tipus morter	Ref. Morter	Composició de les capes de morter
Maqueta 1	1-2 mm	calcític	M _{Ca}	Calç calcítica + Sorra prima (3:1 v/v)
				Calç calcítica + Sorra gruixuda (1:1 v/v)
Maqueta 2	2-4 mm	calcític	M _{Ca2}	Calç calcítica + Sorra prima (3:1 v/v)
				Calç calcítica + Sorra gruixuda (1:1 v/v)
Maqueta 3	1-2 mm	dolomític	M _{CaMg}	Calç dolomítica + Sorra prima (3:1 v/v)
				Calç dolomítica + Sorra gruixuda (1:1 v/v)
			Sorra prima:	V6, 0,1-0,4 mm, Sibelco Hispania ref. ZF-V00S
			Sorra gruixuda:	Ca07, 0,3-1,2 mm, Sibelco Hispania, ref. ZF-V07S

¹¹ L'absorció d'aigua (24h) de l'encadellat ceràmic és del 17,28% (UNE-EN 771-1:2011 + A1:2015). El seu percentatge de buits és del 57,0% (UNE-EN 772-3), el volum de buit major és del 10,5% (UNE-EN 772-3/9/16), la densitat absoluta és de 1921 Kg/m³ i la densitat aparent és 827 Kg/m³, segons la fitxa tècnica del fabricant Ceràmica La Coma

¹² L'aigua de calç s'obté a partir de la dissolució sobrenedant de les calç en pasta quan es deixen reposar.

Plantejament i metodologia experimental

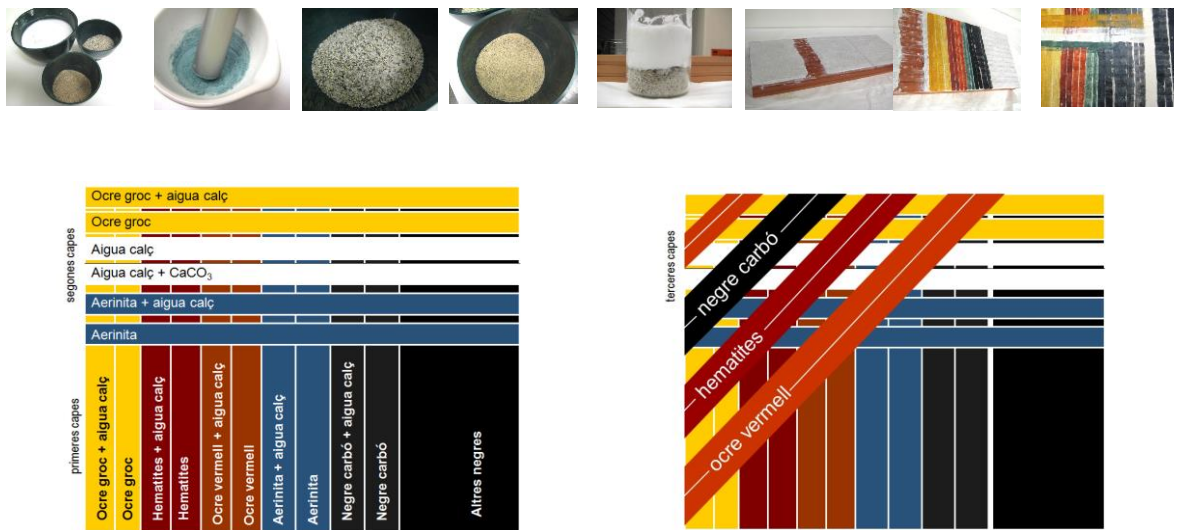


Figura 2.1. Esquema de distribució de la policromia i imatges del procés de realització de la Maqueta 1. Les primeres capes són al fresc, les segones estan aplicades amb aigua o aigua de calç i les terceres capes han estat aglutinades amb cola animal (aglutinant proteic) o calç.



Figura 2.2. Esquema de distribució de la policromia i imatges del procés de realització de la Maqueta 2 que conté les primeres capes al fresc i les segones al sec, aglutinades amb diferents substàncies.

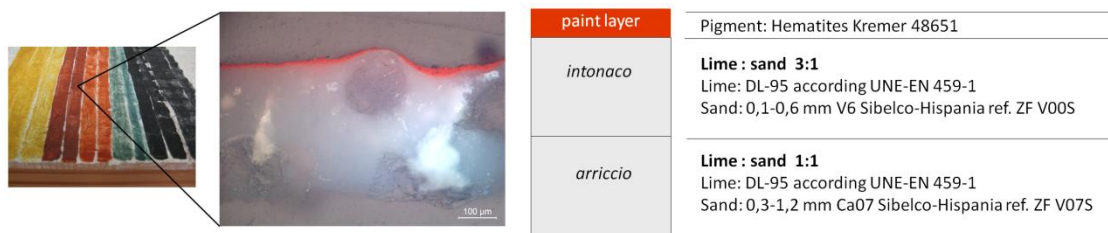


Figura 2.3. Secció estratigràfica d'un fragment de policromia vermella de la Maqueta 3 amb una única capa de color, al fresc de morter dolomític.

Taula 2.5. Relació de pigments emprats en les maquetes

Hematites	KREMER 48651	Mini	KREMER 42500
Ocre vermell	KREMER 41550	Cinabri	KREMER 42000
Ocre groc	KREMER 48000	Atzurita	KREMER 10200
Negre carbó faig	KREMER 47800	Lapislàtzuli	KREMER 10540
Negre vinya	KREMER 12015	Carbonat de calci	PANREAC 141212 PRS
Negre ivori	CHARBONEL	Carbó vegetal	
Aerinita	procedent de dipòsits de les Avellanes (les Avellanes i Santa Linya, comarca de la Noguera).		

Comportament de la pinzellada. Hem constatat que si s'aplica la pinzellada al fresc sense haver deixat transcórrer el temps necessari d'assecat (1-2 hores) i el morter encara és moll, el resultat tant de nitidesa com d'homogeneïtat no és l'òptim. Els límits de la pinzellada no són nítids perquè el pigment es dispersa en l'aigua que aporta el morter. En canvi, transcorregut aquest temps, la carbonatació de la calç evoluciona de tal manera que limita aquest fenomen.

També hem observat diferències en el comportament de la pinzellada segons els pigments hagin estat dispersats només en aigua o dispersats en aigua de calç. La pinzellada feta amb pigments i aigua pot fer un recorregut molt més curt, de seguida s'asseca, i s'experimenta com si la mateixa superfície del morter frenés el desplaçament del pinzell. En canvi, el recorregut que es pot fer en aplicar pigments dispersats en aigua de calç és més llarg, i el tacte del lliscat del pinzell sobre la superfície és untuós.

Per interpretar aquest comportament podem recórrer als fenòmens de transport de matèria. De fet, en aplicar una pinzellada sobre un morter estem posant en contacte dues dissolucions aquoses que presenten concentracions iòniques diferents. Aquest sistema creat -morter/pinzellada- haurà d'evolucionar cap a l'equilibri de manera que s'igualin les concentracions. El gradient de concentracions en la pinzellada dels pigments dispersats en aigua de calç és menys acusat que quan s'apliquen els pigments en aigua. Una possibilitat d'evolució del sistema passa per la difusió d'ions des de la dissolució més concentrada, morter, cap a la més diluïda, pinzellada. Una segona possibilitat, propera als processos d'osmosi en els quals intervenen membranes, és el desplaçament de l'aigua des de la dissolució més diluïda cap a la més concentrada. En aquest segon supòsit, l'aigua passa de la pinzellada cap al morter, més ràpidament en el cas de pigments dispersats només en aigua, tot creant un assecat ràpid. Aquesta darrera descripció s'adequa més al fenomen experimentat. Aquest comportament pot ser un indicatiu del fet que a la superfície del morter, el qual ja ha començat a carbonatar, hi ha algun tipus de "membrana" que permet el flux d'aigua amb més facilitat que el moviment dels ions (**Figura 2.4**).

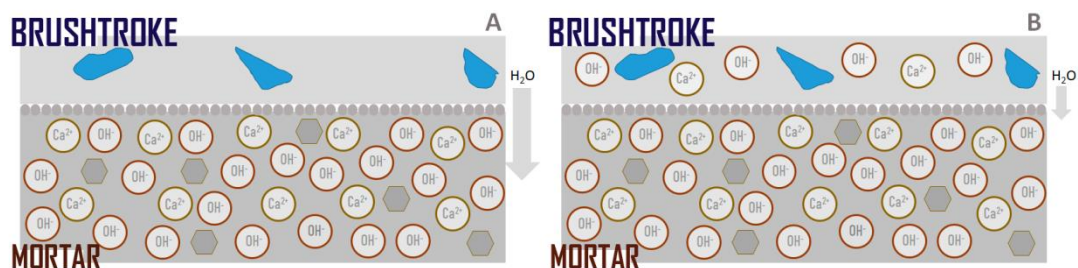


Figura 2.4. Representació del sistema morter-pinzellada, quan els pigments s'apliquen barrejats només amb aigua (A) o barrejats amb aigua de calç (B). Com que la quantitat d'aigua que es desplaça cap al morter per equilibrar les concentracions és menor en la pinzellada tipus B, la dispersió tarda més a assecar-se i el recorregut del pinzell pot ser més llarg.

Assaig de remullar el morter sec, segons el text de Teòfil. Per avaluar l'efecte d'una nova addició d'aigua sobre el morter i el resultat final en la pintura, hem fet un assaig específic. Sobre dues zones de morter sense pintura de la maqueta 2¹³, hem tornat a afegir aigua transcorregudes 20 i 120 hores, respectivament, des de la seva realització. Tot seguit hi hem aplicat pinzellades de pigment dispersat en aigua. Al cap de dos mesos, hem avaluat l'adherència d'aquest pigment al suport a través d'una prova mecànica consistent en fregar superficialment la capa de pintura amb una turunda de cotó humida.



Figura 2.5. Imatges dels resultats de les proves mecàniques d'adhesió dels pigments al morter.

En la prova del morter tornat a mullar i pintat al cap de 120 hores, les partícules de pigment es desprenen i queden adherides al cotó, evidenciant que no han quedat aglutinades per la carbonatació. Altrament, en la prova de 20 hores, la turunda humida queda neta. La carbonatació que s'ha produït en el morter tornat a mullar al cap de 20 hores és capaç d'aglutinar el pigment d'una manera força semblant a com succeeix en la maqueta al fresc (Figura 2.5).

¹³ La humitat relativa de l'entorn de la Maqueta 2 durant els dos períodes de 20 hores i 120 hores ha estat del 75%.

Probablement, entre les 20 i 120 hores ha tingut lloc una transformació irreversible en l'evolució de la carbonatació que no s'ha donat entre les 2 i 20 hores, segons les condicions ambientals del nostre assaig.

Seguiment periòdic de la carbonatació. Per seguir el progrés de la carbonatació dels morters de les maquetes, els hem analitzat a diferents intervals de temps (Taula 2.6).

Taula 2.6. Seguiment periòdic de la carbonatació dels morters

Referència	Descripció	Data preparació	Data anàlisi	Temps de carbonatació
M _{Ca}	Mortier calcíctic de la maqueta 1	28-12-2016	diàriament durant un mes després de la preparació (anàlisi μ FTIR)	des de 2 hores a 1 mes
			Juliol 2020 (anàlisi μ FTIR)	3,5 anys
			Octubre 2020 (anàlisi μ SR-XRD)	4 anys
M _{CaMg}	Mortier dolomític de la maqueta 3	28-12-2016	diàriament durant un mes després de la preparació (anàlisi μ FTIR)	des de 2 hores a 1 mes
			Juliol 2020 (anàlisi μ FTIR)	3,5 anys
			Octubre 2020 (anàlisi μ SR-XRD)	4 anys

D'aquestes maquetes hem analitzat: (i) rascats de l'ordre de 100 μ m de la superfície dels morters i de l'interior dels morters, (ii) fragments de morter amb i sense policromia de l'ordre de 2 mm i (iii) seccions transversals de fragments amb policromia de l'ordre d'1 mm.

2.1.2.2 Referències de capes de morter i de capes d'intervenció

Hem preparat referències de capes individuals. Concretament, hem reproduït barreges de calç i sorra de les capes de morter i barreges de caseïna i calç com les de les capes d'intervenció que trobem en les pintures murals arrencades i traspassades. Aquestes barreges les hem aplicat amb espàtula sobre portaobjectes de vidre, amb gruixos d'1-2 mm, i les hem analitzat després de diferents temps d'assecat en contacte amb l'aire. Per poder comparar l'efecte de la sorra, de la caseïna i del magnesi sobre l'evolució de la carbonatació també hem preparat de la mateixa manera, patrons únicament amb les calçs en pasta comercials, tant calcíctica com dolomítica, com queda resumit en la Taula 2.7.

Taula 2.7. Relació de referències de capes de morters i de capes d'intervenció

Referència Patró	Composició	Data preparació	Data anàlisi XRD	Temps de carbonatació
Ca-1A	Calç calcítica	16-2-2017	17-2-2017	1 dia
Ca-1B		18-1-2017	17-2-2017	1 mes
Ca-1D		18-1-2017	7-3-2018	1 any
CaMg-2A	Calç dolomítica	16-2-2017	17-2-2017	1 dia
CaMg-2B		18-1-2017	17-2-2017	1 mes
CaMg-2D		18-1-2017	7-3-2018	1 any
MCa-4A	Calç calcítica + sorra prima (proporció 3:1en volum)	16-2-2017	17-2-2017	1 dia
MCa-4B		18-1-2017	17-2-2017	1 mes
MCa-4D		18-1-2017	7-3-2018	1 any
MCaMg-5A	Calç dolomítica + sorra prima (proporció 3:1en volum)	16-2-2017	17-2-2017	1 dia
MCaMg-5B		18-1-2017	17-2-2017	1 mes
MCaMg-5D		18-1-2017	7-3-2018	1 any
CasCa-6A	Caseïna I +calç calcítica (proporció 1:3 en pes)	16-2-2017	17-2-2017	1 dia
CasCa-6B		18-1-2017	17-2-2017	1 mes
CasCa-6D		18-1-2017	7-3-2018	1 any
CasCa-6C		6-8-2014	17-2-2017	2,5 anys
CasCaMg-7A	Caseïna I + calç dolomítica (proporció 1:3 en pes)	16-2-2017	17-2-2017	1 dia
CasCaMg-7B		18-1-2017	17-2-2017	1 mes
CasCaMg-7D		18-1-2017	7-3-2018	1 any
CasCa Mg-7C		6-8- 2014	17-2-2017	2,5 anys

Taula 2.8. Percentatges relatius de fases cristal·lines identificades per anàlisi XRD en les referències després de diferents temps de carbonatació.

PATRÓ			COMPOSICIÓ RELATIVA %				
Descripció	Referència	Temps	Ca(OH) ₂	Mg(OH) ₂	CaCO ₃		altres
					calcita	aragonita	
CALÇ CALCÍTIC	Calç	Ca-1A	76		24		
		Ca-1B	31		69		
		Ca-1D	29		71		
	Calç + sorra	MCa-4A	63		37		
		MCa-4B	5		75		
		MCa-4D	32		68		
	Calç + caseïna	CasCa-6A	99		1		
		CasCa-6B	92		8		
		CasCa-6D	95		5		
		CasCa-6C	2,5 anys	95		5	
CALÇ DOLOMÍTIC	Calç	CaMg-2B	27	30	27	16	
		CaMg-2D	31	23	26	20	
	Calç + sorra	MCaMg-5A	40	41	13	+	6 CaO
		MCaMg-5B	32	34	34		
		MCaMg-5D	32	35	33		
	Calç + caseïna	CasCaMg-7A	42	45	10	3	
		CasCaMg-7B	41	42	7	10	
		CasCaMg-7D	41	47	9		3 MgO
CasCaMg-7C		2,5 anys	35	46	6	+	12 CaO

Els resultats XRD s'han d'interpretar tenint en compte que les preparacions dels patrons no són homogènies i que els diferents temps de carbonatació corresponen cada un a una preparació sobre un portamostres diferent.

Un control de les referències amb anàlisi XRD ens permet constatar que després d'un mes de carbonatació el percentatge de fases cristal·lines formades no augmenta significativament i, pel que fa a la influència de la sorra, no determinem productes de reacció entre aquesta i la calç després d'un any de carbonatació¹⁴ (Taula 2.8).

Conjunt de referències de diferents tipus de caseïnat de calci¹⁵. Hem reproduït diferents receptes històriques emprant caseïnes de diferents orígens i l'addició opcional de llet. Les referències, elaborades igualment sobre portaobjectes de vidre, inclouen una tela de cotó dins del caseïnat de calci (Figura 2.6).



Figura 2.6. Caseïnes obtingudes a partir de formatge (1) i de llet (2) utilitzades per l'elaboració de patrons de caseïnats de calci (3)

Taula 2.9. Temporització de les anàlisis de la col·lecció de patrons de caseïnat de calci

Referència	Descripció	Data preparació	Data anàlisi	Temps de carbonatació
CasII Ca	Caseïna del formatge + calç calcítica			
CasIII Ca	Caseïna de la llet + calç calcítica		2016 (μFTIR)	2 anys
CasIIM Ca	Caseïna del formatge + llet + calç calcítica			
CasM Ca	Caseïna comercial + llet + calç calcítica			
CasCa	Caseïna comercial + calç calcítica	6-8-2014	Abril 2018 (μSR-FTIR)	4 anys
CasIICaMg	Caseïna del formatge + calç dolomítica			
CasIIICaMg	Caseïna de la llet + calç dolomítica			
CasIIMCaMg	Caseïna del formatge+llet + calç dolomítica			
CasM CaMg	Caseïna comercial + llet + calç dolomítica		Agost 2020 (μFTIR)	6 anys
CasCaMg	Caseïna comercial + calç dolomítica			

Per analitzar els diferents materials de referència, hem separat amb bisturí diferents fragments, complets o bé només de la superfície o de l'interior. Alguns fragments han estat dispersats i altres han estat finament triturats, en funció dels requeriments de la tècnica instrumental aplicada. També n'hem preparat seccions transversals.

¹⁴ "A much slower reaction of the lime with the sand (silicization) may take place over several years" [Mora, Philippot, 1984, p.52] [2]

¹⁵. Aquesta col·lecció ha estat preparada amb la col·laboració de Paz Marquès restauradora de l'Àrea de Restauració i Conservació Preventiva del Museu Nacional d'Art de Catalunya.

2.1.2.3 Gotes d'aigua de calç o de dissolucions aquoses saturades de $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Hem dissenyat un sistema per observar la seqüència de nucleació i creixement de cristalls en el procés de carbonatació. Es tracta d'un model sintètic que facilita l'evolució de la carbonatació en un temps més reduït que anomenem *carbonatació a curt termini* i que, a més a més, s'aproxima a les condicions d'assecat d'una superfície de pintura al fresc. Consisteix a monitorar l'evolució de la carbonatació de **gotes de dissolucions aquoses sobresaturades** respecte la formació de CaCO_3 .

La principal diferència entre el model de les gotes i les maquetes, a banda de l'estructura estratificada, és que el morter d'una pintura aporta de forma contínua ions calci Ca^{2+} o calci i magnesi $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ i ions OH^- a partir de l'aigua en contacte amb els hidròxids $\text{Ca}(\text{OH})_2$ o $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{Mg}(\text{OH})_2$ quan es desplaça per capil·laritat cap a la superfície on s'evapora, donant lloc a una *carbonatació a llarg termini*. Aquesta i altres diferències es resumeixen a la Taula 2.10.

Taula 2.10. Comparativa de les condicions de la carbonatació entre els dos materials de referència

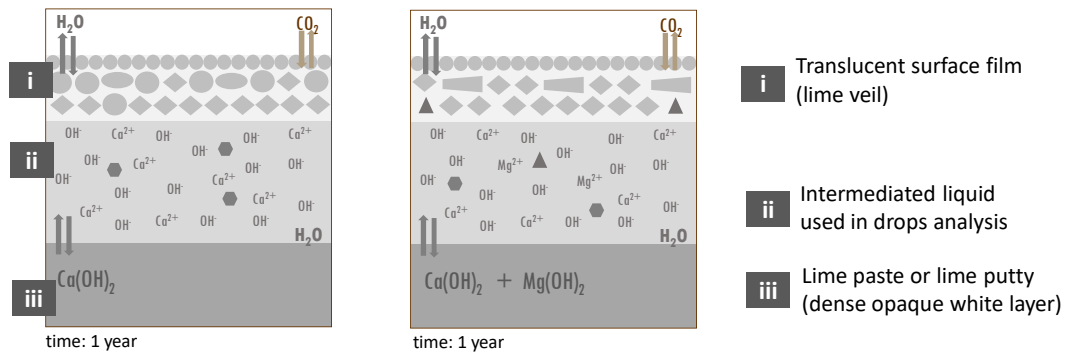
gotes	maquetes
<u>Carbonatació a curt termini</u>	<u>Carbonatació a llarg termini</u>
Temps d'assecat /evaporació de l' H_2O 30-60 minuts	Temps d'assecat /evaporació de l' H_2O 30 dies
Consum d'ions a mesura que avança la carbonatació, sense noves aportacions	Aportació contínua d'ions a la solució, a partir de la dissolució del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (s) i del $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (s) del morter humit
Disminueix el pH a valors propers a 9-9,5	Es manté el pH en els valors inicials de la carbonatació, al voltant de 12-12,5, durant uns 30 dies
Proporcions $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ relativament homogènies	Molta variabilitat en les proporcions $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ segons la cota de profunditat del morter
Evaporació de l'aigua amb poca mobilitat	Mobilitat de l'aigua per capil·laritat cap a la superfície, on s'evapora
La difusió i dissolució del CO_2 que s'inicia en el menisc de la gota és igual en totes elles	La difusió i dissolució del CO_2 es veu condicionada pel tipus d'estructura porosa superficial de la pintura.

Dissolucions aquoses saturades –que anomenem *aigua de calç*– obtingudes en afegir aigua desionitzada a 180 g de calç fins a obtenir 200 mL de dispersió, que després d'agitar, es deixa reposar en un vas de precipitats tapat durant tot un any¹⁶. Després d'aquest temps, es formen tres estrats diferenciats corresponents a: (i) una pel·lícula translúcida a la superfície (ii) una capa líquida transparent en la zona intermèdia i (iii) a la base, una capa densa, opaca i blanca (Figura 2.7, a dalt). Aquests estrats es relacionen amb els productes tradicionalment anomenats (i) tel de la calç o *velo de la cal* (ii) aigua de calç o *limewater* en anglès i (iii) calç en pasta, *lime putty* en anglès o *grassello* en italià [2]. Aquestes preparacions s'han deixat evolucionar en contacte amb

¹⁶ D'aquesta manera s'obté aigua de calç saturada respecte el $\text{Ca}(\text{OH})_2$. El posterior contacte de l'aigua de calç amb el CO_2 provinent de l'atmosfera, permet obtenir una dissolució sobresaturada respecte la formació de CaCO_3 , més insoluble que el $\text{Ca}(\text{OH})_2$. El K_s de la calcita és $3.36 \cdot 10^{-9}$ i el K_s del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ és $5.02 \cdot 10^{-6}$ a 25°C [7]

l'atmosfera, en condicions ambientals, durant tot un any més. Transcorregut aquest període s'observa com l'evaporació de l'aigua ha promogut que el tel de la calç se separi de la resta de la preparació.

Limes putty



Hydroxides solutions

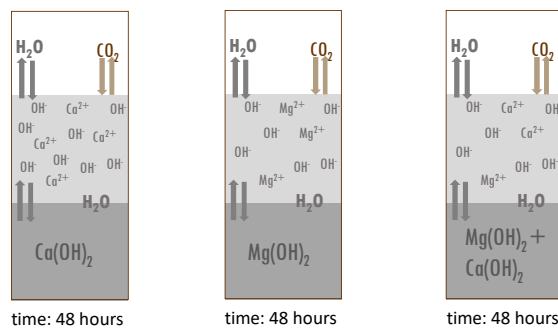


Figura 2.7. Esquema resum de les preparacions amb calç en pasta (*limes putty*, en anglès) i amb hidròxids

Dissolucions de diferents concentracions, a partir dels hidròxids, que han estat preparades amb la barreja dels reactius químics i H₂O qualitat PAI Panreac 701074, agitant amb ultrasons i deixant reposar durant 48 hores (Figura 2.7, a baix). En aquestes preparacions només s'observa la formació de dos estrats: la pasta blanca opaca a la base i, a sobre, la capa líquida transparent. Anomenem *pasta* a l'estrat de la base i de nou *aigua de calç* a la dissolució sobrenedant sobresaturada respecte a la formació de CaCO₃. També hem preparat dissolucions diluïdes dels hidròxids.

Monitoratge de la carbonatació. Cada un dels estrats s'analitza per separat. Pel que fa a les pastes, una petita fracció es deixa assecar a l'aire sobre un portaobjectes de vidre abans d'analitzar-la. Pel que fa a les aigües de calç, diferents alíquotes, entre 100 i 300 µL, es dipositen sobre portaobjectes de vidre de manera que es forma una gota. L'evolució de la carbonatació en aquestes gotes es monitora de dues maneres diferents.

- A. De forma contínua, deixant evolucionar el procés de carbonatació fins que s'evapora l'aigua (30-60 minuts) a temperatura i pressió ambient, en contacte directe amb l'aire (Figura 2.8A).
- B. De forma discontinua. El procés de carbonatació de la gota s'interromp en diferents moments abans que s'evapori l'aigua. Per aconseguir-ho, s'elimina l'aigua mitjançant una fibra adsorbent de cel·lulosa inserida en un punt de la base de la gota (Figura 2.8B).

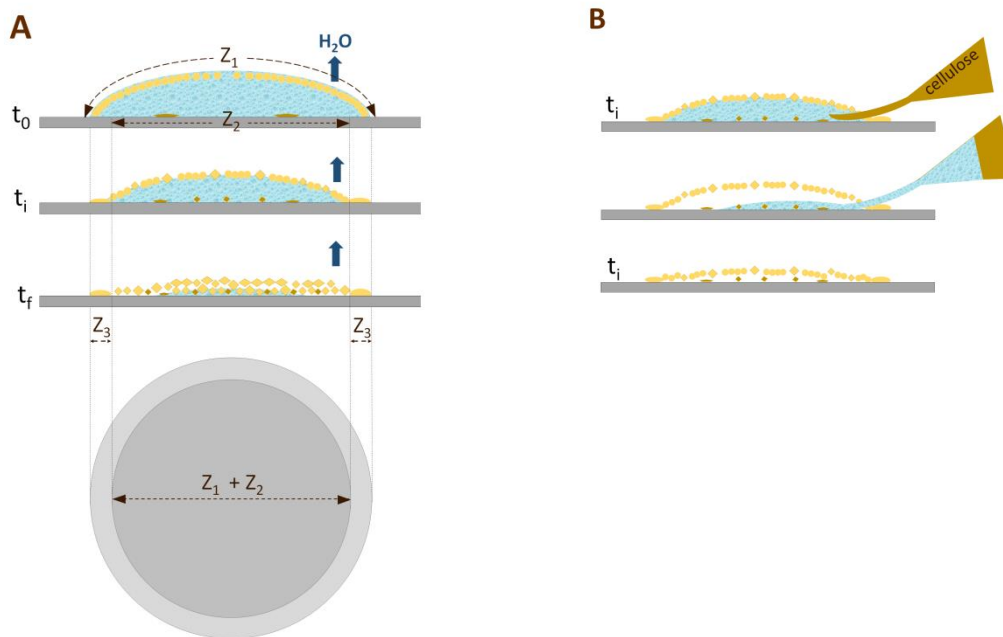


Figura 2.8. A: esquema de l'evolució de l'assecat a l'aire d'una gota d'aigua de calç (monitoratge continu). B: esquema del procediment seguit per aturar el procés de carbonatació en un moment precís (monitoratge discontinu).

Hem pogut comprovar que la presència d'aigua és necessària perquè pugui avançar la carbonatació, atès que no observem cap canvi en la morfologia, distribució i quantitat de partícules de carbonat de calci formades després de 30 dies d'haver aturat el procés¹⁷, i també que les condicions de carbonatació són diferents segons la regió de la gota on aquesta es produeix (Vegeu Z_1 , Z_2 i Z_3 de la Figura 2.9). L'absència d'agitació provoca que la distribució d'espècies iòniques no sigui homogènia en tot el volum de la gota.

Zona Z1: interfase dissolució /aire. És en aquesta zona on s'inicia la difusió i dissolució del CO_2 provinent de l'atmosfera i, per tant, hi trobem una elevada concentració d'ions CO_3^{2-} . Correspon també a la zona que conté més quantitat d'aigua i, en conseqüència, és la zona on la carbonatació avança durant un període més llarg.

¹⁷ Fet totalment coherent amb la teoria de que la carbonatació evoluciona a través de dissolucions i (re)precipitacions successives, on l'aigua és imprescindible [60].

Zona Z2: base de la gota. La lenta difusió del CO_2 en aigua¹⁸ provoca que en aquesta zona la concentració d'ions CO_3^{2-} sigui menor comparada amb la Z1, i que sigui difícil arribar a concentracions de sobresaturació respecte a la formació de CaCO_3 . Sobre la base del portamostres, inicialment, s'hi localitzen algunes partícules col·loïdals, dipositades per efecte de la gravetat, que poden correspondre als hidròxids continguts en la mateixa aigua de calç.

Zona Z3: perímetre de la gota. És la zona que conté la concentració de CO_3^{2-} màxima. Com que, alhora, és la zona que conté menys quantitat d'aigua, aquesta s'hi evapora ràpidament fent que s'hiaturi la carbonatació tot just en els estadis més inicials.

Quan en la zona Z3 s'atura la carbonatació, en les altres zones encara continua (30-60 minuts) fins que s'evapora l'aigua de tota la gota. El que s'obté finalment, un cop ja seca, és la superposició de totes les estructures de carbonat de calci que s'han format en les zones Z1 i Z2, envoltades per les de la zona Z3 (Figura 2.8A).

A la Figura 2.9 avancem un exemple de monitoratge de la carbonatació en una gota de calç dolomítica, on resumim com les estructures de carbonat de calci evolucionen de forma diferent en cada una d'aquestes zones, en funció del temps.

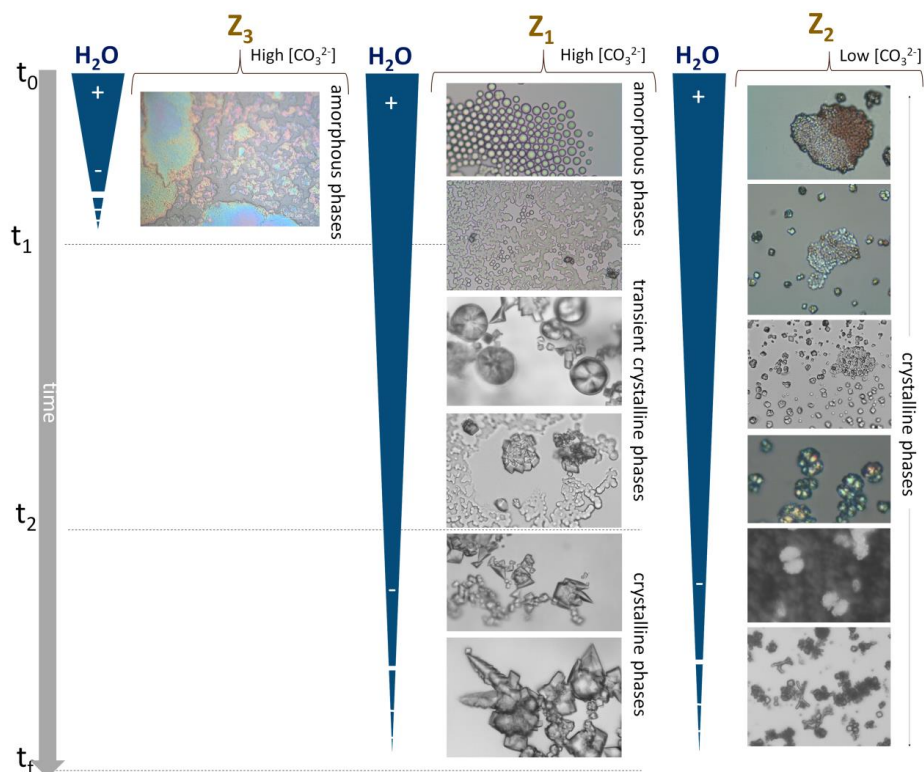


Figura 2.9. Esquema amb imatges de microscòpia òptica on mostrem l'evolució de la carbonatació segons les diferents zones d'una gota d'aigua de calç dolomítica. Veiem que a les zones Z1 i Z3, sobresaturades respecte al CaCO_3 , es formen estructures en cadenes i plans, i que a la zona Z2 s'obtenen estructures aïllades.

¹⁸ La difusió del CO_2 en aigua és més lenta que en aire. En l'aigua, el coeficient de difusió del CO_2 a 25 °C és de $1,9 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ [8] mentre que en l'aire és de $0,1381 \text{ cm}^2/\text{s}$ [9]

Gotes d'aigua de calç amb pigments. Hem preparat també gotes d'aigua de calç que contenen pigments vermells i blaus (Taula 2.5) per tal de veure la interacció entre les partícules del carbonat de calci format i els mateixos pigments.

Gotes de barreges d'hidròxid de calci amb caseïna en diferents proporcions¹⁹. Per preparar-les, es dispersa primer la caseïna en aigua amb ajuda d'ultrasons, després de 24 hores s'hi afegeix l'hidròxid de calci, i es torna a usar ultrasons per facilitar la dissolució i la barreja. Un cop dipositades les gotes (300 µL) sobre un portaobjectes de vidre es monitora de forma contínua el seu assecat. També s'han dipositat gotes (de volums variables, des de 300 µL fins a 3 mL) sobre suports de plàstic melinex²⁰® i s'ha deixat evaporar l'aigua. Els *sòlids* obtinguts (de 2-3 cm de diàmetre i ~1 mm de gruix) se separen del suport de plàstic per ser analitzats.

Temporització. Les diferents preparacions s'han analitzat al moment o dins del període de 7 dies després d'obtenir-les, excepte les mostres que s'han analitzat amb µSR-XRD, al cap de 50 dies.

Les anàlisis es realitzen directament sobre la gota o separant mecànicament petites fraccions del material (pasta o sòlid) format a partir de les gotes. D'alguns sòlids de caseïnat de calci se n'han obtingut també seccions transversals.

2.2 CONDICIONS AMBIENTALS

En fer les preparacions, hem tingut en compte que de tots els factors que influeixen en la carbonatació, els paràmetres que més poden determinar el grau de reacció són la humitat relativa HR i, en menor mesura, la temperatura i la concentració de CO₂, a banda de la superfície específica de les partícules de calç [10].

Influència de la humitat relativa. La humitat relativa incideix directament en la velocitat d'evaporació de l'aigua, que desenvolupa un paper cabdal en la carbonatació, en tant que permet la dissolució i dissociació dels reactius alhora que limita la difusió del CO₂. Quan la humitat relativa és baixa, no hi ha suficient aigua en l'estructura porosa d'una pintura per dissoldre el CO₂ i propiciar que la reacció tingui lloc. Quan la humitat relativa és molt alta, els porus queden saturats d'aigua i la difusió del CO₂ es fa significativament més lenta. Cal tenir en compte també que l'aigua és un producte de reacció de la mateixa carbonatació. La humitat relativa, per tant, s'ha d'optimitzar i el valor més favorable és del 50-60% [10-12].

¹⁹ Amb el doble objectiu d'avaluar la influència de la proporció de caseïna en la carbonatació i obtenir preparats d'una consistència (compactada i poc polsosa) apte per tallar-los directament amb micròtom.

²⁰ Es tracta d'un polièster transparent de 50 µm de gruix

Influència de la temperatura. Un augment de temperatura, per una banda, accelera la velocitat de reacció i pot fer més ràpida la difusió del CO_2 , per altra banda, disminueix les solubilitats dels reactius, del Ca(OH)_2 ²¹ i del CO_2 ²² (Figura 2.10). La temperatura considerada òptima per a la carbonatació és de 20 °C [10-12].

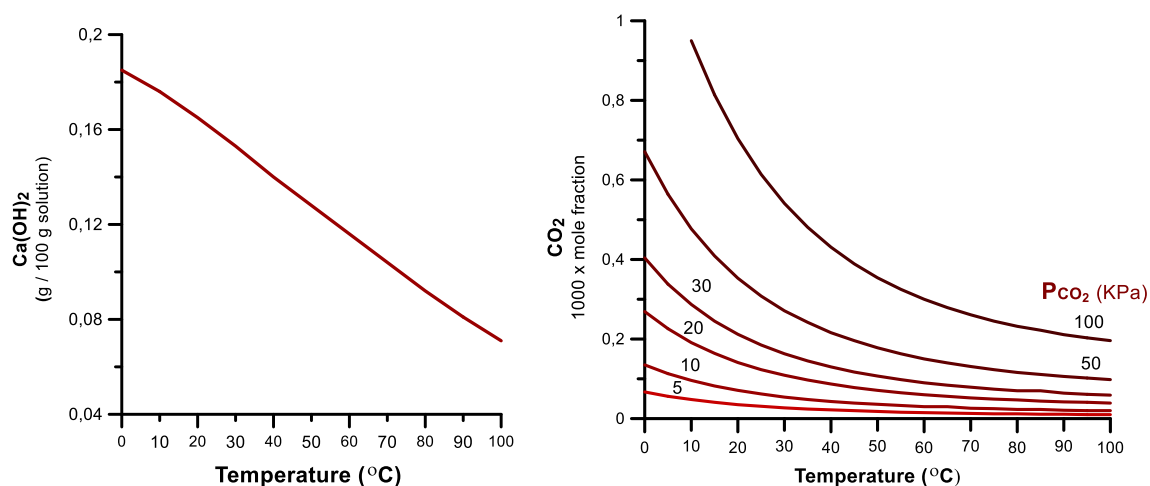


Figura 2.10: Representació gràfica de la variació de les solubilitats del Ca(OH)_2 i del CO_2 en funció de la temperatura i, en el cas del CO_2 , de la pressió parcial de CO_2 [17]

Considerant aquests valors, les diferents preparacions de laboratori han carbonatat totes elles²³ en les mateixes condicions ambientals de temperatura (20 ± 2 °C), humitat relativa ($50 \pm 5\%$) i en una concentració de CO_2 atmosfèric de 665-680 ppm.

Influència de la concentració de CO_2 . Hem treballat a concentracions de CO_2 corresponents a un espai tancat, diferents de les concentracions de CO_2 en espais oberts²⁴ (419 ppm). És una qüestió encara en discussió com la concentració de CO_2 a l'atmosfera pot influir en la carbonatació [12]. Hi ha evidències que la velocitat de reacció és independent de la concentració de CO_2 ²⁵ [13, 14] encara que pot influir en la fase, morfologia, hàbit i mida de partícula del CaCO_3 format [15]. Cal considerar que la presència de Ca(OH)_2 en els morters de calç té un efecte regulador sobre la potencial acidificació que pugui causar un augment de la concentració de CO_2 .

Per tenir una idea de les condicions en què carbonataven les pintures romàniques, podem calcular la concentració de CO_2 que pot generar una sola persona en repòs absolut (metabolisme basal=1 met) tenint en compte un valor de producció de CO_2 per persona de 0,0042 litres per segon, segons

²¹ La solubilitat del Ca(OH)_2 en aigua és 1,89 g/L (0°C), 1,73 g/L (20°C), i 0,77 g/L (100°C) [17].

²² La solubilitat del CO_2 en aigua a 25°C és de 1,45 g/L i a 20°C és de 1,69g/L [17].

²³ Amb l'excepció de la prova específica de la Maqueta 2, que s'ha mantingut a una HR del 75%.

²⁴ La concentració de CO_2 a l'atmosfera l'any 2016 era de 403 ppm i l'any 2021 ha arribat a màxims de 419 ppm [MITECO, Nota de premsa del 21 de juny del 2021 [consulta 20-10-2021] disponible a: miteco.gob.es

²⁵ La independència de la velocitat de reacció en funció de la concentració de CO_2 s'ha constatat en els intervals s de concentracions entre 3,2-12,6%, 17,1-41,5% i 15-72%.

NTP742, UNE EN 13779. Per exemple, en un absis de 6 m d'alçada i de 2 m de radi de la semi cúpula, aquesta concentració després de 2h estaria al voltant de 500 ppm, si fos un espai tancat. La ubicació de l'absis dins d'una església pot propiciar cert grau de ventilació, però alhora sabem que la pintura dels murs romànics era una tasca col·lectiva, de taller. Malgrat la dificultat de conèixer les condicions exactes de l'ambient, podem suposar les concentracions de CO₂ a les que carbonataven les pintures romàniques properes a les concentracions que podem trobar actualment en espais interiors. Les diferents normatives actuals de prevenció de riscos aconsellen que no s'hi superin els 1000 ppm de concentració de CO₂.

2.3 PREPARACIÓ DE MOSTRES

Obtenció de seccions transversals Alguns fragments dels materials de referència, i també de les mostres de policromia (<1 mm) de les pintures murals extretes amb ajuda d'un bisturí, s'han inclòs en resina epòxid. Concretament fem la resina Resineco Epoxi TR que, després de barrejar-la amb el catalitzador en proporció 2:1, presenta un temps de curat de 24 hores. El temps d'assecat al tacte a 25°C és de 4 hores i el temps de gel (100 g a 25 °C) és de 40-50 minuts. La inclusió es fa dipositant la mostra sobre una base o llit de resina, després de 4 hores d'assecat, i afegint-hi més resina, tot just preparada, de manera que acabi de reomplir la cavitat d'un motlle de silicona dissenyat per a obtenir un bloc de la forma i les dimensions (12 mm x 6 mm x 4 mm) òptimes per a ser tallat amb micròtom [18].

S'ha usat el micròtom SLEE CUT 5062 amb ganivetes d'acer o de carbur de tungstè per obtenir talls primers de 26 µm de gruix. S'ha fet servir l'ultra micròtom (Leica model 702501) per obtenir talls primers inferiors a 2 µm. El bloc de resina restant, encara amb mostra inclosa es poleix amb pasta de diamant MetaDi II de Buehler de mida d'abrasiu d'1 µm, per garantir una superfície prou llisa i plana com requereixen les observacions per microscòpia.

Volem ressaltar la preparació específica destinada a l'anàlisi mitjançant SR-RE-AFMIR. A partir de sòlids de caseïnat de calci de proporció caseïna:Ca(OH)₂ 2:1 en massa, sense incloure en resina, hem obtingut seccions transversals de 500 nm, tallant el sòlid directament amb ultramicròtom.

2.4 TÈCNIQUES INSTRUMENTALS D'ANÀLISI

Totes les mostres, tant procedents de conjunts de pintura històrica com de les preparacions de materials de referència al laboratori, s'han estudiat mitjançant diferents tècniques analítiques, per així obtenir informació complementària i superar les limitacions de cada tècnica per separat. Algunes de les tècniques emprades es poden aplicar consecutivament a una mateixa preparació de mostra. Una mateixa secció transversal, per exemple, es pot analitzar seqüencialment per microscòpia òptica, microscòpia electrònica i microdifracció de raig X amb llum sincrotró. A banda d'analitzar les mostres amb fonts de radiació convencionals, quan ha estat necessari obtenir més resolució també hem utilitzat tècniques basades en llum sincrotró (SR). Gràcies a la gran brillantor de la llum sincrotró s'obté una major capacitat de microenfocament, i es poden aconseguir dades d'alta qualitat en àrees de poques micres.

2.4.1 Microscòpia òptica (MO)

El primer pas de l'anàlisi ha estat la manipulació de les mostres amb eines de precisió (agulles de tungstè, micro bisturís, etc.) mentre s'observen a través d'un microscopi estereoscòpic Leica EZ4 (oculars 10x) en un interval d'augments que va de 13x a 56x. Així es visualitzen capes i partícules i es poden seleccionar els fragments de mostra més adequats segons els requeriments de cada tècnica analítica.

Hem utilitzat el microscopi òptic Reichert-Jung POLYVAR MET amb càmera digital LEICA MC190 HD per a obtenir diferents imatges de les mostres i preparacions, tant per transmissió com per reflexió, i il·luminades amb camp clar, camp fosc i llum polaritzada. Hem fet servir objectius 10x, 20x, 50x, oculars 10x i un mòdul amb elements òptics i lent de Bertrand amb augmentos optatius de 0,8x, 1x, 1,25x i 2x. En les imatges queda documentat el número, color i gruix de les capes de les seccions transversals i la morfologia -forma i mida- de les partícules presents tant a les seccions com als fragments de mostra i a les gotes, així com la seva distribució.

En el monitoratge de la carbonatació de les gotes ha estat clau l'observació amb llum polaritzada que ens ha permès distingir entre partícules amorfes i cristal·lines. En el cas de gotes de caseïnat, per visualitzar les associacions i distribució de les cadenes proteiques a diferents cotes de profunditat de la gota, ha resultat adequada la il·luminació amb llum UV i filtre B1, rang d'excitació 450-495 nm BP (Band-Pass) i barrera a 520 nm LP (Long-Pas).

2.4.2 Microscòpia electrònica de rastreig amb espectroscòpia dispersiva de raigs X (SEM-EDS) i amb feix d'ions focalitzat (FESEM-FIB)

La microscòpia electrònica ens ha permès obtenir imatges a grans augmentos de les mostres, un cop recobertes amb carboni per assegurar-ne la conductivitat elèctrica. Hem obtingut imatges d'electrons secundaris (SE, secondary electrons) generats pel feix d'electrons focalitzat del SEM

(Scanning Electron Microscopy) que mostren amb alta resolució i bona profunditat de camp la topografia superficial de les mostres. També hem obtingut imatges amb electrons retrodispersats (BSE, backscattered electrons) amb contrast segons la composició elemental, amb informació significativa sobretot en el cas de seccions transversals de pintura. Mitjançant l'espectroscòpia EDS (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy) hem obtingut l'anàlisi elemental semiquantitatiu de punts i àrees seleccionades i també línies i mapes de distribució dels elements de les diferents tipologies de mostres.

Les mesures s'han fet amb dos equips diferents. Hem emprat l'equip FESEM Jeol J-7100, amb càtode de luminescència GATAN MONO CL-4 amb sistemes de microanàlisi Genesis (EDAX) i Inca Serie 200, Oxford Instruments, tot aplicant voltatges d'acceleració entre 10 kV i 20 kV. També hem utilitzat l'equip GEMINI SEM amb columna Shottky-FE: 4 pA - 20 nA, 0.1-30 kV, amb 1nm de resolució a 20 kV i amb un detector per a l'anàlisi EDS INCAR Penta FETx3, amb finestra ATW2 30 mm². Les condicions de treball per obtenir les imatges i els espectres elementals han estat 20 keV, 30-100 s. Acoblat a aquest microscopi GEMINI, hem fet servir un equip de feix d'ions focalitzat (FESEM-FIB, Focused Ion Beam) per aconseguir talls perpendiculars i polits que han fet possible observar a grans augments la morfologia i disposició de les partícules.

A la **Figura 2.11** presentem uns exemples d'aquestes seccions amb mostres de preparacions de referència de caseïnats. El FIB utilitza ions, més pesats que els electrons, per interactuar amb la mostra amb una precisió nanomètrica i expulsar àtoms de la superfície d'aquesta a través d'un procés de sputtering. Per fer-ho s'ha utilitzat l'equip Neon 40 CrossbeamTM de Carl Zeiss equipat amb una columna d'ions de gal·li.

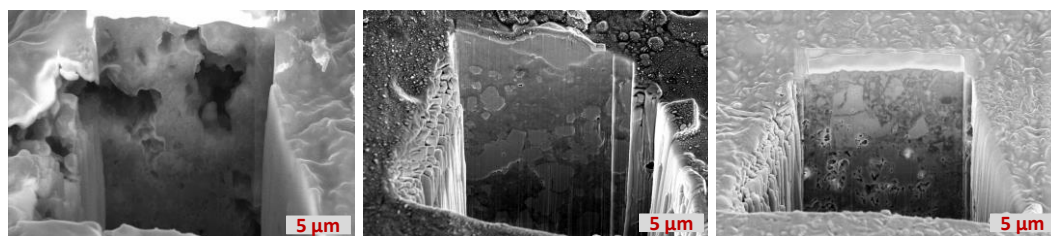


Figura 2.11. Imatges de seccions transversals obtingudes amb un equip FESEM-FIB (Focused Ion Beam).

2.4.3 Microespectroscòpia d'infraroig μ FTIR

La major disponibilitat d'equips d'espectroscòpia infraroig estàndards, cada vegada més ràpids, juntament amb l'alta sensibilitat en el rang espectral d'infraroig mig n'han fet una de les tècniques d'anàlisi més utilitzades per a la caracterització de materials en el camp de l'estudi de policromies. Les característiques que la fan adequada per aquest tipus de materials són: la petita quantitat de mostra necessària, la facilitat en la identificació d'un gran ventall de compostos, orgànics i inorgànics, la velocitat d'obtenció dels espectres, el baix cost d'anàlisi i el caràcter no destructiu de la tècnica. Per a l'estudi de mostres de pintures i policromies amb estructures i

partícules submil·limètriques és freqüent utilitzar l'espectroscòpia d'infraroig acoblada a un microscopi (μ FTIR, Fourier Transform Infrared microspectroscopy) ampliant així les possibilitats en microanàlisi. Per tal d'anar més enllà encara, l'ús de llum sincrotró permet una major resolució espacial (discriminació i distribució espacial dels compostos en una capa) i obtenir una millor qualitat espectral (alta relació senyal-soroll). Així, amb una font de llum IR convencional i realitzant mesures per transmissió es poden arribar a focalitzar àrees de $50 \times 50 \mu\text{m}^2$, mentre que amb llum sincrotró i gràcies a la seva alta brillantor, l'àrea focalitzada es pot reduir fins a $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ (o inferior segons el rang de treball, limitada per la difracció del feix).

μ FTIR. Hem utilitzat el microscopi SPOTLIGHT 100 amb detector MCT acoblat a un equip Frontier PerkinElmer. Hem fet mesures en un interval espectral de 600 a 4000 cm^{-1} per transmissió, amb una resolució de 4 cm^{-1} , entre 64 i 256 acumulacions i àrees de mesura de $100 \times 100 \mu\text{m}^2$.

μ SR-FTIR. Hem realitzat aquestes anàlisis a la línia MIRAS a les instal·lacions del sincrotró ALBA (Cerdanyola del Vallès, Barcelona) equipada amb un espectròmetre FTIR Vertex 70 i un Microscopi Hyperion 3000 (Bruker Optics) amb un detector HgCdTe (MCT). Els espectres s'han obtingut en un interval espectral de 650 a 4000 cm^{-1} per transmissió, generalment d'àrees de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ amb un objectiu de 36x, a 4 cm^{-1} de resolució i amb 256 acumulacions. En alguna preparació de mostra l'àrea de mesura ha estat de $7 \times 7 \mu\text{m}^2$.

2.4.4 Nano espectroscòpia d'infraroig

La resolució de l'espectroscòpia μ FTIR està limitada pels efectes de la difracció de la radiació IR. Es pot aconseguir una resolució espacial submicromètrica (de l'ordre de 100 nm), combinant l'espectroscòpia IR i la microscòpia de força atòmica (AFM, Atomic Force Microscopy). En els últims anys, s'ha posat a punt una nova tècnica anomenada AFMIR o també photothermal nano-FTIR que detecta, a través de la vibració d'una punta de mida nanomètrica (cantilever) d'un microscopi de força atòmica, l'expansió tèrmica que es produeix en aquelles zones de la mostra on hi ha hagut absorció de la radiació IR, després d'irradiar la mostra amb un làser que emet freqüències IR, siguin polsades o contínues [19].

Aquesta tècnica SR RE-AFMIR (Synchrotron Resonance-Enhanced Infrared Atomic Force Microscopy) mesura, per tant, l'efecte fototèrmic induït per la radiació IR, en l'interval 800- 4000 cm^{-1} . És adient sobretot per a mostres amb un comportament d'alta expansió tèrmica i baixa difusió tèrmica, la qual cosa es pot mesurar a través de paràmetres com el coeficient d'expansió tèrmica, la difusió tèrmica i la conductivitat tèrmica dels compostos analitzats.

En general la relació senyal/soroll d'aquesta tècnica és més baixa que la de μ SR-FTIR, tot i que els espectres mostren un alt grau de similitud. Això ve donat perquè el senyal s'obté a partir d'un volum de mostra de diversos ordres de magnitud més petit. Mentre que en els IR convencionals les dades obtingudes segueixen la llei de Lambert-Beer on el càlcul de l'absorbància és proporcional

al gruix de la mostra, en aquesta tècnica el senyal IR depèn de la resposta (difusivitat tèrmica) del volum del material irradiat [20].

La SR RE-AFMIR l'hem utilitzat específicament per determinar les modificacions que experimenta el polímer de caseïna quan interactua amb el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i forma carboxilats. A partir dels coeficients d'expansió tèrmica llistats a la Taula 2.11, veiem que podem esperar una millor resposta en el senyal fototèrmic de la proteïna que dels altres compostos d'un caseïnat de calci, és a dir, del carbonat de calci, del fosfat de calci i de l'hidròxid de calci.

Taula 2.11. Coeficients d'expansió tèrmica dels compostos presents en les mostres de caseïnat de calci

Coeficients d'expansió tèrmica	
Carbonat de calci (calcita)	$a = 24,39 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ / $b = 5,68 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [21]
Hidròxid de calci (portlandita)	$a_v = 9,27 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ / $a_s = 2,77 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ / $a_c = 3,71 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ (300-350 K) [22]
Fosfat de calci (hidroxiapatita)	$14,78 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ [23]
Fosfat de calci (fosfat TCP)	$14,2 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ [23]
Proteïna (lysozyme)	$1,7-4,4 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ [24]
Proteïna (metmyoglobyn)	$1,15 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ [24]

Les mesures de SR RE-AFMIR s'han fet a la línia B22 (MIRIAM) de les instal·lacions del sincrotró Diamond Light Source, localitzat al Harwell Science and Innovation Campus (Didcot, Oxfordshire, Regne Unit) en el marc d'un projecte en període de prova de posada a punt de la tècnica i que utilitza un espectròmetre FTIR Vertex 80V (Bruker) i un microscopi de forces atòmiques (Nanonics MV1000). Les mesures s'han fet amb il·luminació superior directament a la mostra, a una resolució d'uns 100 nm, amb un interval espectral de 900 a 3800 cm^{-1} . Per a les mesures les mostres de talls prims de caseïnats (500 nm) s'han fixat sobre una finestra de ZnS mitjançant un fil fi d'adhesiu (Figura 2.12).



Figura 2.12. Imatges de microscòpia de la preparació de la mostra sobre una finestra de ZnS per ser analitzada amb SR-RE-AFMIR. Es tracta d'una secció transversal de caseïnat de calci de proporció caseïna: $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 2:1 de 500 nm de gruix.

2.4.5 Difracció de raigs X

La difracció de raigs X (X-ray Diffraction, XRD) ens ha estat molt útil per identificar fases cristal·lines tant de les mostres de pintura romànica com de les preparacions de referència. La difracció de raig amb llum sincrotró (μ SR-XRD) ha resultat clau per a identificar i localitzar la distribució dels compostos cristal·lins a les mostres i per detectar-hi fases molt minoritàries. Pel cas de seccions transversals de mostres històriques, ens ha permès resoldre les complexes mesclades de compostos cristal·lins presents en capes micromètriques i tenir la distribució de compostos, des del morter d'intervenció fins a les capes de policromia més superficials.

XRD. Hem utilitzat aquesta tècnica per a caracteritzar les preparacions de referències de morters i caseïnats, dels quals se'n disposa de quantitat abundant i no presenten una estructura estratificada. Les anàlisis s'han realitzat amb l'Equip Bruker D8 Advance difractòmetre del Centre Multiescala de la UPC.

μ SR-XRD. Aquestes mesures s'han realitzat en dues instal·lacions diferents de llum sincrotró i han permès obtenir difractogrames de gran qualitat. A la línia XALOC del sincrotró Alba (Cerdanyola del Vallès, Barcelona) hem analitzat talls prims de 26 μ m de gruix de les seccions transversals i de material extret amb cinta adhesiva de les preparacions de tels i gotes ja seques. Les mesures les hem fet amb una energia d'entre 11-13 keV, i la utilització d'un feix focalitzat a 30x7 μ m² (amplada x alçada FWHM) conjuntament amb el detector de comptatge de fotons (Pilatus 6M) de gran àrea (525 mm, 435 mm i 6 megapixels) i lliure de soroll de fons. El temps d'adquisició ha estat d'1 segon i s'han fet recorreguts de l'ordre de 100-400 μ m, obtenint dades cada 3-5 μ m. Els patrons de difracció de pols s'han obtingut mitjançant la integració radial de les imatges aconseguides amb aquest detector bidimensional. Aquesta configuració permet una alta sensibilitat pels compostos que difracten poc, pels compostos presents en molt baixes quantitats i un gran rang de 2θ .

També s'han fet anàlisis μ SR-XRD a la línia ID13 d'alta resolució lateral per mapes 2D del sincrotró ESRF (Grenoble, França). Les mesures s'han fet de talls prims de 26 μ m de gruix de les seccions transversals i de material extret amb cinta adhesiva de les preparacions de gotes i pastes ja seques. L'energia del feix incident ha estat de 13.0 keV (0.953734 Å) i s'ha focalitzat a $\sim 2 \times 2$ μ m². S'han obtingut mapes μ XRD per transmissió amb un detector de comptatge de fotons Dectris Eiger 4M que genera imatges de 2070x2167 pixels (75x75 μ m² pixel) amb un temps d'adquisició de 25 ms/pixel. Els patrons XRD 2D s'han integrat azimuthalment utilitzant el paquet de programari PyFAI [25] a través de Jupiter Notebook (<https://gitlab.esrf.fr/loic.huder/juno>). Això crea fitxers h5 amb un patró XRD integrat de cada píxel dels mapes 2D. Els mapes μ XRD s'han tractat amb el programari d'imatges ROI PyMca [26].

Els compostos s'han identificat fent ús del Powder Diffraction File Database (PDF) del International Centre for Diffraction Data (ICSD)²⁶.

2.4.6 Espectroscòpia RAMAN

L'espectroscòpia RAMAN ens permet obtenir dades complementàries a l'espectroscòpia d'infraroig. A més a més, hem pogut fer mesures sense cap preparació prèvia de les mostres de gotes d'aigua de calç ja seques, amb l'avantatge afegida de poder focalitzar àrees de l'ordre d'1 µm, i això ens ha permès identificar diferents polimorfs del carbonat de calci (Taula 2.9). S'han obtingut els espectres Raman amb l'equip RENISHAW inVia Qontor Raman laser microscope (532 nm) en el rang espectroscòpic 2000-100 cm⁻¹.

2.4.7 Cromatografia líquida d'alta resolució

Per a l'anàlisi d'aminoàcids de les proteïnes s'ha utilitzat la tècnica de separació de cromatografia líquida d'alta resolució (HPLC, High Performance Liquid Chromatography). S'han extret mostres, en aquest cas >1 mm², que contenen substàncies proteiques, confirmades prèviament per les anàlisis FTIR, tant de conjunts de pintura mural intervinguts amb caseïnats com de preparacions de referències de laboratori. L'avantatge d'aquesta tècnica és que en mostres de composició heterogènia, permet identificar específicament proteïnes diferents, com caseïna i col·lagen, a partir de la proporció dels aminoàcids presents.

Les mostres s'han analitzat amb un equip HPLC Waters 600 amb detector Waters 2487 (detecció UV a $\lambda=254$ nm) dels Centres Científica i Tecnològics de la UB per part dels tècnics de la Unitat de Tècniques Separatives. Les mostres (129-150 mg) s'han hidrolitzat amb HCl 6M, contenint els patrons interns α -aminobutíric i norleucina, al buit, a 110 °C durant 24 hores. Després d'evaporar les mostres a sequedat, s'ha dissolt el residu en 500 µL d'aigua qualitat HPLC i s'ha filtrat amb xeringa de niló (0,45 µm). S'han fet dilucions de 100/500 i 100/1500. Una alíquota d'aquesta solució final s'ha derivatitzat amb 6-aminoquinolil-N-hidroxisuccinimidil carbamat, segons el mètode AccQ-Tg de Waters amb una columna C18 de fase reversa (AccQ Tag, 3.9x150mm, Waters Co, Milford, EUA) [27].

²⁶ Vegeu web del International Centre for Diffraction Data, <https://www.icdd.com/>.

2.5 BANDES D'ABSORCIÓ VIBRACIONALS D'INTERÈS PEL NOSTRE ESTUDI

Adjuntem les dades de les freqüències de vibració característiques de compostos i grups funcionals que poden estar presents en les mostres que estudiem, com a base de referència per a la interpretació dels espectres que obtenim.

2.5.1 Bandes de vibració Raman

Taula 2.12. Freqüències de vibració RAMAN característiques dels polimorfs de CaCO_3 [28-30]

	Posició de banda (cm^{-1})			
	Calcita	Vaterita	Aragonita	ACC
T(Ca, CO_3^{2-}) traslational lattice mode			140-143	
		107	152-253	
		120	163-178	
		150	190-191	
	154-155 ¹	174	205-206	150-250
	281	210	214-215	banda ampla
		268	242-248	
		303	260-262	
		332	272-273	
			284	
ν_4 – vibració de flexió simètrica associada al grup CO_3^{2-}		666-667		
		672-676	701-702	
	711-712	684-685	706	698-725
		738-739	716-717	
		743-744		
		751-752		
ν_2 – vibració de flexió asimètrica associada al grup CO_3^{2-}		873-874		868-879
ν_1 – vibració de tensió simètrica associada al grup CO_3^{2-}		1074-1075		
	1085-1086	1080-1082	1085	1074-1085
		1090-1091		
ν_3 – vibració de tensió asimètrica associada al grup CO_3^{2-}		1420-1421		
		1440-1446		
	1436	1456-1460	1463	
		1474-1480		
		1549-1558		

1-Els intervals (a-b) que apareixen a la Taula 2.12 comprenen els diferents valors publicats.

2.5.2 Bandes de vibració IR

2.5.2.1 Polimorfs de carbonat de calci

Els diferents polimorfs de carbonat de calci, amorfs i cristal·lins, presenten bandes específiques d'absorció d'infraroig que permeten la seva identificació i distinció (Taula 2.13).

Taula 2.13. Freqüències de vibració IR característiques dels polimorfs de CaCO₃ [31, 32]

	Número d'ona (cm ⁻¹)			
	Calcita	Vaterita	Aragonita	ACC
ν ₄ – vibració de flexió simètrica associada al grup CO ₃ ²⁻	713	743-746 ¹	700 712-714	-
ν ₂ – vibració de flexió asimètrica associada al grup CO ₃ ²⁻	875-877 848	877 850	858	863-864
ν ₁ – vibració de tensió simètrica associada al grup CO ₃ ²⁻	-	1089	1083	1067-1075
ν ₃ – vibració de tensió asimètrica associada al grup CO ₃ ²⁻	1420-1429	1408 1432 1589	1477-1488	1396-1420 1470-1475
ν ₁ + ν ₄	1798	-	1789	-
2ν ₁ + ν ₄	2515	2507		-
2ν ₃	2873			

1-Els intervals (a-b) que apareixen a la Taula 2.13 comprenen els diferents valors publicats.

2.5.2.2 Proteïnes

Les proteïnes presenten bandes en els espectres d'infraroig a les regions definides com a Amida I, II, III A i B que poden aportar informació tant de la composició com de la conformació de les cadenes polipeptídiques [33].

Amida I. Aquesta banda se situa entre 1600 i 1700 cm⁻¹. S'origina, principalment, per la vibració de tensió del grup CO, tot i que hi contribueixen també de forma minoritària la vibració de tensió CN, la deformació CCN i la flexió en el pla del grup NH. Aquesta banda es veu poc afectada per la naturalesa de les cadenes laterals de les proteïnes i depèn molt de l'estructura de l'esquelet o columna vertebral polipeptídica, la qual cosa la converteix en la banda més utilitzada per estudiar l'estructura secundària de les proteïnes (Taula 2.14).

Taula 2.14. Freqüències de vibració IR associades als diferents tipus d'ordenaments d'estructura secundària de les proteïnes [33]

Estructura secundària de les proteïnes	Número d'ona (cm ⁻¹)	
	Valor mitjà	Extrems
Hèlix α	1624	1648-1657
Làmina β	1633	1623-1641
	1684	1674-1695
Girs	1672	1662-1686
Zones desordenades	1654	1642-1657

Amida II. Aquesta banda, entre 1500 i 1600 cm^{-1} , és generada per la combinació de les vibracions de flexió en el pla de grup NH i la tensió del grup CN, amb petites contribucions de la vibració de flexió en el pla del grup CO i les vibracions de tensió dels grups CC i NC. Presenta una correlació molt menys directa que la banda amida I entre els canvis de freqüència i l'estructura secundària de la proteïna.

Amida III. Es tracta d'una banda, en la regió 1200-1400 cm^{-1} , que presenta força complexitat a l'hora de fer la composició dels modes de vibració. En els polipèptids, depèn de l'estructura de les cadenes secundàries. També hi ha contribucions de la vibració de flexió del grup NH. Tot i així, s'utilitza per fer prediccions de l'estructura secundària de les proteïnes.

Amida A i B. La banda amida A, entre 3270 i 3310 cm^{-1} , s'origina per la vibració de tensió del grup NH. La seva freqüència depèn exclusivament de la força dels enllaços d'hidrogen que afecten el grup NH. És per això que la banda amida A és insensible a la conformació de l'esquelet polipeptídic. La banda amida B es troba entre 3100 i 3030 cm^{-1} . La seva formació s'ha interpretat com un doblet de ressonància de la banda amida A, o també per la contribució de la vibració de tensió dels enllaços de pont d'hidrogen intramoleculars del grup NH.

Les cadenes laterals dels diferents aminoàcids també presenten bandes característiques que poden addicionar-se a les bandes originades per les vibracions de l'esquelet peptídic (Taula 2.15).

Taula 2.15. Principals freqüències de vibracions IR de les cadenes laterals dels aminoàcids [34]

Aminoàcid / vibració	Número d'ona (cm^{-1})	Aminoàcid / vibració	Número d'ona (cm^{-1})	Aminoàcid / vibració	Número d'ona (cm^{-1})
Cys $\nu(\text{SH})$	2551	Tyr-OH $\nu(\text{CC})$	1641-1621	Glu $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$	1556-1560
Asp $\nu(\text{C=O})$	1716-1788	Asn $\delta(\text{NH}_2)$	1612-1622	Lys $\delta_{\text{s}}(\text{NH}_3^+)$	1526-1527
Glu $\nu(\text{C=O})$	1712-1788	Trp $\nu(\text{CC})$	1622	Tyr-OH $\nu(\text{CC})$	1516-1518
Asn $\nu(\text{C=O})$	1677-1678	Tyr-O $^-$ $\nu(\text{CC})$	1599-1602	Trp $\nu(\text{CN})$	1509
Arg $\nu_{\text{as}}(\text{CN}_3\text{H}_5^+)$	1672-1673	Tyr-OH $\nu(\text{CC})$	1594-1602	Tyr-O $^-$ $\nu(\text{CC})$ $\delta(\text{CH})$	1498-1500
Gln $\nu(\text{C=O})$	1668-1687	Gln $\delta(\text{NH}_2)$	1586-1610	Trp $\nu(\text{CC})$	1496
Arg $\nu_{\text{s}}(\text{CN}_3\text{H}_5^+)$	1633-1636	HisH $\nu(\text{C=C})$	1575-1594	Phe $\nu(\text{CCring})$	1494
HisH $^{2+}$ $\nu(\text{C=C})$	1631	Asp $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$	1574-1579	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	1445-1480
Lys $\delta_{\text{as}}(\text{NH}_3)$	1626-1629				

Quan es considera necessari, les dades es processen mitjançant mètodes de càlcul de segones derivades i d'obtenció d'espectres per diferència, que ajuden a augmentar la sensibilitat de la tècnica. El tractament d'espectres per diferència, en concret, permet detectar modificacions en l'estructura química, com ara la protonació de grups carboxil de les proteïnes, donant perfils espectrals diferenciats. Aquest mètode és sensible i s'aplica amb èxit també per determinar enllaços d'hidrogen o presència de molècules d'aigua internes, per exemple.

2.5.2.3 Fosfats a les proteïnes i a la caseïna.

L'espectroscòpia d'infraroig ens permet identificar els fosfats units als aminoàcids de les proteïnes a través d'un enllaç èster i obtenir alhora informació tant de l'estat d'ionització del grup fosfat com del seu enllaç amb metalls. En els espectres, els fosfats de les fosfoferines, tant si són monoaniònics com dianiònics, presenten dues bandes corresponents a les vibracions de tensió asimètrica i simètrica, com detallem a la Taula 2.16. Les dues bandes properes a 1100 cm^{-1} poden acabar solapant-se si coexisteixen els dos tipus d'estats ionització [35].

Taula 2.16: Freqüències de vibracions IR característiques dels èsters de fosfat en aminoàcids i proteïnes fosforilades segons diferents referències

Èsters de fosfat		Número d'ona (cm^{-1})				
		Ref. [36]	Ref. [37]	Ref.[38]	Ref. [39]	Ref. [40,41]
		fosfoferina	fosfoferina	fosfoferina	α -caseïna	llet
Monoaniònic R-O-HPO₃⁻	Tensió simètrica	1080	1085	1090	1080	1076
	Tensió asimètrica	1230	1194		1236	
Dianiònic R-O-PO₃²⁻	Tensió simètrica	980	979	978	976	989-997*
	Tensió asimètrica degenerada	1100	1091		1100	

*Aquests valors a números d'ona més elevats indiquen enllaç del fosfat amb el catió Ca^{2+}

La vibració de tensió dels èsters de fosfat a les caseïnes, s'ha identificat també a 1079 cm^{-1} en la α -caseïna i a 1069 cm^{-1} en la β -caseïna [37, 42]. En la llet, els estudis realitzats per Boiani et al. [41] detecten aquesta banda específica a 1076 cm^{-1} , acompanyada d'una banda ampla en la regió $1036\text{--}1055\text{ cm}^{-1}$, el que interpreten com un indicatiu de la presència de fosfats inorgànics conjuntament amb els fosfats de la caseïna. Cal tenir en compte que en la mateixa regió on apareixen les vibracions dels fosfats, també hi apareixen les vibracions dels carbohidrats de la llet, fet que dificulta la interpretació dels espectres [43].

L'enllaç amb el calci o el magnesi desplaça a números d'ona més elevats la posició de les bandes de les vibracions de tensió simètrica dels èsters de fosfat. En les fosfoferines, l'enllaç amb el calci desplaça la posició de les bandes inicialment a 1090 i 978 cm^{-1} cap a 1110 cm^{-1} i 999 cm^{-1} , respectivament, i l'enllaç amb el magnesi cap a 1112 cm^{-1} i 1007 cm^{-1} [37]. En el cas de la α -caseïna, s'ha determinat un desplaçament des de 976 a 986 cm^{-1} [39] i en els hidrolitzats de caseïna, el desplaçament va de 977 a 999 cm^{-1} [36]. A la Taula 2.13, veiem que aquest desplaçament arriba a $989\text{--}997\text{ cm}^{-1}$ en el cas de la llet.

La banda al voltant de 1100 cm^{-1} també pot experimentar desplaçaments cap a números d'ona més elevats per la presència d'hidrogenfosfat (HPO_4^{2-}). Com que els enllaços P-O(H) en l'anió HPO_4^{2-} són més llargs i més febles que els enllaços P-O, les seves vibracions de tensió apareixen a

números d'ona més baixos i alhora, s'ha determinat [44] que els enllaços P-O restants apareixen a números d'ona més elevats, mentre que les vibracions de flexió es desplacen cap a números d'ona més baixos. La vibració de flexió de l'enllaç P-O(H) es localitza entre 889-917 cm^{-1} .

2.5.2.4 Fosfats inorgànics a la llet i a les micel·les de caseïna

Taula 2.17. Freqüències de vibracions IR característiques dels principals fosfats de calci inorgànics [47]

Fosfats de calci				
Número d'ona (cm^{-1})				
CaHPO₄ Monetite DCP	CaHPO₄·2H₂O Brushite DCPM	Ca₈(HPO₄)₂(PO₄)₄·5H₂O Octocalcium phosphate OCP	Ca₁₀(OH)₂(PO₄)₆ hydroxyapatite HAP	Ca₃(PO₄)₂ Tricalcium phosphate α-TCP
P-OH bending				
	789 (785-791)			
P-O(H) stretching				
889 (893)	874 (875)	862 915 (917)		
Vibració de tensió simètrica de l'enllaç P-O. Bandes d'intensitat mitjana.				
$\nu_1 \text{ PO}_4^{3-}$ 993 (996)	986 (986-988)	961 (962-963)	950 962	
Vibració de tensió asimètrica de l'enllaç P-O, triple degenerat. Bandes complexes d'intensitat forta.				
$\nu_3 \text{ PO}_4^{3-}$ 1069 (1070) 1131 (1132)	1063 (1060-1066) 1136 (1136-1141)	1023(1023-1025) 1038 (1037-1038) 1054 (1055-1058) 1076 (1077-1080) 1106 (1103-1105) 1124 (1121-1123)	1031 (1024-1032) 1062 1093 (1087-1092)	1051 1091
Vibració de flexió de l'enllaç P-O				
1351 (1353) 1401 (1404) 2375 (2369) 2821 (2837)	1217 (1217-1218) 1651 1725 (1720) 2129 (2128) 2272 (2270) 2387 (2380-2386) 3165 (3167-3171) 3280 (3278-3295) 3491 (3492)	1292 (1295) 1645 (1642)		
Vibració de tensió de l'enllaç O-H				
3214 (3216)	3545 (3543-3547)	3525	3570 (3567-3572)	

A les micel·les de la llet i també en els caseïnats, s'hi poden trobar fosfats no enllaçats als aminoàcids de la caseïna, que presenten estequiometries properes a diferents fosfats minerals amb espectres d'infraroig característics (Taula 2.17). També s'hi pot trobar fosfat de calci amorf, ACP,

que presenta una banda ampla centrada a 1048-1050 cm^{-1} , corresponent a la vibració $\nu_3\text{PO}_4^{3-}$ i, de vegades, una altra de menys intensitat entorn $\sim 950 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu_1\text{PO}_4^{3-}$), tot i que no és una banda exclusiva d'aquest compost [44, 46].

2.5.2.5 Carboxilats de les proteïnes

La formació de carboxilats R-COO^- en les proteïnes, en general, s'identifica per l'aparició en els espectres de dues bandes intenses al voltant de 1400 i a 1570 cm^{-1} que corresponen a les vibracions de tensió simètrica i asimètrica respectivament (Taula 2.18). Segons quina sigui la coordinació dels carboxilats amb el calci (monodentada, bidentada, de pont) les posicions de les bandes poden experimentar certs desplaçaments a conseqüència de la variació en les distàncies i els angles d'enllaç [48, 49, 50]. Deacon i Phillips [48] han determinat que la coordinació monodentada provoca desplaçaments de la vibració antisimètrica cap a freqüències més elevades i que la coordinació bidentada cap a freqüències més baixes. En el cas de la vibració de tensió simètrica, els desplaçaments tenen lloc a la inversa. Aquest efecte ha permès crear una regla empírica basada en la comparació de la variació $\Delta\nu_{a-s} = \nu_{\text{asimètrica}} - \nu_{\text{simètrica}}$ que ha servit per estudiar les diverses coordinacions del catió calci Ca^{2+} quan s'enllaça a diferents proteïnes a través de carboxilats [51, 52]:

$$\Delta\nu_{a-s} \text{ monodentada} > \Delta\nu_{a-s} \text{ iònica} \sim \Delta\nu_{a-s} \text{ pont} > \Delta\nu_{a-s} \text{ bidentada}$$

En les coordinacions monodentades o de pseudo pont (amb un dels enllaços C-O del carboxilat formant ponts d'hidrogen amb l'aigua) la $\Delta\nu_{a-s}$ pot ser de l'ordre de 200-300 cm^{-1} . En la coordinació monodentada els dos grups C-O deixen de ser equivalents. El C-O lliure presenta caràcter d'enllaç doble i augmenta la seva freqüència de vibració. En canvi, el C-O enllaçat disminueix la freqüència de vibració perquè presenta caràcter d'enllaç simple. En les coordinacions bidentades, la $\Delta\nu_{a-s}$ pot ser de l'ordre de 40-100 cm^{-1} . La raó d'aquesta disminució la trobem en la reducció de l'angle d'enllaç C-O-C que produeix aquest tipus de coordinació [53].

Taula 2.18. Vibracions de tensió asimètrica i simètrica de diferents carboxilats [53]

compost	$\nu_a \text{ COO}^-$	$\nu_s \text{ COO}^-$	$\Delta\nu_{a-s}$
Formiats (solució aquosa)	1581 cm^{-1}	1353 cm^{-1}	228 cm^{-1}
Acetats (solució aquosa)	1557 cm^{-1}	1417 cm^{-1}	140 cm^{-1}
Proteïnes	1540-1610 cm^{-1}	1350-1430 cm^{-1}	

2.5.2.5.1 Aspartats i glutamats de Ca^{2+} i Mg^{2+}

A la Taula 2.19, resumim els resultats de diferents estudis que han identificat les vibracions νCOO^- dels aspartats i glutamats, tant de Ca^{2+} com de Mg^{2+} , en diferents proteïnes. Veiem que els carboxilats de Mg^{2+} presenten freqüències de vibració més elevades que els de Ca^{2+} . En general, una altra diferència entre ells és que els carboxilats de Mg^{2+} no acostumen a presentar

desdoblament de bandes, com passa amb els carboxilats de Ca^{2+} . Les propietats de coordinació úniques del catió Ca^{2+} , que tendeix a envoltar-se amb 6, 7 o 8 àtoms d'oxigen provinents dels grups carboxílics o de molècules d'aigua de l'entorn, són la causa que pugui presentar coordinacions bidentades i monodentades alhora i, per tant, bandes dobles. Quan la coordinació 7 o 8 no és possible, els carboxilats de calci presenten una única banda associada a la coordinació de pont, perquè la coordinació bidentada deixa de ser viable [54]. En certs compostos, els carboxilats de calci arriben a mostrar un triplet de bandes associades a les formes monodentada, de pont i bidentada [55].

Taula 2.19. Freqüències de vibració IR dels grups carboxilats de les cadenes laterals de l'aspartat i del glutamat en les proteïnes, segons diferents referències.

Vibració COO^-	Número d'ona (cm^{-1})	Descripció	Referència
Tensió asimètrica ν_a	1602	Aspartats de Mg^{2+} en pseudopont, en D_2O	[52]
	1596	Aspartats en dissolució	[57,58]
	1592	Aspartats de Ca^{2+} en pseudopont, en D_2O	[52]
	1584	Glutamats de Mg^{2+} en pseudopont, en D_2O	[52]
	1584	Aspartats lliures en D_2O	[52]
	1574-1579	Aspartats lliures	[34]
	1565	Glutamats en D_2O	[52]
	1562	Glutamats en dissolució	[57,58]
	1556-1560	Glutamats lliures	[34]
	1560	Carboxilat de Ca^{2+} en la caseïna identificats per diferència	[56]
	1558	Carboxilat de Ca^{2+} identificat en polipèptids derivats de la caseïna	[59]
	1552-1554	Aspartats de Ca^{2+} en coordinació bidentada en D_2O	[52]
	1543-1545	Glutamats de Ca^{2+} en coordinació bidentada en D_2O [48]	[52]
	Tensió simètrica ν_s	1404	Glutamats
	1402	Aspartats	[34]

Presentem a la **Figura 2.13** un esquema resum de les possibles freqüències de vibració pels diferents modes de coordinació dels aspartats i glutamats, tant de calci com de magnesi.

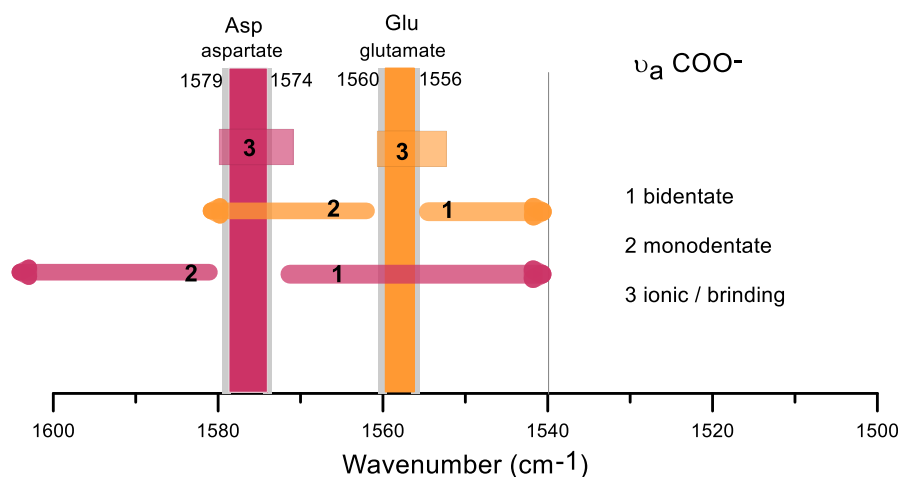


Figura 2.13. Esquema de les posicions de les vibracions de tensió asimètrica $\nu_a \text{COO}^-$ dels glutamats i aspartats, en l'espectroscòpia d'infraroig, segons quin sigui el mode de coordinació: (1) bidentada, amb desplaçaments cap a números d'ona més baixos, respecte de la posició del carboxilat iònic; (2) monodentada, amb desplaçaments cap a números d'ona més alts; o (3) de pont, al voltant de les posicions dels carboxilats iònics.

2.5.2.5.2 Carboxilats a la caseïna

En el cas concret de la caseïna, s'ha associat la banda 1560 cm^{-1} a la vibració asimètrica dels aspartats i glutamats de calci amb una coordinació bidentada o de pont [56]. Més recentment, s'ha associat la banda a 1558 cm^{-1} als carboxilats de calci formats en hidrolitzats de caseïna [59].

2.6 BIBLIOGRAFIA

- [21] N. Salvadó, S. Butí, N. Oriols. *Presa de mostres de policromies. Metodologia*. Barcelona: Departament de Cultura i Mitjans de Comunicació - Col·lecció Museus Documentació. (2008) ISBN: 978-84-393-7823-5
- [22] P. Mora, L. Mora, P. Philippot. *Conservation of wall paintings*. London ; Boston: Butterworths (1984). ISBN. 0408108126 9780408108126
- [23] M. Segarrés. *De diversis artibus de Teòfil. Edició, traducció al català i comentaris*. Tesi doctoral dirigida pel Dr. Pere Quetglas Nicolau. Universitat de Barcelona, Facultat de Filologia, Departament de Filologia Llatina (2015). Disponible a: <https://www.tesisenred.net/handle/10803/396122#page=1>
- [24] Theophilus, *On divers arts: the foremost medieval treatise on painting, glassmaking and metalwork*. New York: Dover (1979) [translated from the Latin with intr. and notes by John G. Hawthorne and Cyril Stanley Smith]
- [25] C. Rodriguez-Navarro, E. Hansen, S. Ginell, William, W.S. Ginell, Calcium Hydroxide Crystal Evolution upon Aging of Lime Putty, *J. Am. Ceram. Soc.* (1998). <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1998.tb02735.x>. [5b] E.F. Hansen, C. Rodríguez-Navarro, K. Balen, Lime Putties and Mortars, *Stud. Conserv.* 53 (2014) 9–23. doi:10.1179/sic.2008.53.1.9.
- [26] N. Oriols, N. Salvadó, S. Butí. Estado de conservación de los estratos de intervención con caseína, en la pintura mural arrancada y traspasada de la colección del Museu Nacional d'Art de Catalunya. A *La ciencia y el arte V, Ciencias experimentales y conservación del patrimonio*. Madrid: Secretaría General Técnica. Centro de Publicaciones. Ministerio de Educación, Cultura y Deporte (2015) 161-184 ISBN 978-92-0-000259-5

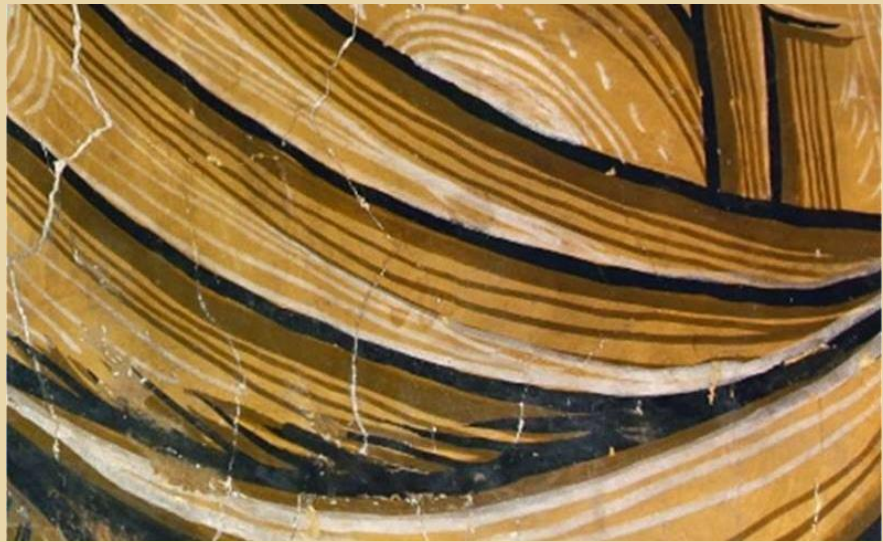
- [27] W.M. Haynes. CRC Handbook Chemistry and Physics. 97th Edition. CRC Press. (2016) ISBN 10: 1498754287
- [28] J. Simons, A.B. Ponter, J. Simons, A.B. Ponter, Diffusivity of carbon dioxide in ethanol-water mixtures, *J. Chem. Eng. Japan.* 8 (1975) 347–350. <https://doi.org/10.1252/jcej.8.347>.
- [29] W.J. Massman. A review of the molecular diffusivities of H₂O, CO₂, CH₄, CO, O₃, SO₂, NH₃, N₂O, NO, and NO₂ in air, O₂ and N₂ near STP. *A: Atmospheric Environment.* 32, 6 (1998) 1111-1127. ISSN 13522310. DOI 10.1016/S1352-2310(97)00391-9.
- [30] O. Cizer, K. Van Balen and D. Van Gemert. Carbonation reaction of lime hydrate and hydraulic binders at 20°C. *A First International Conference on Accelerated Carbonation for Environmental and Materials Engineering.* London: The Royal Society (2000) 12-14.
- [31] J.Y. Petit. Gas permeability of mortars in relation to the microstructure of interfacial transition zone. A. Katz, Arnon Bentur, Mark Alexander, G. Arliguie (ed.). *Interfacial Transition Zone in Cementitious Composites.* London: CRC Press (1998)
- [32] S. von Greve-Dierfeld, B. Lothenbach, A. Vollpracht, B. Wu, B. Huet, C. Andrade, C. Medina, C. Thiel, E. Gruyaert, H. Vanoutrive, I.F. Saéz del Bosque, I. Ignjatovic, J. Elsen, J.L. Provis, K. Scrivener, K.C. Thienel, K. Sideris, M. Zajac, N. Alderete, Ö. Cizer, P. Van den Heede, R.D. Hooton, S. Kamali-Bernard, S.A. Bernal, Z. Zhao, Z. Shi, N. De Belie, Understanding the carbonation of concrete with supplementary cementitious materials: a critical review by RILEM TC 281-CCC, 2020. <https://doi.org/10.1617/s11527-020-01558-w>.
- [33] Ö. Cizer, K. Van Balen, J. Elsen, D. Van Gemert, Real-time investigation of reaction rate and mineral phase modifications of lime carbonation, *Constr. Build. Mater.* 35 (2012) 741–751. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.04.036>
- [34] Van Balen, K. Carbonation reaction of lime, kinetics at ambient temperature. *A: Cement and Concrete Research.* 35, 4, (2005) 647-657. ISSN 00088846. DOI 10.1016/j.cemconres.2004.06.020.
- [35] Ö. Cizer, C. Rodriguez-Navarro, E. Ruiz-Agudo, J. Elsen, D. Van Gemert, K. Van Balen, Phase and morphology evolution of calcium carbonate precipitated by carbonation of hydrated lime, *J. Mater. Sci.* 47 (2012) 6151–6165. <https://doi.org/10.1007/s10853-012-6535-7>.
- [36] Tai CY, Chen FB. Polymorphism of CaCO₃, precipitated in a constant-composition environment. *AIChE J* 44: (1998) 1790–1798. <https://doi.org/10.1002/aic.690440810>
- [37] L. H. Gevantman, Solubility of selected gases in water. CRC Handbook of Chemistry & Physics Online, CRC Press [consulta 20-5-2022] disponible a https://hbcpc.chemnetbase.com/faces/documents/05_30/05_30_0001.xhtml
- [38] V. Beltran, N. Salvadó, S. Butí, G. Cinque, K. Wehbe, T. Pradell, Optimal Sample Preparation for the Analysis of Micrometric Heterogeneous Samples, *Anal. Chem.* 87 (2015) 6500–6504. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.5b01997>.
- [39] M.D. Frogley, I. Lekkas, C.S. Kelley, G. Cinque, Performances for broadband synchrotron photothermal infrared nano-spectroscopy at Diamond Light Source, *Infrared Phys. Technol.* 105 (2020) 103238. doi:10.1016/j.infrared.2020.103238
- [40] K.L.A. Chan, I. Lekkas, M.D. Frogley, G. Cinque, A. Altharawi, G. Bello, L.A. Dailey, Synchrotron Photothermal Infrared Nanospectroscopy of Drug-Induced Phospholipidosis in Macrophages, *Anal. Chem.* 92 (2020) 8097–8107. doi:10.1021/acs.analchem.9b05759.
- [41] R. Srinivasan, The thermal expansion of calcite from room temperature up to 400°C, *Proc. Indian Acad. Sci. - Sect. A.* 42 (1955) 81–85. doi:10.1007/BF03053495.
- [42] Shahin Hajilar, Behrouz Shafei, Assessment of structural, thermal, and mechanical properties of portlandite through molecular dynamics simulations, *Journal of Solid State Chemistry, Volume 244, 2016, Pages 164-174, ISSN 0022-4596, https://doi.org/10.1016/j.jssc.2016.09.026.*
- [43] G. Ruseska, E. Fidancevska, J. Bossert, Mechanical and thermal-expansion characteristics of Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂-Ca₃(PO₄)₂ composites, *Sci. Sinter.* 38 (2006) 245–253. doi:10.2298/SOS0603245R.
- [44] H. Frauenfelder, H. Hartmann, M. Karplus, ID Jr Kuntz, J. Kuriyan, F. Parak, GA Petsko, D. Ringe, RF Jr Tilton, ML Connolly, et al. Thermal expansion of a protein. *Biochemistry.* Jan 13;26(1) (1987) 254-61. doi: 10.1021/bi00375a035. PMID: 3828301.

- [45] G. Ashiotis, A. Deschildre, Z. Nawaz, J. P. Wright, D. Karkoulis, F. E. Picca, J. Kieffer, The fast azimuthal integration Python library: pyFAI, *J. App. Cryst.*, 48 (2015) 510-519. doi: 10.1107/S1600576715004306
- [46] M. Cotte, T. Fabris, G. Agostini, D. Motta Meira, L. de Viguerie, V. A. Solé, Watching Kinetic Studies as Chemical Maps Using Open-Source Software, *Anal. Chem.*, 2016, 88, 6154–6160. doi: 10.1021/acs.analchem.5b04819
- [47] N. Astephen Waters AccQ Tag method for hydrolysate amino acid analysis. Waters Application Notebook, disponible en línia a https://www.waters.com/waters/library.htm?locale=es_ES&cid=1000897&lid=1520760
- [48] S. Gunasekaran, G. Anbalagan, S. Pandi, Raman and infrared spectra of carbonates of calcite structure, *J. Raman Spectrosc.* 37 (2006) 892–899. doi:10.1002/jrs.1518.
- [49] U. Wehrmeister, D. E. Jacob, A. L. Soldati, N. Loges, a T. Hägerb and W. Hofmeister. Amorphous, nanocrystalline and crystalline calcium carbonates in biological materials. *J. Raman Spectrosc.* 2011, 42, 926–935
- [50] N. Sánchez-Pastor, M. Oehlerich, J.M: Astilleros, M. Kaliwoda, C.C. Mayr, L.Fernández-Díaz, W.W. Schmahl. Crystallization of ikaite and its pseudomorphic transformation into calcite: Raman spectroscopy evidence. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 175 (2016) 271-281.
- [51] E. Lose, R.M. Wilson, R. Seshadri, F.C. Meldrum, The role of magnesium in stabilising amorphous calcium carbonate and controlling calcite morphologies, *J. Cryst. Growth.* 254 (2003) 206–218. doi:10.1016/S0022-0248(03)01153-9.
- [52] G. C. Jones, B. Jackson. *Infrared Transmission Spectra of Carbonate Minerals*. Springer-Science+Business Media, B.V: Chapman&Hall (1993) DOI 10.1007/978-94-011-2120-0
- [53] A. Barth. Infrared spectroscopy of proteins. *Biochimica et Biophysica Acta - Bioenergetics.* 1767, 9 (2007) 1073-1101. ISSN 00052728. DOI 10.1016/j.bbabi.2007.06.004.
- [54] A. Barth, The infrared absorption of amino acid side chains, *Prog. Biophys. Mol. Biol.* 74 (2000) 141–173. doi:10.1016/S0079-6107(00)00021-3.
- [55] C. Fernández, S.F. Ausar, R.G. Badini, L.F. Castagna, I.D. Bianco, D.M. Beltramo, An FTIR spectroscopy study of the interaction between α s-casein-bound phosphoryl groups and chitosan, *Int. Dairy J.* 13 (2003) 897–901. doi:10.1016/S0958-6946(03)00115-8.
- [56] T. Shimanouchi, M. Tsuboi, Y. Kyogoku. *Adv.Chem. Phys.* 8(1964) 435
- [57] J. M. Sanchez-Ruiz, M. Martínez-Carrion. A Fourier-Transform Infrared Spectroscopic Study of Phosphoserine Residues in Hen Egg Phosvitin and Ovalbumin. *Biochemistry.* 27, 9 (1988) 3338-3342
- [58] C. Ho, D.F. Waugh. Interactions of Bovine Caseins with Divalent Cations. A: *Journal of the American Chemical Society.* 87, 4 (1965) 889-892. ISSN 15205126. DOI 10.1021/ja01082a033.
- [59] C. Fernández, S.F. Ausar, R.G. Badini, L.F. Castagna, I.D. Bianco, D.M. Beltramo, An FTIR spectroscopy study of the interaction between α s-casein-bound phosphoryl groups and chitosan, *Int. Dairy J.* 13 (2003) 897–901. doi:10.1016/S0958-6946(03)00115-8.
- [60] M. Boiani, R.J. FitzGerald, P.M. Kelly, Technical note: Fourier transform infrared spectral analysis in tandem with ^{31}P nuclear magnetic resonance spectroscopy elaborates detailed insights into phosphate partitioning during skimmed milk microfiltration and diafiltration, *J. Dairy Sci.* 101 (2018) 10750–10758. doi:10.3168/jds.2018-14749.
- [61] M. Boiani, M. Fenelon, R.J. FitzGerald, P.M. Kelly, Use of ^{31}P NMR and FTIR to investigate key milk mineral equilibria and their interactions with micellar casein during heat treatment, *Int. Dairy J.* 81 (2018) 12–18. doi:10.1016/j.idairyj.2018.01.011.
- [62] Szyk-Warszyńska, L., Raszka, K. i Warszyński, P. Interactions of casein and polypeptides in multilayer films studied by FTIR and molecular dynamics. A: *Polymers.* 2019, Vol. 11, núm. 5. ISSN 20734360. DOI 10.3390/polym11050920.
- [63] Grewal, M. K., J. Chandrapala, O. Donkor, V. Apostolopoulos, L. Stojanovska, and T. Vasiljevic. Fourier transform infrared spectroscopy analysis of physicochemical changes in UHT milk during accelerated storage. *Int. Dairy J.* 66 (2017) 99–107 <https://doi.org/10.1016/j.idairyj.2016.11.014>.

- [64] L. Spevak, C.R. Flach, T. Hunter, R. Mendelsohn, A. Boskey, Fourier transform infrared spectroscopic imaging parameters describing acid phosphate substitution in biologic hydroxyapatite, *Calcif. Tissue Int.* 92 (2013) 418–428. doi:10.1007/s00223-013-9695-9.
- [65] C. Combes, C. Rey, Amorphous calcium phosphates: Synthesis, properties and uses in biomaterials, *Acta Biomater.* 6 (2010) 3362–3378. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2010.02.017>.
- [66] I. Buljan Meić, J. Kontrec, D. Domazet Jurašin, A. Selmani, B. Njegić Džakula, N. Maltar-Strmečki, D.M. Lyons, M. Plodinec, M. Čeh, A. Gajović, M.D. Sikirić, D. Kralj, How similar are amorphous calcium carbonate and calcium phosphate? A comparative study of amorphous phase formation conditions, *CrystEngComm.* 20 (2018) 35–50. <https://doi.org/10.1039/c7ce01693j>.
- [67] I.A. Karampas, C.G. Kontoyannis, Characterization of calcium phosphates mixtures, *Vib. Spectrosc.* 64 (2013) 126–133. doi:10.1016/j.vibspec.2012.11.003.
- [68] G.B. Deacon, R.J. Phillips. Relationships between the carbon-oxygen stretching frequencies of carboxylate complexes and the type of carboxylate coordination. *Coord. Chem. Rev.* 33 (1980) 227–250 [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(00\)80455-5](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(00)80455-5).
- [69] JE Tackett. FT-IR Characterization of Metal Acetates in Aqueous Solution. *Applied Spectroscopy.* 43(3) (1989) 483-489. doi:10.1366/0003702894202931.
- [70] M. Nara, H. Torii, M. Tasumi, M. Correlation between the vibrational frequencies of the carboxylate group and the types of its coordination to a metal ion: an ab initio molecular orbital study. *J. phys. Chem.* 100 (1996) 19812–19817 <https://doi.org/10.1021/jp9615924>.
- [71] M. Nara, M. Tanokura. Infrared spectroscopic study of the metal-coordination structures of calcium-binding proteins. *Biochemical and Biophysical Research Communications.* 2008, Vol. 369, núm. 1, p. 225-239. ISSN 0006291X. DOI 10.1016/j.bbrc.2007.10.188.
- [72] M. Nara, H. Morii, M. Tanokura, Coordination to divalent cations by calcium-binding proteins studied by FTIR spectroscopy, *Biochim. Biophys. Acta - Biomembr.* (2013). <https://doi.org/10.1016/j.bbamem.2012.11.025>.
- [73] V.A. Lorenz-Fonfria. Infrared Difference Spectroscopy of Proteins: From Bands to Bonds. *A: Chemical Reviews.*, 120, 7 (2020) 3466-3576. ISSN 15206890. DOI 10.1021/acs.chemrev.9b00449.
- [74] Y. Lu, J.D. Miller, Carboxyl stretching vibrations of spontaneously adsorbed and LB-transferred calcium carboxylates as determined by FTIR internal reflection spectroscopy, *J. Colloid Interface Sci.* 256 (2002) 41–52. doi:10.1006/jcis.2001.8112.
- [75] S. Bette, G. Eggert, S. Emmerling, M. Etter, T. Schleid, R.E. Dinnebier, Crystal Structure, Polymorphism, and Anisotropic Thermal Expansion of α -Ca(CH₃COO)₂, *Cryst. Growth Des.* 20 (2020) 5346–5355. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.0c00563>.
- [76] D.M. Byler, H.M. Farrell. Infrared Spectroscopic Evidence for Calcium Ion Interaction with Carboxylate Groups of Casein. *A: Journal of Dairy Science* [en línia]. Elsevier, 72, 7 (1989) 1719-1723. ISSN 00220302. DOI 10.3168/jds.S0022-0302(89)79287-0. Disponible a: [http://dx.doi.org/10.3168/jds.S0022-0302\(89\)79287-0](http://dx.doi.org/10.3168/jds.S0022-0302(89)79287-0).
- [77] F. Pearson, M.A. Slifkin, The infrared spectra of amino acids and dipeptides, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, 28, 12 (1972) 2403-2417, ISSN 0584-8539, [https://doi.org/10.1016/0584-8539\(72\)80220-4](https://doi.org/10.1016/0584-8539(72)80220-4).
- [78] S.J. Parikh, J.D. Kubicki, C.M. Jonsson, C.L. Jonsson, R.M. Hazen, D.A. Sverjensky, D.L. Sparks, Evaluating glutamate and aspartate binding mechanisms to rutile (α -TiO₂) via ATR-FTIR spectroscopy and quantum chemical calculations, *Langmuir.* 27 (2011) 1778–1787. doi:10.1021/la103826p.
- [79] R.T. Recio, N.P. Guerra, A. Torrado, L.H. Skibsted, Interaction between calcium and casein hydrolysates: Stoichiometry, binding constant, binding sites and thermal stability of casein phosphopeptide complexes, *International Dairy Journal.* 88 (2019) 25-33. ISSN 09586946. DOI 10.1016/j.idairyj.2018.08.009.
- [80] A.J. Giuffre, A.C. Gagnon, J.J. De Yoreo, P.M. Dove, Isotopic tracer evidence for the amorphous calcium carbonate to calcite transformation by dissolution-reprecipitation, *Geochim. Cosmochim. Acta.* 165 (2015) 407–417. doi:10.1016/j.gca.2015.06.002.

Capítol 3

L'empremta dels tractats medievals en la pintura mural de Sant Climent de Taüll: el procediment dels tres tons a la policromia dels rostres i dels vermells.



Imatge d'un detall de les pintures murals de Sant Climent de Taüll

3.1 INTRODUCCIÓ

L'art romànic, tal com suggereix la seva etimologia, se sustenta en l'herència del món clàssic, que va ser transmesa a la cultura medieval a partir de la tradició oral i a través de tractats i manuals diversos²⁷. A les obres dels segles X-XII és possible identificar-hi formes de procedir que tenen el seu origen en l'art romà, en les tècniques i procediments emprats llavors i recopilats en textos clàssics com són *Naturalis Historia* de Plini [1, 2] i *De architectura* de Vitruvi [3,4]. L'historiador Wladyslaw Tatarkiewicz [5] esmenta que molts dels conceptes exposats a l'obra de Vitruvi varen ser reproduïts posteriorment, amb més o menys fidelitat, en nombrosos manuscrits medievals²⁸. Tanmateix, com puntualitza el també historiador Erwin Panofsky[6], en aquests textos, els conceptes més teòrics es transformaren en cànons pràctics o regles de taller, matisats pel gust i preferències del moment i es troben barrejats amb consells pràctics i receptes. Aquest caràcter pragmàtic i aplicat, pel que fa a la pintura, queda perfectament palès en el contingut d'obres com ara el *Mappae clavicula* (s. VIII-XII) [7], *De Diversis Artibus*. del monjo Teòfil (s. XII) [8, 9] i el tractat de Montpelier, *Liber diversarum arcium* (c. 1300) [10], entre d'altres (Figura 3.1) [11]. Però també es troben receptes en textos posteriors com *Il Libro dell'arte* de Cennino Cennini (final s. XIV) [12, 13] que recull algunes pràctiques pictòriques medievals que varen perdurar, i en el text grec *Hermeneia*, del que només han sobreviscut còpies de segle XVIII, com la de Dionysius de Fournà²⁹, però que va ser creat molt abans i recull la tradició bizantina, aparentment inalterada [14].

En tots aquests tractats es descriu una manera de pintar que ha esdevingut un tret d'identitat de l'art romànic. Es tracta del procediment pictòric anomenat terna cromàtica – o dels tres tons³⁰- per aconseguir la representació de formes i volums. Consisteix a crear un to mitjà per pintar una capa base (*miscere*), sobre la qual s'hi aplica una barreja del to inicial, més fosca (*incidere*) o més clara (*matizare*), segons correspongui a zones d'ombres o de llums (Taula 3.1). Com és característic de l'art d'aquest període³¹, l'estil és independent del medi i aquesta manera de modelar tan sistemàtica –*mitte-misce/incide/matize* o *impleantur/discernatur/illuminetur*³²- s'aplicava en tots els suports bidimensionals i en qualsevol medi i, per tant, en la pintura sobre el mur també, sigui per aconseguir la representació d'elements arquitectònics, sigui per representar la figura humana, tan present en les creacions medievals.

²⁷ Les diferents formes de transmissió de coneixement des del món romà a l'Edat Medieval estan descrites i justificades per Mario Carpo i per Wladyslaw Tatarkiewicz, 1989 [5].

²⁸ Wladyslaw Tatarkiewicz cita 54 manuscrits medievals que reproduïen els escrits de Vitruvi, que a la vegada recullen la tradició grega [5].

²⁹ Aquest text és conegut també com el Manual del pintor de Dionysius de Fournà o el Manual de pintura del Mont Athos. Aquesta versió va ser escrita, probablement, entre 1730 i 1734 [Ferenis, M.J. Dionysius of Fournà. Artistic identity through visual rhetoric. California, 2015].

³⁰ Aquest procediment és descrit per D. Winfield, el 1968 [41]. El concepte *tono* juntament amb el concepte *harmoge* ja son esmentats a la *Història Natural* de Plini. El primer es relaciona amb la gradació entre llum i ombra, i el segon té a veure amb la barreja de diferents colors, i en la manera de passar d'un a l'altre [Pliny, the Elder, 35 Cap 11(5): The art of painting] [2].

³¹ Vegeu [Clarke, 2011, p. 68] [10]

³² Per la significació i l'ús concret d'aquests termes en llatí, vegeu [Clarke, 2011, p. 190-198] [10].

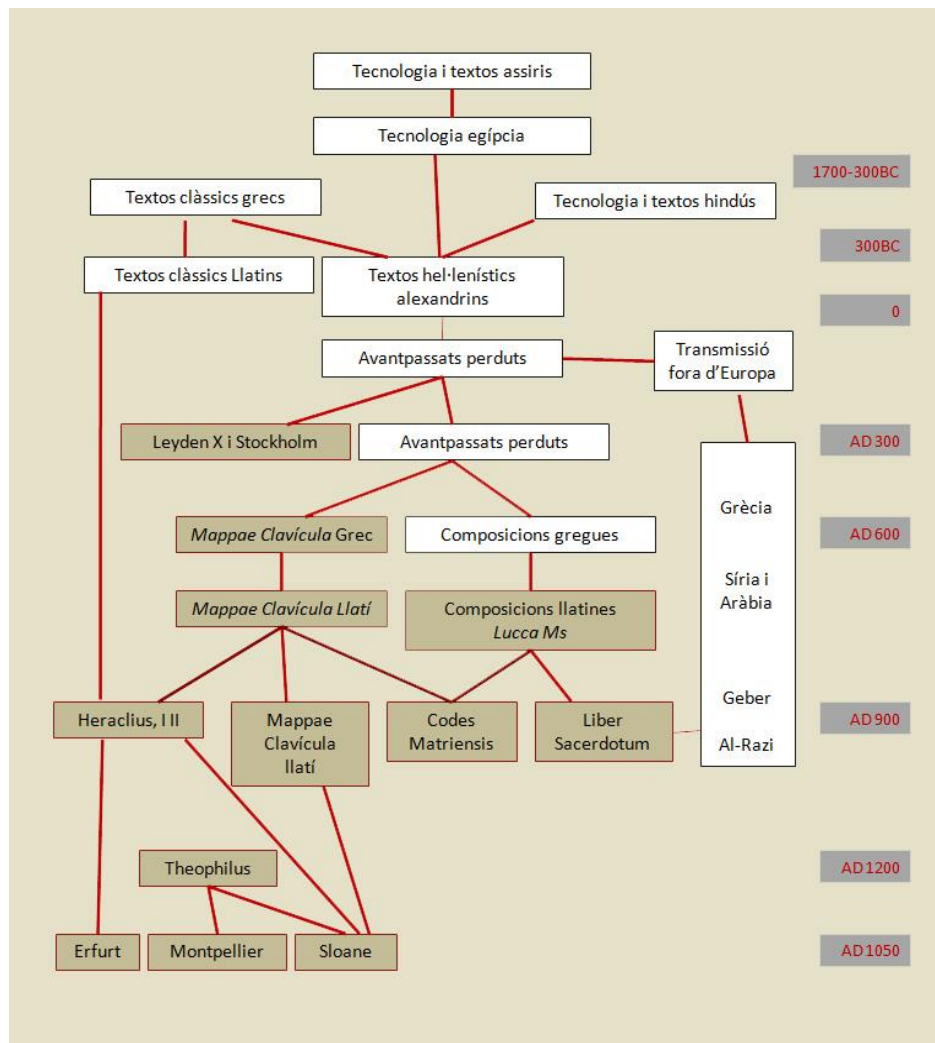


Figura 3.1. Esquema que mostra les influències i relació entre els continguts dels diferents tractats medievals (adaptat de Mark Clarke, 2001 [15]).

Pel que fa a la cara, tot i que es procedia de forma similar, les instruccions recollides en els tractats són encara més detallades, probablement, originat pel fet que el rostre era considerat l'element iconogràfic preferent de les composicions pictòriques³³. Tant és així, que en els diferents textos citats apareixen noms propis per les diferents combinacions de colors de la policromia dels rostres: *membrana*, *rosa*, *posc* i *lumen* (Taula 3.2). El nom *membrana* pot assimilar-se al color carn, justificat per les accepcions que presenta aquest terme llatí³⁴. Es refereix al to mitjà aplicat en les carnacions. Les tonalitats més fosques es denominen *rosa* o *posc*, segons el color final sigui més vermell o més verdós, respectivament, i les més clares es denominen *lumen*. Els tractats no només

³³ En el manuscrit de Montpelier *Liber diversarum arcium hi trobem escrit*: “We begin therefore with painting the human being which is worthier than other things and creatures, and what is more, because the head is the supreme part of the whole body, deservedly we shall begin with the head” [Clarke, 2011, p.122].[10].

³⁴ Segons el Dictionnaire Gaffiot latin-français: “*membrana*, -ae: 1 membrane; 2 peau [des serpents] || enveloppe [des fruits, de l’oeuf, etc.] 3 parchemin [pour écrire]; 4 extérieur, surface. [en línia] [consulta 29-5-2022] disponible a: <https://gaffiot.org/64948>

descriuen les barreges de pigments per obtenir la tonalitat pretesa, sinó que detallen a on aplicar cada ombra i cada llum, especificant la ubicació concreta a la cara: ulls, nas, pòmuls, mentó, etc.

A banda d'aquests colors específics pels rostres, també trobem en els textos altres noms propis de colors per aplicacions detallades dins les diverses receptes, com per exemple el *prasinius*, l'*exudra* o el *sudra* (Taula 3.2). Del *prasinius* sabem que la traducció literal del grec és “verd del porro”, que la seva tonalitat és semblant a la d’una barreja de verd amb negre i que es recomanava utilitzar-lo en la pintura sobre el mur com a alternativa al *viridi*, verd (Figura 3.2).

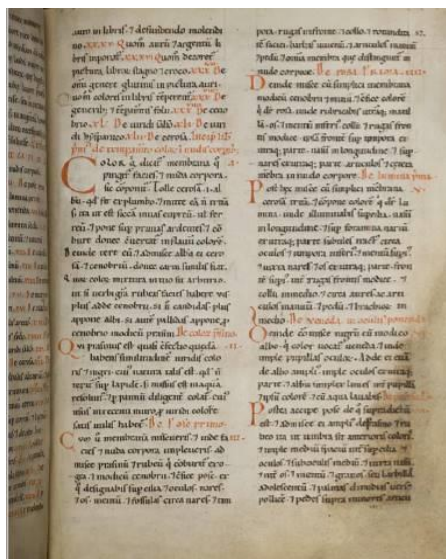


Figura 3.2. Imatge del foli 87r del manuscrit Cod. Guelf. 69 Gud. lat. (Katalog-Nr. 4373) arxivat a Herzog August Bibliothek a Wolfenbüttel (Alemanya) que correspon als capítols del tractat de Teòfil on es descriu “La barreja dels pigments per als cossos nus”³⁵ Herzog August Bibliothek Wolfenbüttel, HAB domini públic [consulta 14 març 2021] disponible a: <http://diglib.hab.de/mss&list-ms&id-69-gud-lat> Image 00181

Amb relació al color *prasinius* llegim en el manuscrit llatí: “Qui prasinus est quasi confectio quaedam habens similitudinem viridis coloris et nigri, cuius natura talis est, quod non teritur super lapidem sed missus in aquam resoluitur et per pannum diligenter colatur; cuius usus in recenti muro pro viridi colore satis utilis habetur”³⁵ (traducció a la Taula 3.2) [8]

En les diverses traduccions del tractat de Teòfil els termes *recenti muro* que aquí apareixen han estat traduïts per “pintura al fresc” [41], també en la traducció de Marta Segarrés [9] que reproduïm a la Taula 3.2.

Si aquestes receptes i recomanacions per pintar sobre el mur van ser estrictament seguides pels diferents mestres pintors, haurien generat una manera de procedir molt sistemàtica que, inevitablement, haurà quedat reflectida en les barreges i superposicions de materials de les obres que s’han conservat. Així doncs, la caracterització química dels pigments, de les mescles de colors i del conjunt d’estrats ha de possibilitar conèixer el grau de fidelitat a les instruccions escrites en els textos medievals. Com veurem, resulta molt adequat conèixer els materials de la pintura procedent dels rostres, dels cabells i d’altres llocs on s’aplica la policromia de carnació -donada la proliferació d’instruccions per aquests elements iconogràfics- si el que volem és avaluar el grau de coincidència dels tractats amb la manera de fer dels mestres pintors del romànic.

La informació així obtinguda, addicionalment, ens permet aprofundir en el coneixement de la tècnica pictòrica emprada en els murs romànics, tasca conjunta dels àmbits de la història de l’art i de les ciències aplicades al patrimoni. Els estudis estilístics, iconogràfics o documentals permeten als historiadors elaborar hipòtesis sobre les filiacions de les obres. La confirmació d’aquestes hipòtesis, entre altres aspectes, demana establir similituds i/o diferències en la tècnica artística entre els diferents conjunts d’obres comparades i, en aquest sentit, la identificació analítica de

³⁵ Cita original [Dodwell, 1961, p. 5] [8].

quins materials originals hi ha presents i com han estat aplicats, es converteix en informació clau. Pel que fa a la pintura mural romànica, i en concret a la pintura d'esglésies del Pirineu, hi ha diverses publicacions en les quals s'esmenten els pigments utilitzats, [16-21] entre els quals destaca el blau aerinita [22-25], pel seu caràcter autòcton, aplicat conjuntament amb altres pigments emprats arreu, com l'ocre groc (goethita), els ocres o terres vermelles, l'hematites, el carbonat de calci, el negre carbó i, més puntualment, el cinabri i els blaus lapislàtzuli i atzurita [16, 22]. Tot i que la caracterització química de pigments i aglutinants és un primer pas en l'estudi de tècniques pictòriques, hi ha molts altres aspectes que identificats analíticament permeten avançar en el seu coneixement, com ara determinar en quins elements iconogràfics i en quins estrats apareixen cada un d'ells i en quines combinacions. També és informació útil localitzar la presència de determinats additius o elements minoritaris i, fins i tot, arribar a establir si s'ha fet un ús jerarquitzat dels materials. En definitiva, l'anàlisi de la tècnica pictòrica consisteix a desvelar l'entrellat del procés creatiu d'una determinada obra.

En el present estudi s'analitza la forma de procedir del taller i del Mestre de Sant Climent de Taüll [26]. Les pintures murals de l'església de Sant Climent es varen donar a conèixer internacionalment, entre altres conjunts, l'any 1911, a través de l'article "Re-discovered school of Romanesque frescoes" publicat a *The Burlington Magazine* [27, 28]. L'autor de l'article, *Josep Pijoan*, relatava la descoberta que havia tingut lloc l'any 1907 per part de l'expedició científica de l'Institut d'Estudis Catalans als Pirineus, dirigida per Puig i Cadafalch. La qualitat de la pintura de Taüll, concretada en el traç, les formes i els colors representats, ja va captar l'atenció dels expedicionaris. Un d'ells, Josep Gudiol, en referir-se al moment de la descoberta escriu: "darrera els alts pinacles d'un retaule gòtic del XVI pogué formar-se idea del que era la meravellosa decoració de l'absis del presbiteri" [28, 29]. Són nombroses les publicacions posteriors referides a aquest conjunt pictòric, des de l'enfocament historiogràfic [29-37] i no tantes les que aborden aspectes sobre la tècnica i els materials pictòrics [16, 20, 39]. Entre els anys 1919 i 1921, en el marc de la campanya promoguda per la Junta de Museus per evitar l'espoli de les esglésies del Pirineu, aquestes pintures varen ser arrencades de l'església d'origen a la Vall de Boí (l'Alta Ribagorça). Posteriorment, varen ser traspassades a un nou suport usant un adhesiu de caseïnat de calci i actualment es troben conservades i exposades al Museu Nacional d'Art de Catalunya. A l'absis central de Sant Climent, hi ha representades les figures de l'apostolat i la Mare de Déu, situades totes elles en el cilindre sota el quart d'esfera on s'ubica l'emblemàtica imatge de la *Maiesta Domini*³⁶ envoltada del *Tetramorf*. En els rostres d'aquestes figures, s'hi observa una manera de procedir molt sistemàtica a l'hora d'aplicar la policromia i construir les fisonomies (**Figura 3.3**). Es fa evident un to de base de color ocre (M), la presència de línies d'ombra que delimiten i dibuixen els diferents elements de la cara, unes rosades (R) i unes altres brunes (P) i la

³⁶ La *Maiesta Domini* de Sant Climent de Taüll ha estat típicament denominada Pantocràtor, tanmateix els historiadors de l'Art expliquen que els detalls de la seva representació coincideixen amb la figura d'un Crist en Majestat. Totes dues imatges deriven de les representacions dels emperadors romans. Ara bé, quan es representa el Crist de cos sencer, envoltat de la màndorla i amb les lletres alfa i omega correspon al grup de les *Maiestates Dominorum*, mentre que el Pantocràtor es representa de mig cos, acompanyat de la inscripció en grec IC XC.

presència de pinzellades blanques (L) en zones estratègiques de llums i, finalment, s'observa la utilització del color marró per al cabell, i línies de color negre que perfilen el dibuix.

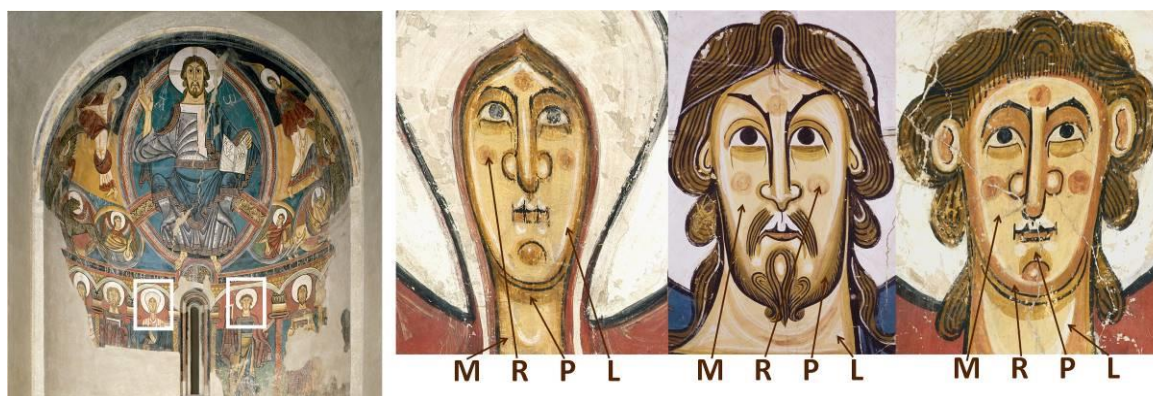


Figura 3.3. Imatges de detall de les figures de la Mare de Déu, del Crist en Majestat i de Sant Joan de la pintura mural de l'absis de Sant Climent de Taüll, que es conserven al Museu Nacional d'Art de Catalunya. En la policromia dels rostres s'observa la presència de quatre tonalitats diferents, que han estat assenyalades amb les lletres M (ocre clar), R (rosat), P (bru), i L (blanc).

Per poder d'identificar la composició química dels diferents estrats que configuren les diverses tonalitats dels rostres i establir el grau de coincidència amb les instruccions dels tractats medievals, s'ha dut a terme una inevitable presa de mostres [40]. La informació proporcionada per les anomenades tècniques d'anàlisi no invasives, sense presa de mostres, hauria estat insuficient a l'hora de localitzar compostos en una estructura estratificada. Aquesta necessitat, conjuntament, amb el caràcter extraordinari d'aquesta obra han condicionat la seqüència de tècniques instrumentals complementàries aplicades per a l'anàlisi de fragments submil·limètrics de policromia. Els resultats de la microscòpia òptica, la microscòpia electrònica SEM-EDS i de l'espectroscòpia μ FTIR s'han combinat amb els resultats de la μ XRD basada en llum sincrotró, la qual cosa ha permès caracteritzar els diferents components de les mostres, heterogènies, i fins i tot, localitzar compostos cristal·lins minoritaris, sense alterar-ne la microestructura en capes.

Objectiu

Volem obtenir resultats analítics que evidenciiïn com en la policromia dels rostres de les pintures murals de Sant Climent de Taüll s'han emprat tonalitats coincidents amb els colors *membrana*, *rosa*, *posc*, i *lumen*, tot seguint les receptes dels tractats medievals, igual que en la policromia dels vermells. Això ha de permetre constatar que l'aplicació sistemàtica del procediment de la terna cromàtica o tres tons condiciona el nombre de capes superposades en la pintura, també quan es pinta sobre un morter de calç, en el mur.

Taula 3.1. Referències al procediment *mitte-incide-matize*, o dels tres tons, en els tractats. (Transcripcions en els idiomes segons les versions/traduccions consultades)

Naturalis Historia [2]

Thus much then with reference to the dignity of this now expiring art. We have already stated with what single colours the earlier artists painted, when speaking of these pigments under the head of metals. The new modes of painting which were afterwards discovered, and are known as "neogrammatea," the names of the artists, their different inventions, and the periods at which these inventions were adopted, will all be described when we come to enumerate the painters: for the present, however, the proposed plan of this work requires, that I should enlarge upon the nature of the several colours that are employed. The art of painting at last became developed, in the invention of light and shade, the alternating contrast of the colours serving to heighten the effect of each. At a later period, again, luster was added, a thing altogether different from light. The gradation between lustre and light on the one hand and shade on the other, was called "**tonos**;" while the blending of the various tints, and their passing into one another, was known as "**harmoge**." [Plin. Nat. 35.11(5)].

De Diversis Artibus [9]

En canvi, en un mur, omple les vestidures amb ocre, havent-hi afegit una mica de calç per la brillantor, i fes-ne les ombres amb roig sol o amb *prasinus* o amb *posc*, que es fa amb l'ocre i amb verd [Segarrés 2015, p.27]

Liber diversarum arcium [10]

On clothes 5th chapter. 3.5.1 On clothes, and their matizing and shading, we have dealt sufficiently; all the same on wood as on the page and walls. [Clarke, 2011 p. 144]

Il libro dell' arte [12]

Capitolo LXXI. El modo di colorire un vestimento in fresco.

Poi, o vuoi bianco vestire, o vuoi rosso, o vuoi giallo, o verde, o come tu vuoi, abbi tre vasellini. Pigliane uno, mettivi dentro quel colore che vuoi, diciamo rosso; togli del cinabrese, un poco di bianco sangiovanni: e questo sia l'un colore, ben rimenato con acqua. Gli altri due colori, fanne un chiaro, cioè mettendovi assai bianco sangiovanni. Piglia ora del primo vasello e di questo chiaro, e fa' un colore di mezzo, e ha'ne tre. [Cennini, 1856, capitolo LXXI]

Capitolo LXVII. Il modo e ordine a lavorare in muro, cioè in fresco, e di colorire o incarnare viso giovanile.

Poi abbi tre vasellini, i quali dividi in tre parti d'incarnazione; che la più scura, sia per la metà più chiara che la rossetta; e l'altre due di grado in grado più chiara l'una che l'altra. [Cennini, 1856, capitolo LXVII]

Hermeneia [14]

How to paint flesh

After you have put on the undercoat and painted in the shadows of the face or whatever else you want, first paint in the flesh on the whole of it with the medium flesh color of which we have written, making it thin at the edges so that it merges into the underpainting. Then apply flesh colour to the prominent parts, thinning it off like the medium flesh colour bit by bit; in old men put in all the wrinkles with it, and in young men only the sockets of the eyes. Later put white on top of the same flesh painting with discretion to make it lighter, and add it to the former paint where you want it whitened. Put it on lightly, and the white similarly, first using light strokes and then heavier on top of the first where the forms are more pronounced. [Hetherington, 1974, 74(30) p. 8]

Mappae clavicula [7]

ix. Mixtures of pigments

If you want to know the nature and mixtures of these pigments and which ones are incompatible with each other, listen carefully. Mix azure with white lead, darken it with indigo, lighten it with white lead. Darken pure vermilion with brown or dragonsblood, lighten with orpiment. Mix vermilion with white lead, and make the pigment that is called rose; darken with vermilion, lighten with white lead. Again, make a pigment with dragonsblood and orpiment; darken with brown, lighten with orpiment. Darken carmine with brown, lighten with red minium. Make a second rose pigment from carmine and white lead; darken with carmine, lighten with white lead. Darken folium with brown, lighten with white lead. Again, mix folium with white lead; darken with folium, lighten with white lead. Darken orpiment with vermilion, and there is no lightening for this, since it turns all other pigments dung-colored. Now if you want to make Gladus green, mix orpiment with black: darken with black, lighten with orpiment. If you want to do similarly, take azure and mix it with white lead; darken with azure, lighten with white lead; and when it is dry, cover it with clear saffron. [Smith, 1974, p.27]

Taula 3.2. Descripció dels colors per policromar la figura humana, en tots els suports en general. (Transcripcions en els idiomes segons les versions/traduccions dels tractats consultats)

De Diversis Artibus. [9]	
TO MITJÀ	<p>Membrana</p> <p>El color que s'anomena <i>membrana</i> amb el qual es pinten els rostres i els cossos nus, es prepara així: agafa cerussa, és a dir, el blanc que es fa del plom, i fica-la, sense moldre i seca, tal com es troba, en un recipient de coure o de ferro, i posa-ho sobre brases ardents i cou-ho fins que es torni de color grogós. Després tritura'l i barreja-hi cerussa blanca i cinabri⁸, fins que es torni d'un color semblant a la carn. La mixtura d'aquests pigments l'has de fer al teu gust de manera que si, per exemple, vols obtenir unes cares vermelloses, has d'afegir-hi més cinabri i si, en canvi, les vols clares, has d'aplicar-hi més blanc; si, en canvi, les vols pàl·lides, aplica-hi una mica de <i>prasinus</i> en lloc de cinabri. [Segarrés, 2016, p.15]</p>
TO FOSC	<p>Rosa</p> <p>Després mescla amb el color carn sol una mica de cinabri i molt poc mini i prepara el color que es diu <i>rosa</i>, amb el qual envermelliràs una i altra mandíbula, la boca i el mentó inferior, el coll i les arrugues del front moderadament, el mateix front sobre les temples a una i altra banda, al llarg del nas, a sobre dels narius a una i altra banda, les articulacions i la resta dels membres d'un cos nu. [Segarrés, 2016, p.17]</p>
	<p>Posc</p> <p>En canvi, quan hagi mesclat el color carn i amb aquest hagi omplert les cares i els cossos nus, barreja-hi <i>prasinus</i> i ocre roig, que s'obté de la combustió de l'ocre, i una mica de cinabri, i prepara el <i>posc</i>; amb aquest perfilaràs les celles, els ulls, el nas i la boca, la barbata, els foradets del nas, les temples, les arrugues del front i del coll, el contorn de la cara, les barbes dels joves, els dits de les mans i dels peus i totes les parts que es distingeixen en un cos nu.</p> <p>El segon <i>posc</i> i el segon <i>rosa</i> son las mateixes tonalitats més fosques, por contenir més <i>prasinus</i> o més cinabri. [Segarrés, 2016, p.15-16]</p>

TOCLAR	<i>Lumina</i>	Després d'això, mescla amb el color carn sol cerussa triturada i prepara el color que es diu <i>llum</i> , amb el qual faràs les llums a les celles, al llarg del nas i sobre els forats del nas a una i altra banda; faràs traços subtils al voltant dels ulls i sota les temples i sobre el mentó, i arran dels narius i de la boca a una i altra banda, sobre el front; una mica entre les arrugues del front i enmig del coll i al voltant de les orelles i els dits de les mans i dels peus per la part de fora i tot el contorn de les mans i dels peus i a la part del mig dels braços. [Segarrés, 2016, p.16]
--------	----------------------	-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

ALTRES	<i>Prasinus</i>	Aquest <i>prasinus</i> és com una preparació que té aspecte de color verd barrejat amb negre, la natura del qual és tal que no es tritura sobre una pedra sinó que es dissol ficat en aigua i es cola amb cura amb un drap; l'ús d'aquest pigment en lloc del verd en un mur fresc es considera prou útil. [Segarrés, 2016, p.15]
	<i>Exudra</i>	Després mescla una mica de negre amb roig, aquest color s'anomena <i>exudra</i> , i fes amb ell traços al voltant de les pupil·les dels ulls i enmig de la boca i fes traços subtils entre la boca i el mentó. [Segarrés, 2015, p. 21]

***Liber diversarum arcium* [10]**

TO MITJÀ	<i>Membrana</i>	First take the colour which is called <i>membrana</i> with which faces and nude bodies are painted, made, in fact from unground ceruse, burned until it shall be red; you grind it together with white lead and grind with water, and a little cinnabar is added, until it shall be similar [in colour] to flesh, which mixture shall be according to your will, such that if you want to have red faces and more cinnabar, if pale more white. [Clarke, 2011, p. 122]
TO FOSC	Rosa	With <i>membrana</i> is mixed a little cinnabar and minium: it becomes a colour which is called rose. With which are reddened the wrinkles in the forehead and the upper forehead itself, temples and other parts, gene [i.e. "cheeks" around the eyes, eyelids] along the length of the nose, and other parts, jaw bone, under the chin, wrinkles of the neck, joints of the hands and feet, and the other parts of the nude body. [Clarke, 2011, p. 123]
	Posc	Take the aforesaid <i>membrana</i> and mix with <i>prasinus</i> , and the red which is made from ochre which is calcined i.e. brown, and with a little cinnabar. With this colour you will draw the eyebrows and eyes, and nostrils, mouth, chin, around the nostrils, temples, wrinkles in the forehead, and in the neck, and the curves of the face, and the joints of hands and feet, and all parts in the nude body; and the beards of youths, and their dependent parts. [Clarke, 2011, p. 122]

TO CLAR	Lumen	With plain calcined lead white [i.e minium], is mixed well-ground with-lead, and it becomes the colour which is called lumen [literally: light] with which are highlighted [illuminantur] somewhat the wrinkles of the forehead, the upper [edge of the] eyebrows, the length of the nose, and above the holes of the nostrils, the fine lines [radiating] from both sides around the eyes, the lower temples around the ears, the upper lip, upper chin, the wrinkles of the chin somewhat, the joints of the hands and feet in the middle, and the other parts of the nude body a little. [Clarke, 2011, p. 123]
ALTRES	Prasinius	<i>Prasinius</i> is green and black in colour, its nature is that it is not ground [on a Stone] but [ii such that when it is] placed in water it is separated into particles, and is filtered through a cloth. Used for green on walls, it is considered satisfactorily useful. [Clarke, 2011, p. 122]
	Exudra	Red is mixed with a little black, and makes a colour which is called <i>exudra</i> . [Clarke, 2011, p. 123]
	Sudra	For black hair, take the black and the brown that is commonly called <i>sudra</i> or purple, and apply over, and shade with black or with a blacker <i>sudra</i> , and lighten with azure or ochre. [Clarke, 2011, p. 126]

Taula 3.3. Receptes per elaborar el color de carnació per pintar sobre el mur. (Transcripcions en els idiomes segons les versions/traduccions dels tractats consultades)

<i>De Diversis Artibus</i> [9]	El color carn en el mur es forma a partir d'ocre, cinabri i calç. El <i>posc</i> d'aquest, el rosa i les llums fes-los com hem dit més amunt. [Segarrés, 2015, p. 27]
<i>Liber diversarum arcium</i> [10]	3.4.10 Carnation. Put white and green and a little ochre and <i>sinopia</i> . You make carantion. Where you put carnation on faces shade it with light ochre, red [ochre?] <i>sinopia</i> , <i>sutra</i> , black, white. [Clarke, 2011, p. 144]
<i>Il libro dell'arte</i> [12]	<p>Capitolo XXXIX . Il modo del fare rosso ch'è chiamato cinabrese, da incarnare in muro; e di suo' natura</p> <p>Rosso è un colore che si chiama cinabrese chiara, e questo colore non so che s'usi altrove che a Firenze; ed è perfettissimo a incarnare, o ver fare incarnazionidi figure in muro, e lavorallo in fresco. Il qual colore si fa della più bella sinopia che si trovi, e più chiara; ed è missidada e triata con bianco santogiovanni, il quale così si chiama a Firenze; ed è fatto questo bianco con calcina ben bianca e ben purgata. E quando questi due colori sono ben triati insieme (cioè le due parti cinabrese, e il terzo biancozzo), fanne panetti piccoli come mezzes noci, e lasciali seccare. [Cennini, 1859, Capitolo XXXIX]</p> <p>Capitolo LXXVII Il modo e ordine a lavorare in muro, cioè in fresco, e di colorire o incarnare viso giovenile.</p> <p>Prima abbia un vasellino: mettivi dentro, piccola cosa che basta, d'un poco di bianco sangiovanni, e un poco di cinabrese chiara, quasi tanto dell'uno quanto dell'altro. Con acqua chiara stempera ben liquidetto; con pennello di setole morbido, e ben premuto con le dita, detto di sopra, va' sopra il tuo viso. [Cennini, 1859, Capitolo LXXVII]</p>
<i>Hermeneia</i> [14] Tradicció bizantina	<p>How to make flesh colour and medium flesh colour for wall painting</p> <p>Take drams of white for working on walls and drams of ochre of Thasos and drams of bole and grind them carefully on a marble slab and you will get fine flesh colour. Take some of this same flesh colour and some underpaint and mix them and you will make medium flesh colour. [Hetherington, 1974, 116(74) p. 14]</p>

Taula 3.4. Síntesi del procediment i els colors per pintar les carnacions en el mur, a partir de les receptes del tractats

<i>De Diversis Artibus</i> [9]	
To mitjà	El color carn, <i>membrana</i> , en el mur es forma a partir d'ocre, cinabri i calç..
Tons foscos	Primer <i>rosa</i> . Es mescla el color carn amb cinabri i molt poc mini. Primer <i>posc</i> . S'afegeix <i>prasinus</i> , ocre roig i una mica de cinabri, al color <i>membrana</i> El segon <i>posc</i> i el segon <i>rosa</i> són las mateixes tonalitats més fosques, per contenir més <i>prasinus</i> o més cinabri. <i>Exudra</i> . Mescla de negre i roig. Serveix per fer traços al voltant de les pupil·les dels ulls i enmig de la boca i fer traços subtils entre la boca i el mentó
To clar	<i>Lumina</i> . S'afegeix blanc, carbonat de calci, al <i>membrana</i>
<i>Liber diversarum arcium</i> [10]	
To mitjà	Blanc i verd i una mica d'ocre i <i>sinopia</i> (ocre roig)
To fosc	<i>Sutra</i> : negre i cinabri. És equivalent al color <i>Exudra</i> <i>Umbra</i> : verd i ocre <i>Rosa</i> : <i>sinopia</i> (ocre roig) i blanc
To clar	Lumen: ocre clar Ocre clar: ocre i blanc
<i>Il libro dell'arte</i> [12]	
To mitjà	blanc de sant Joan i <i>cinabrese</i> clar a parts iguals. El <i>cinabrese</i> o rosa s'obté de la barreja de <i>sinopia</i> (ocre roig) i blanc de sant Joan
To fosc	Es divideix en tres parts el color carn, que seran: la més fosca com la meitat més clara del rosa,
To clar	i les altres dues proporcionalment més clares.
<i>Hermeneia</i> [14]	
To mitjà	Mescla de blanc de calç amb ocre de Thasos ³⁷ (ocre groc) i bol (ocre roig)
To fosc	Pel to fosc del color carn, aquest es mescla amb el color de les capes subjacents. Capes subjacents: blanc, ocre, verd i negre
To clar	Pinzellades blanques sobre el color de carnació

³⁷ Thasos és una illa del nord del mar Egeu amb mines d'ocre groc explotades des de l'antiguitat.

3.2 EXPERIMENTAL

3.2.1 Relació de mostres estudiades

Per tal de conèixer el procediment pictòric aplicat en els rostres de les pintures murals de Sant Climent de Taüll, hem seleccionat mostres representatives de cada un dels tons/colors descrits per les carnacions en els tractats antics, així com de policromia dels cabells i de les línies negres que perfilen el dibuix. Per contextualitzar els resultats obtinguts, hem escollit d'altres punts de la pintura mural, nou mostres més que contenen els colors: marró/bru, ocre groc, blanc i, especialment, vermells (Taula 3.5). Veurem que la manera d'aplicar els vermells segueix també un procediment molt sistemàtic, semblant al dels rostres.

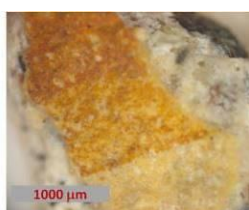
Taula 3.5. Relació de mostres analitzades de les pintures murals de l'absis central de Sant Climent de Taüll

	TO/COLOR	DESCRIPCIÓ	MOSTRA	PROCEDÈNCIA
CARNACIONS	Membrana (M)	Policromia de carnació	R-00-M2	Carnació de la mà de la figura de sant Pere
	Rosa (R)	Policromia rosada	R-13-21	Línia d'ombra del coll del rostre de la figura de sant Joan
	Posc (P)	Policromia d'ombra bruna sobre carnació	R-16-5	Traç fosc del voltant del rostre de la figura de la Mare de Déu
	Lumen (L)	Policromia blanca sobre la policromia de carnació	R-16-3A	Traç de llum del rostre de la figura de la Mare de Déu
Policromia blanca sobre negre d'una línia de perfil		R-16-6	Traç de llum d'un rostre	
CABELLS	Marró/bru	Policromia negre sobre policromia dels cabells	R-13-29	Línia del perfil del dibuix sobre els cabells de la figura de sant Bartomeu
		Policromia dels cabells	R-13-22	Representació dels cabells de la figura sant Joan
ALTRES		Policromia de diferents tonalitats brunes	R-13-33	Traç fosc d'un element decoratiu del costat de figura de la Mare de Déu
		Ocre groc	Policromia ocre groc sobre blanc	R-98-2a
	Blanc	Policromia blanca	R-13-32-1	Nimbe de la figura de la Mare de Déu
Policromia blanca		R-13-32-2	Nimbe de la figura de la Mare de Déu	
VERMELLS	Vermell	Policromia alterada sobre base d'ocre vermell	V-13-28	Línia de decoracions del llibre de la figura de sant Joan
		Policromia alterada sobre base de vermell fosc	V-13-38	Línia de la policromia del vestit de la figura de sant Joan
		Policromia alterada sobre base d'ocre vermell	V-13-26	Línia fosca de decoracions del vestit de la figura d'un sant
		Policromia alterada sobre base d'ocre vermell	V-13-16	Línia fosca de decoracions del vestit del Crist en Majestat
		Policromia vermell fosc sobre blanc	V-13-14	Sanefa decorativa de la màndorla

3.2.2 Resultats obtinguts

Seguint l'ordre de la Taula 3.5, presentem la composició determinada en les diferents capes, per cadascuna de les mostres. Tot i que l'objectiu de l'estudi se centra en la policromia original, també s'analitzen les capes afegides en la intervenció d'arrencament i traspàs, quan aquestes estan presents en la mostra. Per cada una d'elles, mostrem primer l'entorn on es localitza i una imatge de microscòpia òptica del fragment de la mostra. A sota, mostrem la imatge de microscòpia òptica (per reflexió amb llum polaritzada) de la secció transversal, acompanyada del quadre resum de la composició dels diferents estrats observats.

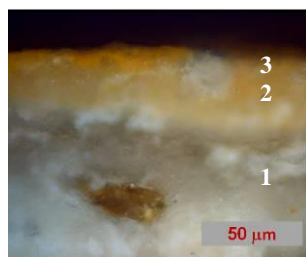
POLICROMIA DE LES CARNACIONS



Membrana (M)

Policromia de carnació de color ocre groc clar, procedent de la ma de la figura de sant Pere.

[Mostra R-00-M2]



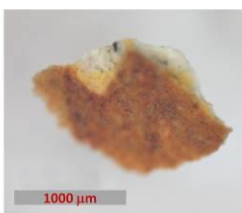
3	carnació 10-20 µm
2	carnació 30-40 µm
1	morter

FeO(OH) goethita / SiO₂ quars / TiO₂ rutil /
CaSO₄·2H₂O, guix / SrSO₄ celestina /
CaCO₃ calcita / CaC₂O₄·nH₂O oxalats

Silicats / CaCO₃ calcita

L'estrat 1 d'aquest mostra correspon al morter original de la pintura mural, elaborat amb una barreja de calç i sorres de diferents granulometries. Es mesuren únicament els gruixos de les capes de policromia perquè el gruix real del morter original (>1cm) és molt superior al que conté la mostra.

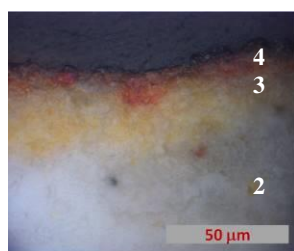
POLICROMIA DE LES CARNACIONS



Rosa (R)

Policromia de carnació rosada, procedent de la línia del coll de la figura de sant Joan.

[Mostra R-13-21]



4	Rosat 15-25 µm
3	Carnació 60-90 µm
2	morter d'anivellament 60-80 µm
1	capa intervenció

HgS cinabri / PbCO₃ cerussita / CaSO₄·2H₂O guix / CaSO₄ anhidrita /
òxids de ferro / SiO₂ quars / CaCO₃ calcita / CaC₂O₄·nH₂O oxalats

FeO(OH) goethita / moscovita-il·lita / SiO₂, quars / CaSO₄·2H₂O, guix /
CaCO₃ calcita / CaC₂O₄·nH₂O oxalats

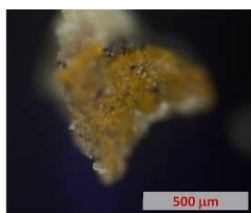
CaCO₃, calcita / silicats / Mg(OH)₂ brucita

CaCO₃, calcita i vaterita / Ca(OH)₂ portlandita / Mg(OH)₂ brucita /
carboxilats / fosfats / proteïna

L'estrat 2 d'aquest mostra correspon al morter d'anivellament que s'aplicava pel revers dels fragments arrencats, per minimitzar les irregularitats de relleu que el mateix procés d'arrencament ocasionava. Per a la seva elaboració es podien utilitzar restes del material original després en la intervenció. El morter d'anivellament s'aplicava només en aquelles zones del revers quan calia.

L'estrat 1 correspon al morter d'intervenció de caseïnat de calci, utilitzat per adherir les teles de cotó que donaven cos al fragment arrencat per així, posteriorment, ubicar-lo sobre un nou suport que reproduïa l'estructura de la conca absidal [42, 43].

POLICROMIA DE LES CARNACIONS



Posc (P)

Policromia d'ombra bruna de les carnacions, procedent del voltant del rostre de la figura de la Mare de Déu.

[Mostra R-16-5]



4	Ombra 12-20 µm	FeO(OH) goethita / C carbó / silicats / CaSO ₄ ·2H ₂ O guix / CaCO ₃ calcita / CaC ₂ O ₄ ·nH ₂ O oxalats
3	Carnació 22-40 µm	FeO(OH) goethita / Silicats / CaSO ₄ ·2H ₂ O, guix / CaCO ₃ calcita / CaC ₂ O ₄ ·nH ₂ O oxalats
2	Dibuix 3-8 µm	FeO(OH) goethita / caolinita/ moscovita-il·lita / C carbó / CaCO ₃ calcita / CaC ₂ O ₄ ·nH ₂ O oxalats
1	morter	Silicats / CaCO ₃ calcita

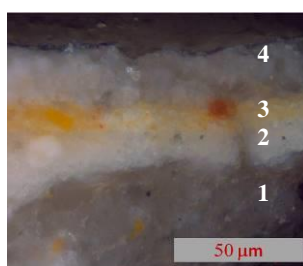
POLICROMIA DE LES CARNACIONS



Lumen (L)

Policromia blanca de tocs de llum sobre la policromia de carnació, procedent del rostre de la figura de la Mare de Déu.

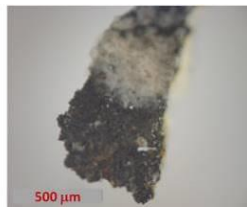
[Mostra R-16-3A]



4	Llum 15-30 µm	CaSO ₄ ·2H ₂ O guix / CaCO ₃ calcita / CaC ₂ O ₄ ·nH ₂ O oxalats
3	carnació 10-15 µm	FeO(OH) goethita / silicats / CaSO ₄ ·2H ₂ O guix / CaCO ₃ calcita / CaC ₂ O ₄ ·nH ₂ O oxalats
2	morter	Silicats / CaCO ₃ calcita
1	capa intervenció	CaCO ₃ , calcita i vaterita / Ca(OH) ₂ portlandita / Mg(OH) ₂ brucita / carboxilats / fosfats/proteïna

En aquesta mostra, el morter d'intervenció de caseïnat de calci (estrat 1) es troba sota la capa de morter original (estrat 2). Com que el gruix de morter arrencat pot ser molt variable, i no és una dada relacionada amb la gènesi de l'obra, no anotem els seus valors. En aquesta part de les pintures, no hi ha morter d'anivellament.

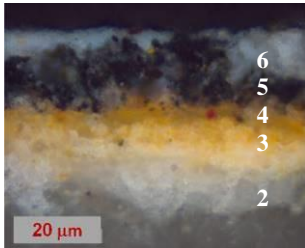
POLICROMIA DE LES CARNACIONS



Lumen (L)

Policromia blanca de tocs de llum aplicada sobre una línia negra.

[Mostra R-16-6]



6	Llum 15-20 µm
5	perfil negre
4	Rosat 5-7 µm
3	Carnació 10-20 µm
2	morter
1	capa intervenció

CaCO₃ calcita / CaC₂O₄·nH₂O oxalats

C, carbó / SiO₂, quars / CaCO₃ calcita / CaC₂O₄·nH₂O oxalats

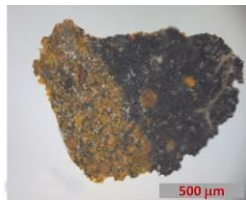
FeO(OH) goethita / silicats / CaSO₄·2H₂O guix
CaCO₃ calcita / CaC₂O₄·nH₂O oxalats

FeO(OH) goethita / silicats / CaSO₄·2H₂O, guix /
CaCO₃ calcita / CaC₂O₄·nH₂O oxalats

Silicats / calcita CaCO₃

CaCO₃, calcita i vaterita / Ca(OH)₂ portlandita / Mg(OH)₂ brucita /
carboxilats / fosfats / proteïna

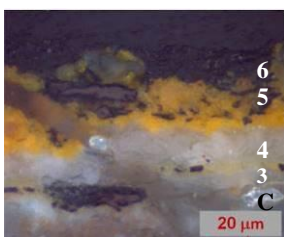
POLICROMIA DELS CABELLS



Marró/bru

Policromia marró de la representació dels cabells de la figura de sant Bartomeu.

[Mostra R-13-29]



6	negre perfil
5	marró cabells 30-50 µm
4	blanc nimbe 17-20 µm
3	línia dibuix 5-8 µm
2	morter
1	capa intervenció

C carbó / SiO₂ quars / CaCO₃ calcita / CaC₂O₄·nH₂O oxalats

FeO(OH) goethita / C carbó / F₂O₃ hematites / silicats / SrSO₄, celestina /
CaCO₃ calcita / CaC₂O₄·nH₂O oxalats

CaSO₄·2H₂O, guix / CaSO₄ anhidrita / CaCO₃ calcita

FeO(OH) goethita / silicats / SiO₂ quars / C carbó /
CaCO₃ calcita / CaC₂O₄·nH₂O oxalats

Silicats / CaCO₃ calcita

CaCO₃, calcita i vaterita / Ca(OH)₂ portlandita / Mg(OH)₂ brucita /
carboxilats / fosfats / proteïna

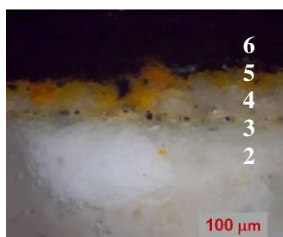
POLICROMIA DELS CABELLS



Marró/bru

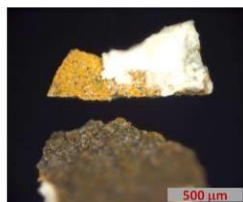
Policromia marró de la representació dels cabells de la figura de sant Joan.

[Mostra R-13-22]



6	negre perfil 5-7 µm	C carbó / SiO ₂ quars / CaCO ₃ calcita / CaC ₂ O ₄ ·nH ₂ O oxalats
5	marró cabells 5-10 µm	FeO(OH) goethita / C carbó / F ₂ O ₃ hematites / silicats / CaCO ₃ calcita / CaC ₂ O ₄ ·nH ₂ O oxalats
4	blanc nimbe 5-8 µm	CaSO ₄ ·2H ₂ O, guix / CaSO ₄ anhidrita / CaCO ₃ calcita
3	línia dibuix 3-5 µm	FeO(OH) goethita / silicats / SiO ₂ quars / C carbó / CaCO ₃ calcita / CaC ₂ O ₄ ·nH ₂ O oxalats
2	morter	Silicats / CaCO ₃ , calcita
1	capa intervenció	CaCO ₃ , calcita i vaterita / Ca(OH) ₂ portlandita / Mg(OH) ₂ brucita / carboxilats / fosfats / proteïna

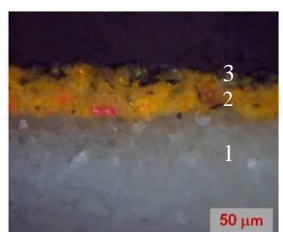
ALTRES POLICROMIES



Marró /bru

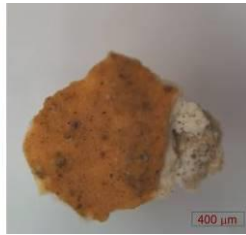
Policromia amb dues capes de tonalitat bruna, semblants al color *posc*, provinent d'un element decoratiu i no d'un rostre.

[Mostra R-13-33]



3	segona ombra 10-12 µm	FeO(OH) goethita / C carbó / silicats / CaCO ₃ calcita / CaC ₂ O ₄ ·nH ₂ O oxalats
2	primera ombra 10-15 µm	FeO(OH) goethita / C carbó / HgS cinabri / silicats / CaCO ₃ calcita / CaC ₂ O ₄ ·nH ₂ O oxalats
1	capa intervenció	CaCO ₃ , calcita i vaterita / Ca(OH) ₂ portlandita / Mg(OH) ₂ brucita / carboxilats / fosfats / proteïna

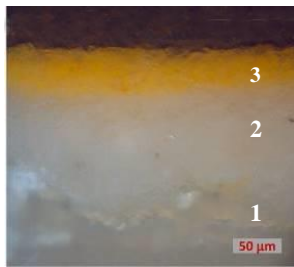
ALTRES POLICROMIES



Ocre groc

Policromia ocre groc sobre morter, provinent de la decoració del vestit d'un querubí.

[Mostra R-98-2a]



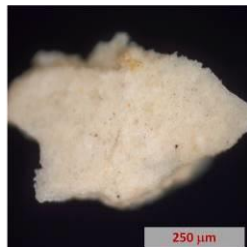
3	ocre groc 40–50 µm
2	morter
1	capa intervenció

FeO(OH) goethita / silicats /
CaCO₃ calcita / CaC₂O₄·nH₂O oxalats

Silicats / CaCO₃ calcita

CaCO₃, calcita i vaterita / Ca(OH)₂ portlandita / Mg(OH)₂ brucita /
carboxilats / fosfats /proteïna

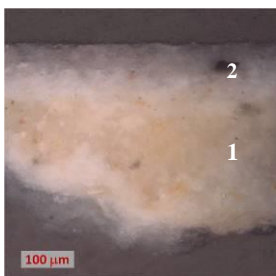
ALTRES POLICROMIES



Blanc

Policromia blanca de la representació del nimbe de la Mare de Déu.

[Mostra R-13-32-1]



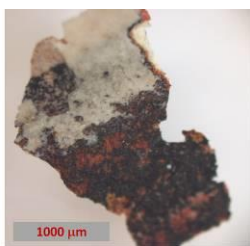
2	blanc nimbe 65-75 µm
1	capa intervenció

CaSO₄·2H₂O guix / CaSO₄ anhidrita / compostos d'Sr
CaCO₃ calcita / CaC₂O₄·nH₂O oxalats

Silicats / CaCO₃ calcita

CaCO₃ calcita i vaterita / Ca(OH)₂ portlandita / Mg(OH)₂ brucita /
carboxilats / fosfats / proteïna

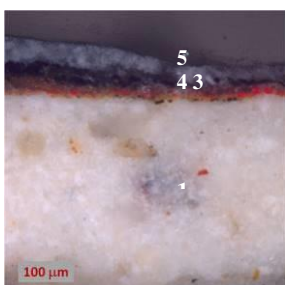
ALTRES POLICROMIES



Blanc

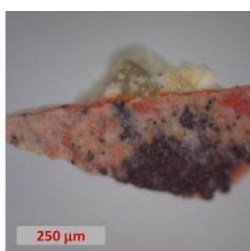
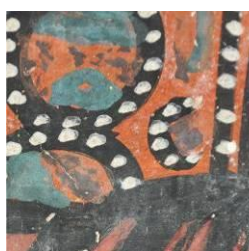
Policromia blanca de la representació del nimbe de la Mare de Déu.

[Mostra R-13-32-2]



5	blanc nimbe 25-50 µm	CaSO ₄ ·2H ₂ O guix / CaSO ₄ anhidrita / compostos d'Sr / CaCO ₃ calcita / CaC ₂ O ₄ ·nH ₂ O oxalats
4	negre perfil 10-25 µm	C carbó / CaCO ₃ calcita / CaC ₂ O ₄ ·nH ₂ O oxalats
3	vermell fons 10-14 µm	Pb ₃ O ₄ mini / HgS cinabri / CaCO ₃ calcita / CaC ₂ O ₄ ·nH ₂ O oxalats
2	línia dibuix 5-7 µm	FeO(OH) goethita / silicats / SiO ₂ quars / C carbó / CaCO ₃ calcita / CaC ₂ O ₄ ·nH ₂ O oxalats
1	morter	Silicats / CaCO ₃ calcita

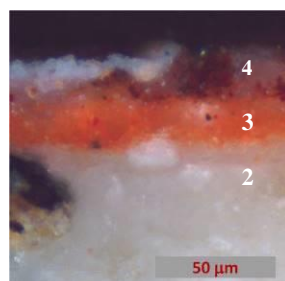
POLICROMIA VERMELLA



Vermell

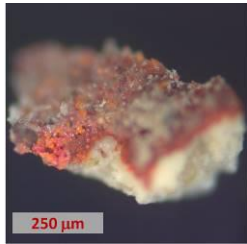
Policromia vermella de la decoració d'un llibre, amb alteracions cromàtiques (blanques i fosques) a la capa superficial.

[Mostra V-13-28]



4	vermell clar 10-12 µm	Pb ₃ O ₄ mini / PbOHCl Laurionita / CaCO ₃ calcita / CaC ₂ O ₄ ·nH ₂ O oxalats
3	vermell mig 12-20 µm	Fe ₂ O ₃ hematites / SiO ₂ quars / silicats / CaCO ₃ calcita / CaC ₂ O ₄ ·nH ₂ O, oxalats
2	morter	Silicats / CaCO ₃ calcita
1	capa intervenció	CaCO ₃ calcita i vaterita / Ca(OH) ₂ portlandita / Mg(OH) ₂ brucita / carboxilats / fosfats / proteïna

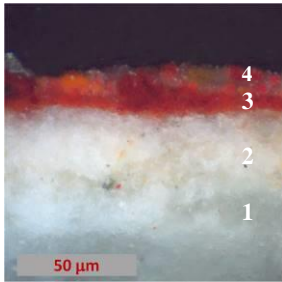
POLICROMIA VERMELLA



Vermell

Policromia vermella d'unes vestidures, amb alteracions cromàtiques (blanques i fosques) a la capa superficial.

[Mostra V-13-38]



4	vermell clar 7-10 µm
3	vermell fosc 8-12 µm
2	morter
1	capa intervenció

Pb₃O₄ mini / HgS cinabri / compostos secundaris Pb

CaCO₃ calcita / CaC₂O₄·nH₂O oxalats

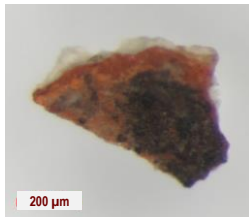
Fe₂O₃ hematites / Fe₃O₄ magnetita / SiO₂ quars /

CaCO₃, calcita / CaC₂O₄·nH₂O oxalats

Silicats / CaCO₃ calcita

CaCO₃, calcita i vaterita / Ca(OH)₂ portlandita / Mg(OH)₂ brucita / carboxilats / fosfats / proteïna

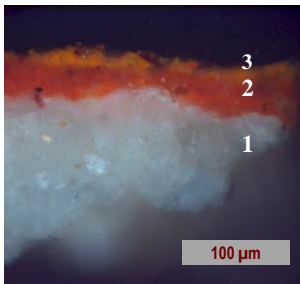
POLICROMIA VERMELLA



Vermell

Policromia vermella de la decoració d'unes vestidures, amb alteracions cromàtiques a la capa superficial.

[Mostra V-13-26]



3	vermell clar 6-10 µm
2	vermell mig 10-15 µm
1	capa intervenció

Pb₃O₄ mini / PbO₂ òxid de plom / PbSO₄ sulfat de plom / PbSO₃ sulfid de plom / CaSO₄·2H₂O guix / Fe₂O₃ hematites / SiO₂ quars

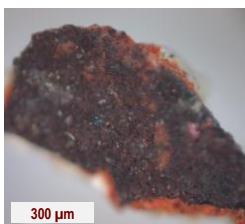
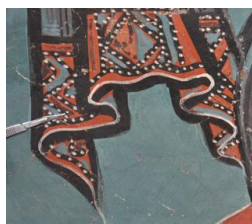
CaCO₃, calcita / CaC₂O₄·nH₂O oxalats

Fe₂O₃ hematites / SiO₂ quars / silicats /

CaCO₃, calcita / CaC₂O₄·nH₂O oxalats

CaCO₃, calcita i vaterita / Ca(OH)₂ portlandita / Mg(OH)₂ brucita / carboxilats / fosfats / proteïna

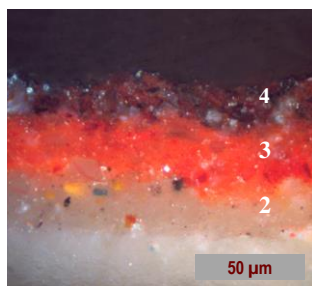
POLICROMIA VERMELLA



Vermell

Policromia d'un perfil de decoració del vestit del Crist en Majestat amb alteracions cromàtiques (fosques).

[Mostra V-13-16]



4	vermell clar 20-40 µm
3	vermell mig 30-40 µm
2	Morter anivellament
1	capa intervenció

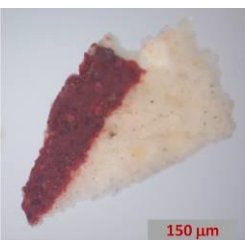
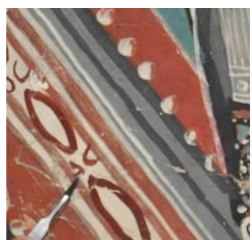
PbO₂ òxid de plom / PbS galena / CaSO₄·2H₂O guix / Fe₂O₃ hematites / Hg / SiO₂ Quars / CaCO₃, calcita, vaterita / CaC₂O₄·nH₂O oxalats

Fe₂O₃ hematites / SiO₂ quars / silicats / CaCO₃ calcita / CaC₂O₄·nH₂O oxalats

Silicats / CaCO₃, calcita / Ca(OH)₂ portlandita / Mg(OH)₂ brucita

CaCO₃, calcita i vaterita / Ca(OH)₂ portlandita / Mg(OH)₂ brucita / carboxilats / fosfats / proteïna

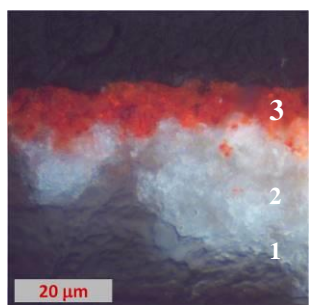
POLICROMIA VERMELLA



Vermell

Policromia de la sanefa decorativa sobre blanc de la màndorla.

[Mostra V-13-14]



3	vermell fosc 10-18 µm
2	blanc 30-50 µm
1	capa intervenció

Fe₂O₃ hematites / Fe₃O₄ Magnetita / FeO(OH) goethita / SiO₂ quars
CaSO₄·2H₂O guix / CaSO₄ anhidrita / CaCO₃, calcita / CaC₂O₄·nH₂O oxalats

CaCO₃, calcita / CaSO₄·2H₂O guix / compostos d'Sr / SiO₂ quars / CaC₂O₄·nH₂O oxalats

CaCO₃, calcita i vaterita / Ca(OH)₂ portlandita / Mg(OH)₂ brucita / carboxilats / fosfats / proteïna

A totes les capes, a banda dels compostos que formen part de cada pigment (Taula 3.6) i/o de les seves alteracions, hi troben calcita, CaCO_3 , com és propi de les pintures sobre morters de calç. També hi determinem la presència d'oxalats, $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, que no són compostos originals de les pintures, sinó formats a causa del pas del temps i de les vicissituds de l'obra tal com descrivim més endavant (vegeu [Apartat 3.4](#)) i vinculats, sobretot, a l'oxidació de matèria orgànica.

Taula 3.6. Pigments identificats en les mostres analitzades de les pintures murals de l'absis central de Sant Climent de Taüll

Pigment	Composició química	Tècniques d'anàlisi		
		SEM-EDS	μFTIR	XRD
Blanc	$\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{CaCO}_3^{(*)}$ $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} / \text{CaSO}_4$ >> SrSO_4	Ca, S >> Sr	CaCO_3 : 1795, 1416, 873, 848, 713 cm^{-1} $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: 3546, 3490, 3408, 3246, 1684, 1621, 1138, 1113, 1005 i 673 cm^{-1}	Calcita Guix / Anhidrita Celestina
Ocre groc 1	$\text{FeO}(\text{OH})$ aluminosilicats	Fe, Si, Al >Mg, K,	3696, 3620, 1164, 1110, 1035, 1008, 913, 798, 780, 692 cm^{-1}	Goethita Moscovita-il·lita Quars
Ocre groc 2	$\text{FeO}(\text{OH})$ >>aluminosilicats	Fe >>Si, Al	900 i 798 cm^{-1}	Goethita
Hematites	Fe_2O_3	Fe	-	Hematites Magnetita, goethita Quars
Ocre vermell	Fe_2O_3 aluminosilicats	Fe, Si, Al	3698, 3622, 3410, 1165, 1087, 1038, 913, 797, 781, 695 cm^{-1}	Hematites Caolinita Quars
Cinabri	HgS	Hg, S	-	Cinabri
Mini	Pb_3O_4	Pb	-	Mini
Negre carbó	C	C >>Na, K Mg, P, S	-	Microestructures de grafit

(*) En la composició del blanc hi fem constar $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{CaCO}_3$ perquè el guix i l'anhidrita, com descriurem, s'han aplicat barrejats amb hidròxid de calci que en reaccionar amb el CO_2 ha format CaCO_3 , com és característic del pigment anomenat blanc de sant Joan.

3.3 ELS TRES TONS A LES PINTURES DE SANT CLIMENT DE TAÜLL. TÈCNICA, MATERIALS I COINCIDÈNCIA AMB ELS TRACTATS

Presentem en aquest apartat l'estudi dels tres tons de la policromia de les carnacions, també de la policromia dels cabells i de la policromia de la línia de dibuix, d'acord amb les anàlisis químiques realitzades i la lectura dels tractats. Fem una descripció de la localització, detallem quina és la composició química en cada cas i comparem els resultats amb les receptes dels textos. També fem referència als tres tons vermells presents en les policromies d'altres elements pictòrics, com ara les vestidures.

3.3.1 Policromia de les carnacions

La manera sistemàtica de policromar els rostres segons els textos medievals, com resumim a la Taula 3.4, s'inicia amb l'aplicació d'un to mitjà de carnació M, seguit de l'aplicació de tons foscos, R i P, i finalment de tons clars L.

En totes les capes de policromia de les carnacions, a banda dels pigments, identifiquem carbonat de calci, CaCO_3 , el que suggereix que poden haver experimentat els efectes de la carbonatació de l'hidròxid de calci Ca(OH)_2 del morter de calç o de calç afegida.

To mitjà de carnació (M)

Descripció. Aquesta tonalitat, de color ocre groc clar, es troba a la base de tots els rostres i dels altres elements iconogràfics que requereixen policromia de carnació. En les diferents seccions transversals, s'observa la capa de to mitjà M aplicada directament sobre el morter de calç o sobre la línia de dibuix i presenta un gruix força variable -de 10 a 50 μm - segons el punt de presa de mostres. Les capes M són més primes en les zones perifèriques del rostre, properes a les línies de dibuix, probablement coincidint amb el final de les pinzellades. En el text *Hermeneia* l'aplicació de menys gruix en el marge dels rostres és una recomanació explícita³⁸.

Composició. El color del to mitjà M de les carnacions es deu, en bona part, a la presència d'òxid/hidròxid de ferro III, goethita, FeO(OH) , combinat amb unes poques partícules vermelles que contenen Fe i que relacionem amb òxid de ferro III, hematites Fe_2O_3 (identificades per SEM-EDS). La presència conjunta de la goethita amb fil·losilicats, tipus moscovita-il·lita, i també de quars SiO_2 , ens indica la utilització d'un pigment ocre groc³⁹. (Figura 3.4).

³⁸ A *Hermeneia* es recomana: "first paint in the flesh on the whole of it with the medium flesh color of which we have written, making it thin at the edges"[Hetherington, 1974, p.8],[14].

³⁹ Mayer utilitza un genèric ocre per a referir-se als pigments terra, és a dir als pigments amb silicats i diferents òxids de ferro. Tot i que en el llenguatge comú el terme ocre sovint és considerat sinònim de groc, Mayer anomena ocres grocs als pigments amb goethita i els distingeix dels ocres vermells, que contenen hematites. Aquesta mateixa terminologia s'empra en les diferents traduccions dels tractats medievals [43].

En aquestes capes M també hi identifiquem guix $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, que indica que el to mitjà de carnació M s'ha obtingut afegint blanc a l'ocre groc, perquè el pigment blanc a les pintures de Sant Climent, com detallem a la Taula 3.6, en conté. La saturació del color que s'observa a la policromia de les carnacions difereix de la dels ocres grocs presents en altres zones de la pintura de l'absis. L'addició del blanc explica el canvi en la saturació del color i també la proporció més gran de Ca a la policromia de carnació que es pot veure a través dels mapes SEM-EDS, comparats amb els de la policromia de decoració d'una vestidura amb ocre groc (Figura 3.5). Una altra evidència d'aquesta barreja ens la proporcionen els espectres d'infraroig on s'observa variabilitat en les proporcions entre guix i ocre groc (Figura 3.6a).

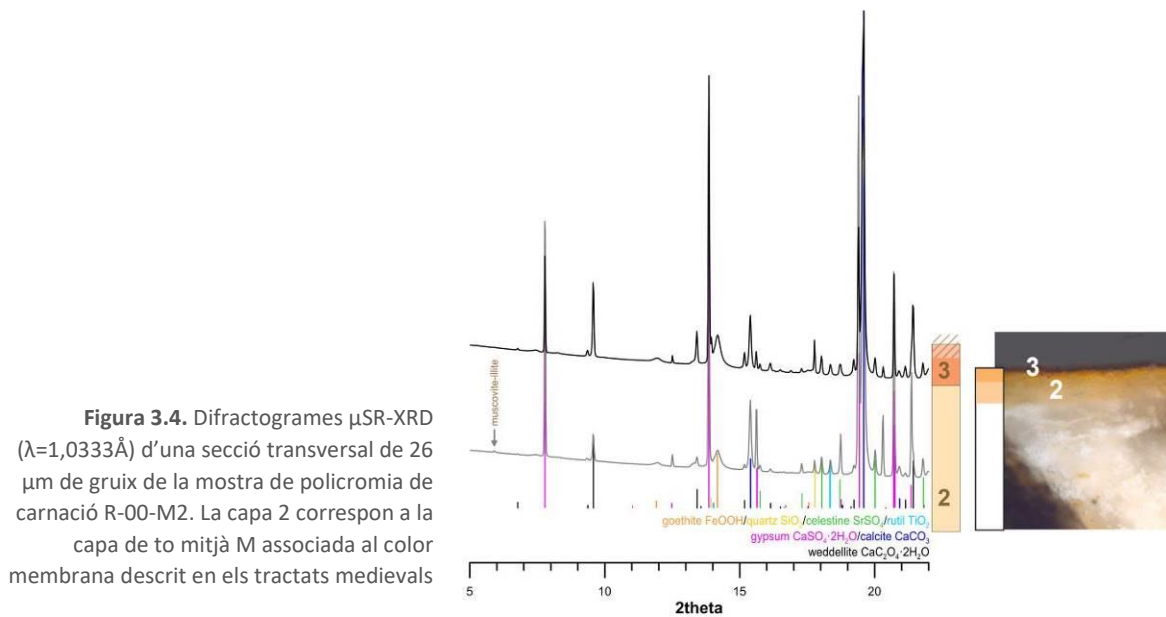


Figura 3.4. Diffractogrames $\mu\text{SR-XRD}$ ($\lambda=1,0333\text{\AA}$) d'una secció transversal de 26 μm de guix de la mostra de policromia de carnació R-00-M2. La capa 2 correspon a la capa de to mitjà M associada al color membrana descrit en els tractats medievals

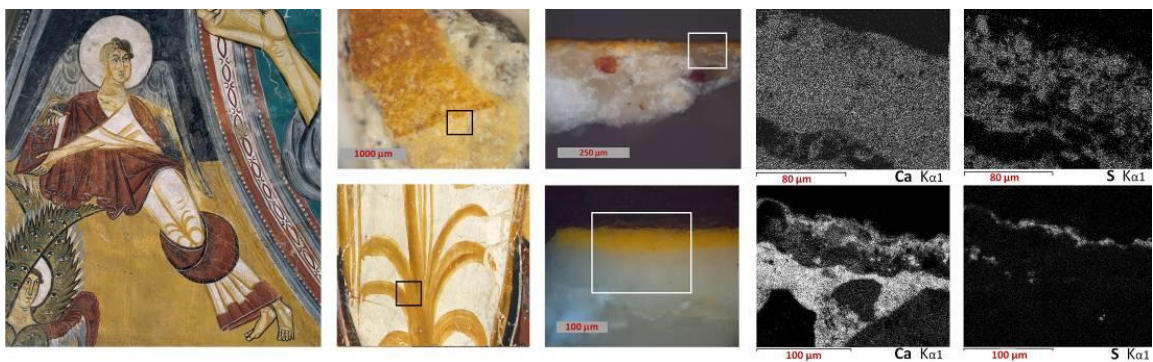


Figura 3.5. Imatges comparades de dues mostres que contenen el pigment ocre groc (goethita, $\text{FeO}(\text{OH})$ + silicats). A dalt, la mostra de policromia de carnació R-00-M2 i a baix, la mostra de policromia ocre groc R-98-2a. En els mapes elementals SEM-EDS d'àrees seleccionades de les corresponents seccions transversals es fa evident una major presència de l'element Ca i també de l'element S en la policromia de carnació, originat per la barreja de l'ocre groc amb el pigment blanc, que conté sulfats de calci $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{CaSO}_4$. La presència de S a la capa superficial de la mostra R-98-2a es relaciona amb guix de dipòsits ambientals.

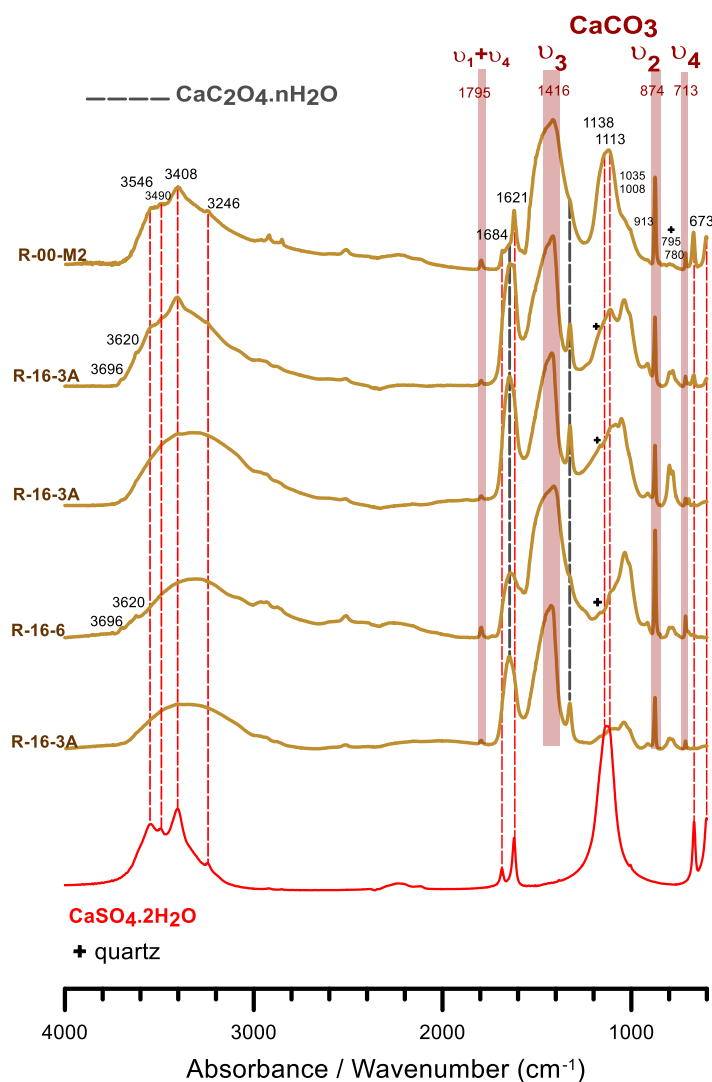


Figura 3.6a. Espectres μ FTIR de diferents capes de policromia del to mitjà M de carnació (*membrana*), on s'observa la variabilitat de proporció entre el guix $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i l'ocre groc (goethita $\text{FeO}(\text{OH})$ + fil·losilicats).

La presència de carbonat de calci CaCO_3 a les capes es fa evident per les bandes associades a les vibracions característiques ν_1 , ν_2 , ν_3 i ν_4 del CO_3^{2-} (1795, 1416, 874 i 713 cm^{-1}). En els espectres també s'observa la presència de bandes característiques d'oxalat de calci $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (1642, 1322 i 779 cm^{-1}) (apartat 3.4).

Les bandes característiques associades a l'ocre groc són les que corresponen a la goethita i als fil·losilicats. En aquest cas, les bandes de la vibració de deformació Fe-O-H de la goethita $\text{FeO}(\text{OH})$ (a 890-905 i 798 cm^{-1}) [44] se solapen amb les del quars SiO_2 (a 798, 780 cm^{-1}) que conté el propi pigment ocre. Igualment, les vibracions del carbonat de calci emmascaren les vibracions de deformació Metall-O-H a 600-950 cm^{-1} [45]. Podem veure, tanmateix, la banda a 3620 cm^{-1} que presenten les micacees il·lita o moscovita identificades per difracció de RX en aquestes capes, i també una banda de poca intensitat a 3696 cm^{-1} que conjuntament amb la banda a 3620 cm^{-1} forma un doblet característic de la caolinita associat a vibracions de tensió OH. La banda propera 915 cm^{-1} pot ser associada a (Al-Al-OH) dels fil·losilicats.

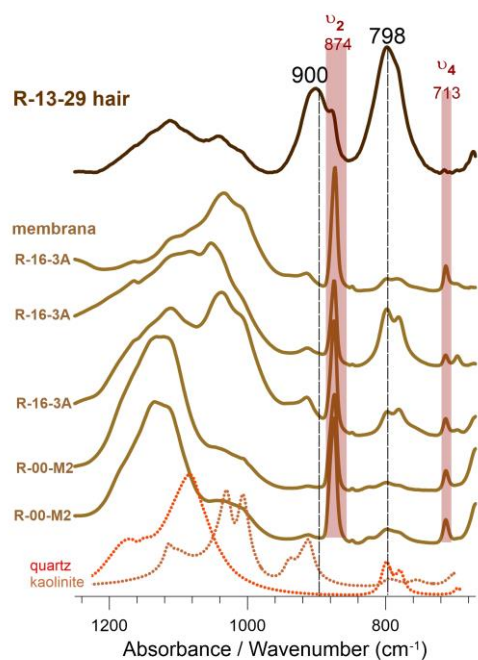


Figura 3.6b. Espectres μ FTIR de diferents capes de policromia del to mitjà M de carnació comparats amb un espectre de policromia dels cabells R-13-29, en l'interval $670\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$. Amb l'equip μ FTIR utilitzat hem pogut focalitzar l'anàlisi a $50\times 50\text{ }\mu\text{m}$ després de dispersar la mostra amb cel·la de diamant.

En l'espectre de policromia dels cabells, s'observen les bandes característiques de la goethita FeO(OH) (900 i 798 cm^{-1}). La seva identificació ha estat facilitada per la mida de partícula més gran (fins a $50\text{ }\mu\text{m}$) que presenta la goethita en aquesta policromia, així com per una molt baixa proporció d'aluminosilicats/quars en la policromia dels cabells. Els resultats apunten que l'ocre groc utilitzat en la policromia de les carnacions té un origen diferent del dels cabells.

També hem identificat a les capes M, mitjançant l'anàlisi elemental SEM-EDS i μ SR-XRD, un compost molt minoritari. Es tracta de la fase cristal·lina de sulfat d'estronci, SrSO_4 , celestina (Figura 3.4). Algunes partícules petites i esporàdiques que contenen Sr estan presents, anàlogament, en altres capes de les pintures de Sant Climent de Taüll (Figura 3.11). La presència minoritària de compostos d'estronci acompanyant el guix, l'anhidrita o el carbonat de calci és un fet documentat que s'acostuma a relacionar amb els diferents orígens naturals d'on provenen els productes minerals⁴⁰. [46,47]. En béns patrimonials en general, i en la pintura mural en concret, quan s'ha identificat Sr, es constata una total correlació amb l'element Ca i sembla donar-se una proporció Sr/Ca més elevada en els sulfats de calci que en el carbonat de calci [48,49].

Comparació amb les descripcions del color *membrana* en els textos. El to mitjà M de carnació usat pel taller del mestre de Sant Climent de Taüll s'ha obtingut, pel que acabem de descriure, a partir d'una barreja d'ocre groc amb pigment blanc i una petita proporció de partícules de pigment vermell. Si bé és cert que segons quina sigui la font natural d'obtenció del pigment ocre groc aquest pot contenir hematites [50, 51], cal considerar que en els tractats medievals es recomana l'addició de pigments vermells en l'elaboració del color *membrana* per pintar sobre el mur. Així doncs, la barreja analitzada s'aproxima a les descripcions que apareixen en el tractat de Teòfil⁴¹ i en el manual de Dionysius de Fourn⁴², i s'allunyen de la recepta recollida en el manuscrit de

⁴⁰ La variació temporal de la proporció $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ en les aigües marines, conjuntament amb les dades de $\delta^{34}\text{S}$ s'utilitza per datar dipòsits de sulfat de calci formats per sedimentació i evaporació [46].

⁴¹ "The flesh-color pigment for use on a wall should be mixed from ochre, cinnabar, and lime"[8]. El *membrana* en el mur s'elabora a partir d'ocre, cinabri i calç [Segarrés, 2015, p.27] [9].

⁴² "Take drams of white for working on walls and drams of ochre of Thasos and drams of bole and grind them carefully on a marble slab and you will get fine flesh colour" [Hetherington, 1974, p.14] [14].

Montpellier⁴³, on s'especifica que cal afegir verd a la mescla d'ocre groc, blanc i vermell per tal d'obtenir el color *membrana*.

To fosc, rosat (R)

Descripció. Aquesta tonalitat R, vermellosa, es localitza sobretot en els petits cercles ubicats sobre els pòmuls de la cara i al front. Alguns rostres també presenten pinzellades d'aquest color al voltant de l'oval de la cara i a sobre els ulls. Es tracta d'una capa d'entre 15 i 25 µm de gruix, aplicada sobre el to mitjà M de la carnació.

Composició. La capa R conté els mateixos compostos identificats en el to mitjà M de carnació, que acabem de relacionar amb el to/color *membrana*, i a més a més cinabri, HgS, i carbonat de plom, PbCO₃, cerussita (figura 10).

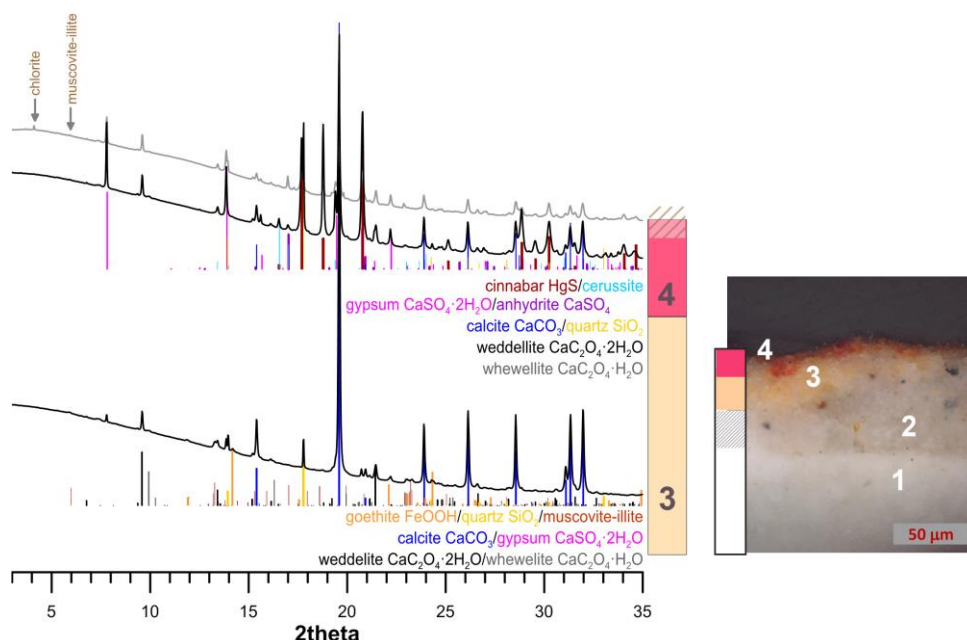


Figura 3.7. Difractogrames µSR-XRD ($\lambda=1,0333\text{\AA}$) d'una secció transversal de 26 µm de gruix de la mostra de policromia de carnació R-13-21 que conté el to fosc rosat R (capa 4), associat al color *rosa* descrit en els tractats medievals. La capa 3 correspon al to mitjà M de carnació associat al color *membrana*.

A causa de la reactivitat del Ca(OH)₂ amb els compostos de plom, la cerussita PbCO₃ pot ser un producte de neoformació a partir del Pb₃O₄. Com veurem (apartat 3.3.4) el mini es troba extensament usat en els vermells d'aquestes pintures, barrejat amb el cinabri. Es coneixen diferents casuístiques en pintura mural on s'ha format PbCO₃ cerussita per l'alteració de l'òxid mixt de plom, Pb₃O₄ [52, 53].

⁴³ Put white and green and a little ochre and *sinopia*. You make carnation [Clarke, 2001, p.144] [10].

Comparació amb les descripcions dels textos. Si tenim en compte la descripció donada per Teòfil per a l'obtenció i aplicació del color *rosa*, s'observa una gran coincidència amb els resultats que hem presentat. Teòfil escriu: “després mescla amb el color *membrana* sol una mica de cinabri i molt poc mini i prepara el color que es diu *rosa*, amb el qual envermelliràs una i altra mandíbula, la boca i el mentó inferior, el coll i les arrugues del front moderadament, el mateix front sobre les temples a una i altra banda, al llarg del nas, a sobre dels narius a una i altra banda, les articulacions i la resta dels membres d'un cos nu”.

To fosc, bru (P)

Descripció. Al voltant del rostre, sota el coll i sota els ulls es localitzen les pinzellades més fosques que representen ombres, pintades amb un to fosc bru P. En les diferents seccions transversals s'observa com les ombres estan aplicades sobre la capa de to mitjà M de carnació, i que conformen capes d'entre 15 i 25 μm de gruix que contenen partícules negres i vermelles barrejades amb l'ocre groc.

Composició. Aquesta capa P conté els compostos identificats en el color *membrana* (goethita $\text{FeO}(\text{OH})$, hematites Fe_2O_3 , silicats, sulfats de calci $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{CaSO}_4$ i carbonat de calci, CaCO_3) barrejats amb el pigment negre carbó amb microestructures de grafit i la presència de partícules minoritàries de cinabri, HgS (Figura 3.8).

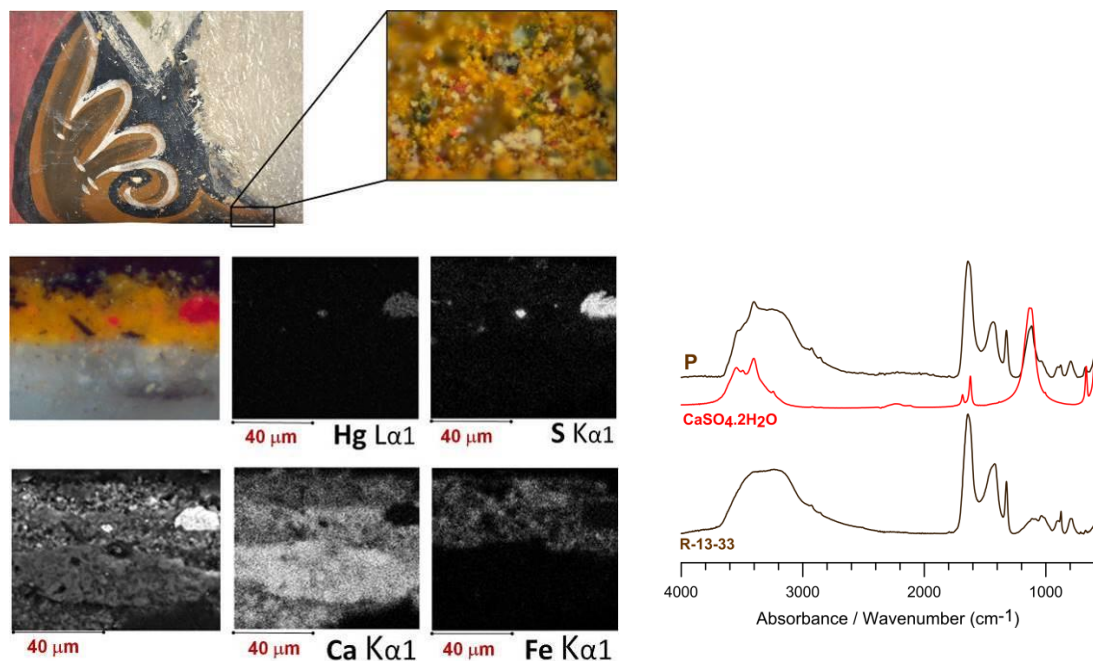


Figura 3.8. Imatge d'un detall d'un element decoratiu corresponent a un to fosc bru, similar al to/color *posc* P de les carnacions. Imatge de microscòpia òptica de la superfície i d'una secció transversal de la mostra R-13-33. Imatge SEM d'electrons retrodispersats i mapes EDS dels elements Hg, S, Ca i Fe. Es comparen els espectres d'infraroig d'aquesta mostra i el de la mostra R-16-5 (to fosc bru P) *posc* de les carnacions, on s'hi detecta una major proporció de guix, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

El pigment negre. Les partícules negres de les mostres analitzades (Figura 3.9) són allargades i presenten una morfologia característica de l'anomenat negre de vinya. La seva composició elemental és essencialment C amb els elements minoritaris Na, K, Mg i P. En els negres d'origen vegetal, obtinguts per la combustió de fustes, com ara de redoltes de cep⁴⁴, s'hi poden trobar puntualment carbonats de Na i K. Aquests carbonats provenen de la transformació, durant la combustió, de diverses sals orgàniques sòdiques i potàssiques presents a les mateixes fustes, com passa a les cendres [54].

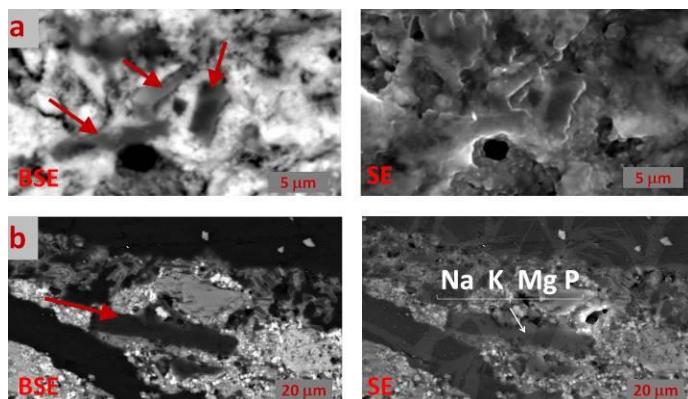


Figura 3.9. Imatges SEM d'electrons retrodispersats, BSE, i secundaris, SE, de la policromia d'una línia negra (a: mostra R-16-6) i de policromia dels cabells (b: mostra R-13-29). Les partícules del pigment negre són allargades -de morfologia característica del pigment negre C anomenat negre de vinya- amb una composició d'elements minoritaris: Na, K, Mg, P, Ca determinada per EDS:

Aquests tipus de negres, obtinguts per combustió, acostumen a mantenir la morfologia del material de partida, i per això són substàncies amorfes. Presenten una proporció important d'àtoms de C sense organització, amb alguns grups de C turbostràctic, és a dir, de C amb estructura de grafit degenerada, que reté la mateixa disposició en capes d'anells hexagonals formats per àtoms de C, característica del grafit, però que no conserva la periodicitat en l'apilament d'aquestes capes [54]. En el nostre cas, en el pigment negre carbó hi hem identificat algunes microestructures de grafit en l'anàlisi μ SR-XRD .

Comparació amb les descripcions del color *posc* en els textos *A De Diversis Artibus* s'hi descriu la manera de perfilar les zones d'ombres amb el color anomenat *posc*: “quan hagi mesclat el color carn i amb aquest hagi omplert les cares i els cossos nus, barreja-hi *prasinus* i ocre roig, que s'obté de la combustió de l'ocre⁴⁵, i una mica de cinabri, i prepara el *posc*; amb aquest perfilaràs les celles, els ulls, el nas i la boca, la barbata, els foradets del nas, les temples, les arrugues del front i del coll, el contorn de la cara, les barbes dels joves, els dits de les mans i dels peus i totes les parts que es distingeixen en un cos nu”. En comparar la recepta de Teòfil amb la

⁴⁴ Les receptes medievals que hem pogut consultar fan referència majoritàriament al negre de vinya, amb l'excepció de les descripcions de procediments per obtenir els negres usats en les tintes. Ens crida l'atenció un aspecte, en particular, de la preparació del negre de vinya. Es tracta del rentat, un cop calcinada la fusta, primer amb vinagre i després amb aigua. Fet que, probablement, respongui a la intenció d'eliminar la presència de cendres residuals, com els carbonats de Na i K. Per exemple, a *Liber diversarum arcium* es descriu el procediment per a la obtenció del pigment negre d'aquesta manera: “Black is made from the ground charcoal of vine or willow, once calcined with a cucurbit. In this way are burned the above said on the fire and saturated with vinegar, and then with water. If you want to temper black, it is tempered with gum water, and a little brazil is put in.” [Clarke, 2011, p. 105] [10].

⁴⁵ En els tractats antics s'esmenten dos procediments per a la obtenció alquímica de vermell de ferro. Un és la calcinació de diferents pigments terres, procés en el qual la temperatura provoca la deshidratació de la goethita transformant-la en hematites. L'altre es basa en escalfar vidriol [50].

barreja de pigments que hem identificat, ens interroguem sobre quina deu ser la composició del *prasinius*, i si pot ser que contingui pigment negre.

En el mateix text de *De Diversis Artibus* i, també, en el *Liber diversarum arcium* hi figuren les definicions del color *prasinius*, on s'escriu: “és com una preparació que té aspecte de color verd barrejat amb negre, la natura del qual és tal que no es tritura sobre una pedra sinó que es dissol ficat en aigua i es cola amb cura amb un drap; l'ús d'aquest pigment en lloc del verd en un mur es considera prou útil” [9]. Val a dir, que entre els historiadors i traductors del tractat de Teòfil no hi ha massa consens respecte a la naturalesa d'aquest color⁴⁶: han fet supòsits des de considerar-lo un colorant orgànic fins a assimilar-lo a una terra verda. No obstant això, el cromatisme⁴⁷ descrit és força proper al color obtingut en barrejar el negre de carbó amb l'ocre groc.

La tonalitat i el poder de tinció del negre carbó depèn de les dimensions de les seves partícules i dels aglomerats que aquestes formen [55]. Si bé la tonalitat és marró-vermella quan les partícules del negre són petites, en augmentar la seva grandària, s'observa com la tonalitat esdevé més blavosa. De fet, com esmenta Thompson [56 p. 85], el negre carbó de vinya, qualificat de *nigrum optimum* en els textos medievals, també podia anomenar-se blau-negre per la tonalitat que proporcionava en ser mesclat amb blanc⁴⁸. És per això que en les barreges de negre carbó amb goethita s'obtenen tonalitats verdoses. Al *Mappae Clavicula* s'hi descriu un altre verd (*Gladus*) per la barreja de negre amb groc, en aquest cas orpiment (Taula 3.1).

Si fem la hipòtesi que el color *prasinius* és una barreja d'ocre groc i negre, el resultat final del color bru per pintar les ombres dels rostres de sant Climent s'obtindria a partir del color *membrana* (ocre groc + blanc) al qual s'hi afegiria *prasinius* (ocre groc + negre) i, finalment, ocre vermell i una mica de cinabri. Aquesta barreja està en consonància amb la recepta per l'elaboració del *posc* descrita per Teòfil, però només si la composició del *prasinius* és la que hem proposat. Els usos i tonalitat del *posc* són molt propers a les del color *panselinos* descrit a Hermeneia⁴⁹.

To clar, blanc (L)

Descripció. Les fines pinzellades blanques (10-30 µm) per donar tocs de llum corresponen als estrats més superficials. Es troben sempre per damunt de les capes de carnació M i, alguna vegada, per damunt de les línies negres que perfilen els dibuixos (mostra R-16-6), la qual cosa indica que

⁴⁶ D'això se'n fa ressò Segarrés: “Thompson (1936) considera que aquest pigment és una terra verda i Dodwell (1961) ho tradueix com a tal. Tanmateix, Hawthorne and Smith (1979) expliquen que la fàcil desintegració del material en aigua seria una característica d'una substància soluble o cristal·lina, no d'una terrosa, i que aquest pigment estaria relacionat amb el *prasitis* de Teofrast o el que Plini anomena *prasius* (NH 37,113) que es tracta de la calcedònia verda, una varietat de quars. Howard (2003), d'altra banda, suggereix que més aviat es deu tractar d'un pigment verd orgànic” [Segarrés, 2016, p.297] [9].

⁴⁷ *Prasinus* prové del grec πράσινος, -ου que significa “verd porro” [Segarrés, 2015, p. 296] [9].

⁴⁸ La barreja del pigment negre amb el blanc CaCO₃ rep el nom de *veneda* i, en els tractats es recomana utilitzar aquest barreja a la capa de base dels colors blaus, quan es pinta sobre el mur. Marta Segarrés proposa que probablement, aquest mot deriva de l'adjectiu *uenetus*, -a, -um “blau” que en llatí clàssic designava la facció blava dels jocs del circ. En la pintura dels rostres, les receptes parlen d'utilitzar-lo pels ulls: “Després mescla negre amb una mica de blanc, aquest color s'anomena *ueneda*, i amb aquest omple les pupil·les dels ulls” [Segarrés, 2015, p.305] [9]

⁴⁹ [Hetherington, 1974, p.8] [14].

s'aplicaven just al final del procés pictòric, tal com recomanen els tractats medievals i tal com s'ha identificat en moltes d'altres pintures murals romàniques [57].

Composició. A les capes L s'hi ha identificat el carbonat de calci CaCO_3 característic de la tècnica pictòrica, i a més a més guix $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i anhidrita. CaSO_4 . També petites i discretes partícules que contenen Sr (Figura 3.10), com ja hem esmentat en altres tons de policromia de Sant Ciment.

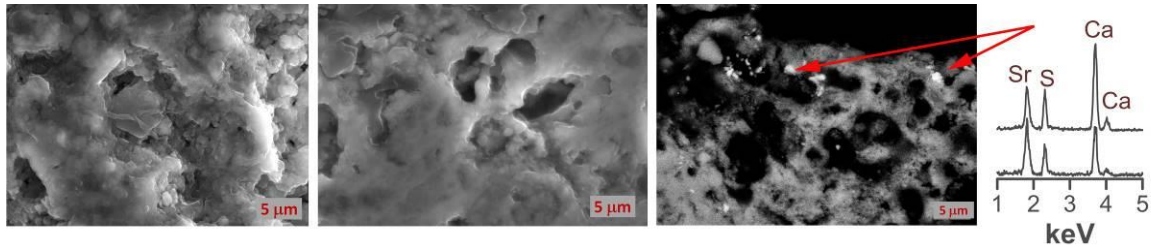


Figura 3.10. Imatges SEM de capes de policromia blanca, on s'observa la morfologia de les partícules que les formen. En els estrats blancs, s'hi identifica la presència d'unes poques partícules discretes que contenen estronci Sr, com s'observa en l'espectre EDS.

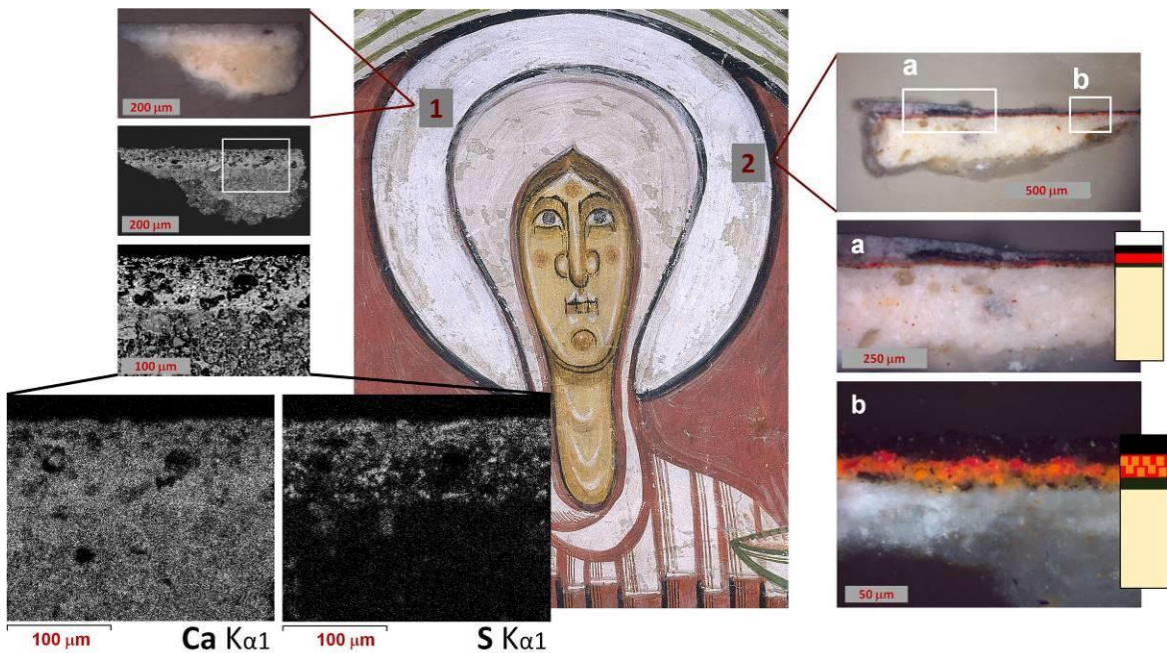


Figura 3.11. Imatges de microscòpia òptica i microscòpia electrònica de dues seccions estratigràfiques de la policromia blanca del nimbe de la Mare de Déu (1: mostra R-13-32-1; 2: mostra R-13-32-2)

En els mapes SEM-EDS de la mostra 1 es pot veure la distribució dels elements. L'element S es concentra en l'estrat superficial corresponent a la policromia blanca del nimbe, de 60-70 µm de gruix, i es relaciona amb el $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ / CaSO_4 . L'element Ca es relaciona tant amb els sulfats $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ / CaSO_4 com amb el CaCO_3 .

A la mostra 2 del perfilat negre del nimbe, la seqüència d'estrats observada indica l'ordre de realització de la pintura: sobre la capa de morter hi ha la línia de dibuix (ocre groc + negre), seguida de la policromia vermella del fons -que conté Hg, Pb i S-, després el negre del perfil i, finalment, la policromia blanca. El perfilat negre, en general, els pintors l'aplicaven a les fases finals del procediment pictòric. Un col·lectiu de pintors vinculat a un taller, devia actuar amb simultaneïtat a l'hora de pintar i acabar l'obra i, per això, els blancs de vegades estan per sota els negres i altres cops, per sobre, com per exemple en aquest cas o també a la mostra del to/color *lumen* R-16-6.

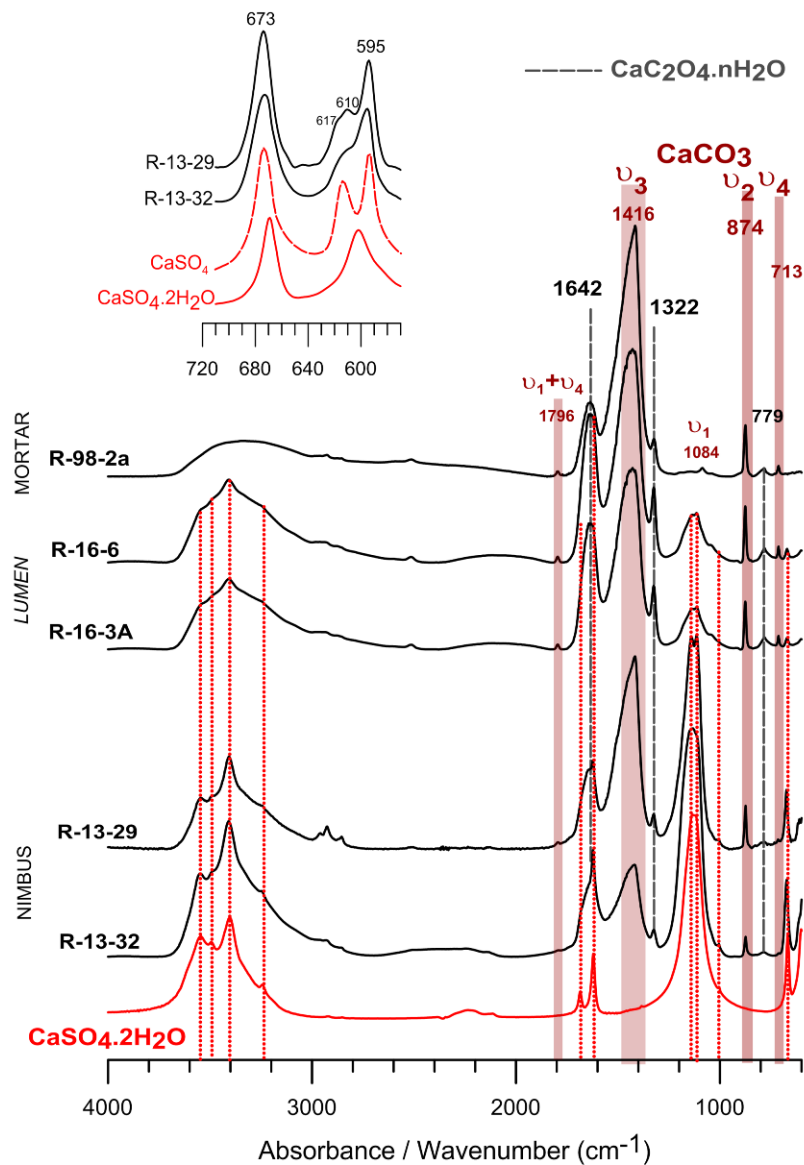


Figura 3.12. Espectres μ FTIR de diferents capes de color blanc.

A tots els espectres, de capes de morter, de capes L de pinzellades de llum (*Lumen*) i del blanc dels nimbes hi observem bandes a 1795, 1416, 874 i 713 cm^{-1} que corresponen a les vibracions dels carbonats característiques de la calcita, CaCO_3 .

A més a més, en el blanc dels nimbes i a les capes *Lumen* hi apareixen bandes relacionades amb els sulfats de calci: 3546, 3490, 3408, 3246 cm^{-1} ($\nu_{\text{H}_2\text{O}}$ tensió); 1684, 1621 cm^{-1} ($\nu_{\text{H}_2\text{O}}$ deformació); 1138-1113 cm^{-1} ($\nu_3 \text{SO}_4^{2-}$ tensió asimètrica); 1005 cm^{-1} ($\nu_1 \text{SO}_4^{2-}$ tensió simètrica) i 673 cm^{-1} ($\nu_4 \text{SO}_4^{2-}$ deformació). Aquestes bandes indiquen tant la presència de guix $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ com d'anhidrita CaSO_4 . Les freqüències de la vibració $\nu_4 \text{SO}_4^{2-}$ característiques del guix són 668 i 602 cm^{-1} . En canvi, en les mostres de Sant Climent s'observa un desplaçament d'aquesta vibració fins a 673 cm^{-1} i un desdoblament en la banda centrada a 602 cm^{-1} . Tots dos efectes són conseqüència de la presència d'anhidrita CaSO_4 en el color blanc.

A partir de la intensitat de les bandes d'infraroig associades a cada compost, veiem que la proporció relativa de guix/anhidrita respecte el carbonat de calci varia segons quina sigui la procedència de les mostres, indicant més presència de guix/anhidrita en el blanc dels nimbes.

Comparació amb el blanc dels nimbes. Aquesta composició química també la trobem en els blancs de la representació dels nimbes, encara que en aquest cas, aplicats de manera diferent als tons clars L (Figura 3.11). Els blancs dels nimbes formen capes més gruixudes i aquests blancs no sempre es pintaven al final del procés pictòric: a la mostra R-13-29 (Figura 3.13) per exemple, podem observar l'estrat blanc del nimbe per sota l'estrat de policromia dels cabells dels sants. Els dos blancs difereixen també en la proporció de guix respecte al carbonat de calci. Els blancs dels nimbes contenen més guix. En algunes capes L, la presència de guix és molt residual, com s'interpreta a través dels espectres d'infraroig (Figura 3.12).

Aquesta variabilitat en la proporció ens indica una molt probable barreja del guix $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ amb la calç $\text{Ca}(\text{OH})_2$ per obtenir el color blanc. La carbonatació de l'hidròxid de calci $\text{Ca}(\text{OH})_2$ és el que hauria garantit l'adherència de les pinzellades finals de to clar L sobre els estrats de policromia subjacents.

Comparació amb les descripcions del color *lumen* en els textos En aquestes pintures, les pinzellades de to clar L per donar tocs de llum es realitzen amb el color blanc, com hem observat, sense barrejar amb el color *membrana*. Aquesta manera de fer és coherent amb les receptes que apareixen a *Hermeneia* per pintar les carnacions de les icones⁵⁰ i difereix de les instruccions recollides en el tractat *Schedula Diversarium Artium* de Teòfil, que recomana fer els tocs de llum amb colors obtinguts d'anar aclarint el to mitjà de carnació amb el pigment blanc.

El pigment blanc en els textos. En general, el pigment blanc característic de la pintura mural sobre morters de calç respon a la composició química de carbonat de calci, CaCO_3 [58] tot i que en pintura romana també està documentat l'ús de dolomita $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ [59]. Segons els textos medievals, l'origen del carbonat de calci pot ser divers. Teòfil distingeix entre *cretum* i *calcem*, referint-se respectivament al carbonat CaCO_3 o a l'hidròxid $\text{Ca}(\text{OH})_2$ que carbonata i acaba formant també CaCO_3 . La mateixa distinció la trobem al Manuscrit de Montpel·lier⁵¹. Dyonysius de Fournia és més concret i especifica diferents maneres d'obtenir el pigment blanc CaCO_3 . Pot provenir de forns antics de calç, d'un morter ja vell de pintura mural triturat o bé de la calcinació de la mateixa calç amb què es treballa en el mur. Cennino Cennini descriu tot un procediment per preparar el blanc per pintar al fresc, el resultat del qual es coneix amb el nom *Bianco de San Giovanni* o blanc de sant Joan. Es tracta de triturar la calç, submergir-la durant dies en aigua i deixar-ho tot assecat al sol. El resultat final és una barreja de carbonat de calci, CaCO_3 amb un 30% d'hidròxid de calci, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, aproximadament, que s'ha mantingut sense carbonatar⁵² [58].

⁵⁰ "Later put white on top of the same flesh painting with discretion to make it lighter" [Hetherington, 1974, p8] [14].

⁵¹ "In madido muro accipimus pro albo colore cretam id est calcem" [Clarke, 2011, p 282] [10] 'On "damp walls" we take for white colour chalk or lime' [Clarke, 2011, p 143] [10].

⁵² Aquesta dada ha estat trobada experimentalment per Denninger, 1974 [Howard, 2003, p.166] [58].

En el manuscrit de Montpel·lier se cita l'ús del guix amb funcions de pigment blanc, però per emprar-lo en el mur sec⁵³.

El pigment blanc a les pintures de Sant Climent de Taüll. La presència de guix i anhidrita, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ / CaSO_4 , conjuntament amb calcita CaCO_3 en el blanc pot ser justificada per una intenció d'aconseguir efectes similars als que proporciona la preparació del blanc de sant Joan. Quan la calç $\text{Ca}(\text{OH})_2$ incorpora partícules cristal·lines de carbonat de calci o, en aquest cas, de guix i anhidrita, presenta un blanc més lluminós i amb més poder cobrent que el blanc obtingut només a partir de la carbonatació de l'hidròxid de calci $\text{Ca}(\text{OH})_2$, que acaba formant una capa molt més translúcida⁵⁴ [58]. Els índexs de refracció d'aquests compostos són força similars entre ells⁵⁵, ara bé, la cristal·linitat del guix (i l'anhidrita), la grandària de les partícules i un major efecte d'orientació dels cristalls augmenten la reflectivitat i en definitiva el poder opacificant i la lluminositat. Aquest tipus de blanc, però, no és únic de Sant Climent, un blanc molt semblant -amb guix $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i partícules esporàdiques que contenen l'element Sr- ha estat identificat en altres conjunts de pintura mural romànica de la Vall de Boí⁵⁶ (Alta Ribagorça) [17].

3.3.2 Policromia dels cabells

Descripció. La representació dels cabells és similar en totes les figures. Sobre un color marró força uniforme s'hi dibuixen traços negres ondulats que creen la sensació de volum. Els estrats que contenen la policromia marró dels cabells (5-70 μm) mostren que el color no es deu a un únic pigment sinó a una barreja heterogènia de partícules de dimensions diverses. En una matriu bàsicament de partícules grogues, de mides entre 1 i 50 μm , hi apareixen partícules negres de dimensions compreses també entre 1 i 50 μm i de formes allargades. La barreja del groc i negre proporcionaria una tonalitat verdosa que la presència de petites partícules vermelles vira cap al color marró observat.

Composició. La policromia marró dels cabells conté els òxids de ferro $\text{FeO}(\text{OH})$ goethita i Fe_2O_3 hematites, barrejats amb negre carbó (amb microestructures de grafit). També hi hem determinat carbonat de calci, CaCO_3 i, puntualment, sulfat d'estronci SrSO_4 celestina.

L'ocre groc present a la policromia dels cabells té partícules de goethita de dimensions més grans que l'ocre groc de la policromia de les carnacions. Tenen un origen diferent atès que la composició també varia. La baixa proporció dels elements Si i Al respecte el Fe, conjuntament amb els

⁵³ 'On "damp walls" we take for the white colour chalk or lime, and on "dry walls" gypsum or burned bone, or the which is called chalk' [Clarke, 2011, p.143] [10].

⁵⁴ "The important distinction between the pigment lime white and pure slaked lime (lime putty) is that while the latter is semi translucent and has a high coefficient of shrinkage on drying, lime white is an opaque white pigment" [Howard, 2003, p. 165] [58].

⁵⁵ L'índex de refracció de la calcita és 1,65, el del guix 1,53 i el de l'anhidrita és 1,61. L'índex de refracció de l'hidròxid de calci és 1,574. El poder cobrent depèn de les diferències entre els índexs de refracció de les partícules i el medi, de la mida i de la concentració de partícules, així com del gruix de la capa.

⁵⁶ Concretament s'ha identificat a les pintures de Sant Joan de Boí i a les pintures de Santa Maria de Taüll, tan a les referides al Mestre del Judici Final com a les del Mestre de Santa Maria

resultats de difracció de RX (Figura 3.14) i d'espectroscòpia IR (figura 6b), ens indiquen poca quantitat d'aluminosilicats en l'ocre de la policromia dels cabells.

Comparació amb les descripcions dels textos. La utilització de dos tipus d'ocre groc està en consonància amb el que esmenta Cennino Cennini: “Togli quanto una fava d'ocria scura (chè sono di due ragioni ocric, chiare e scure); e se non hai della scura, toglì della chiara macinata bene”⁵⁷

La composició de la policromia marró de la representació dels cabells, tant de sant Joan com de sant Bartomeu, coincideix amb la recepta del manuscrit de Montpelier⁵⁸ referida a com pintar els cabells dels personatges joves: amb una barreja d'ocre groc, vermell i negre.

En els tractats medievals s'esmenta explícitament un color marró fet amb la barreja només de vermell i negre, anomenat *exudra* al tractat de Teòfil, o *sutra* al manuscrit de Montpelier. Com veiem, aquest color no ha estat emprat en aquestes capes de policromia, ni tampoc hem localitzat cap línia d'aquesta tonalitat per perfilar detalls dels rostres en les pintures de Sant Climent de Taüll (Taula 3.2).

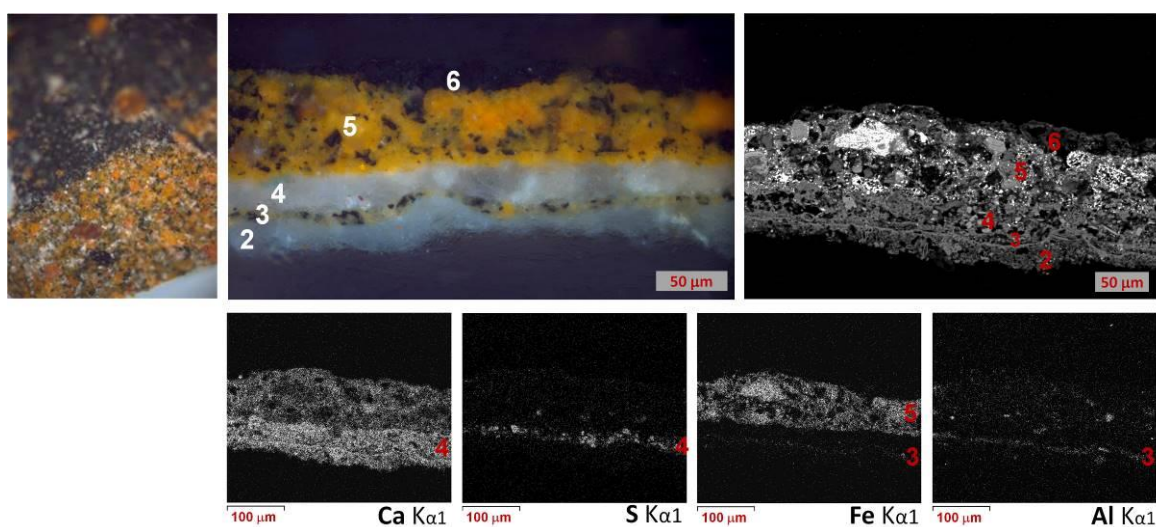


Figura 3.13. Esquerra: Imatge de microscòpia òptica de l'anvers de la mostra R-13-29 on s'observa la presència de partícules vermelles de Fe_2O_3 en la matriu de goethita $\text{FeO}(\text{OH})$ barrejada amb negre.

Dreta: imatges de la secció transversal de la mostra i mapes SEM-EDS on podem veure la correlació entre els elements Fe i Al, aquest darrer associat a la presència d'aluminosilicats en els pigments ocre groc. Hi ha més concentració de l'element Al a la capa 3, que correspon a la línia de dibuix, que en la capa 5 de policromia de representació dels cabells, on predomina l'element Fe.

⁵⁷ [Cennini, 1859 Capítol LXVII] [12] [consulta 15-3-2021] edició en línia novembre 2005. Disponible a <http://www.liberliber.it/biblioteca/licenze/>

⁵⁸ “Ochre, red and black are mixed, and the hair of youths is filled in; and it is defined with black, and lightened with the second [highlight]” [Clarke, 2011, p.124] [10]

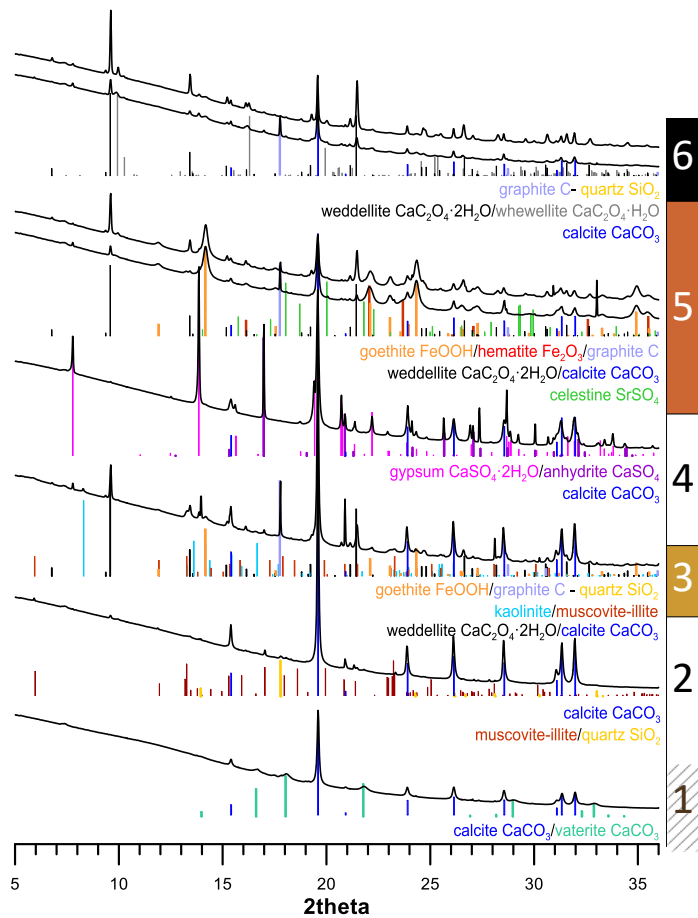


Figura 3.14.

Difractogrames μ SR-XRD ($\lambda=1,0333\text{\AA}$) de la secció transversal de 26 μm de gruix de la mostra R-13-29.

La seqüència de capes observades és: el morter d'intervenció (capa 1), el morter original (capa 2), la línia de dibuix subjacent (capa 3), la policromia blanca del nimbe (capa 4), la policromia dels cabells (capa 5) i una línia negra de perfil (capa 6).

3.3.3 Policromia de les línies de dibuix

Als murs de l'església de Sant Climent, *in situ*, l'arrencament de les pintures ha deixat a la vista les línies de dibuix subjacent que ajuden a situar i detallar tota la composició pictòrica abans d'aplicar el color. Presenten una tonalitat verdosa variable com podem veure a la **Figura 3.15**.

Figura 3.15.

Fotografia de les restes d'unes línies de dibuix realitzat amb pinzell, que han quedat visibles sobre els murs originals, després de l'arrencament de les pintures de Sant Climent de Taüll, © P.Marquès, 2013.

A la dreta hi ha imatges de microscòpia òptica d'una mostra d'aquesta línia de dibuix i de la seva secció transversal. Aquestes línies sobre el mur presenten una tonalitat verdosa variable.



Descripció. En algunes de les mostres analitzades hi apareix una capa molt prima, de 3-10 µm, directament ubicada sobre la capa de morter, que correspon a línies del dibuix subjacent. Aquesta capa està formada bàsicament per una barreja de partícules grogues i negres, aquestes darreres de diferents mides (1-50 µm) i de morfologia allargada.

Composició. A la línia de dibuix hem identificat la presència d'òxid de ferro FeO(OH) goethita, fil·losilicats com moscovita-il·lita, caolinita $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ i quars, SiO_2 , compostos que associem a un pigment ocre groc. També s'hi detecta negre carbó (amb microestructures de grafit) i carbonat de calci, $CaCO_3$ (figures 1.14 i 1.16).

Comparació amb les descripcions dels textos. La revisió dels paràgrafs dels textos medievals que esmenten la manera de dibuixar sobre el mur, posa en evidència dues característiques. La primera és que el procediment era molt similar a l'utilitzat per dibuixar en altres suports⁵⁹. La segona característica és que els tractats recomanen per dibuixar una barreja de negre i ocre groc, amb la intenció d'aconseguir un color verd fosc anomenat *verdaccio*. A *Il libro dell'Arte*, en el capítol LXVII⁶⁰, hi trobem aquesta descripció: “pren una mica de negre (l'equivalent a una lletia) i barreja-la amb ocre groc. Pren l'equivalent a un terç de fava de blanc de Sant Joan, [...] i barreja tots els colors esmentats. Afegeix-los aigua neta per aconseguir un color bastant líquid. Pren llavors un pinzell fi de cerdes suaus, que puguin cabre en un canut de plomes d'oca, i amb aquest pinzell dona expressió al rostre que vulguis pintar, lliscant sobre ell el teu pinzell quasi sec, molt lleugerament mullat en aquest color, que s'anomena *verdaccio* a Florencia i *bazzéo* a Siena”. En el procediment per dibuixar descrit a *Hermeneia*⁶¹ també s'esmenta la combinació d'ocre groc i negre, tot i que en aquest cas, s'indica com utilitzar els dos colors de forma successiva: primer cal plantejar el dibuix amb ocre groc diluït i, quan aquest és ja definitiu, es ressegueix amb negre carbó.

Precisament, la línia del dibuix a la pintura mural de Sant Climent de Taüll conté la barreja de negre carbó i ocre groc en diferents proporcions. A les capes profundes, el dibuix, realitzat amb pinzell, presenta una tonalitat verdosa, a vegades propera al negre i a vegades molt més clara, com podem veure en les restes de pintura que queden in situ (Figura 3.15). La composició d'aquesta línia de dibuix coincideix amb la composició que hem proposat per al *prasinus*.

⁵⁹ Al manuscrit de Montpel·lier, *Liber diversarum artium*, trobem el següent paràgraf: 3.8.1. “The method for drawing on walls, is the same as on wood, that is to say with an iron or steel stylus, or with a brush, and with a compass and with a ruler and with a string, or with a condermenia made from a page that is good” [Clarke, 2011, p. 145] [10].

⁶⁰ “Togli un poco di nero, quanto fusse una lente; mescola colla detta ocria. Togli un poco di bianco sangiovanni, quanto una terza fava; [...] e fa' il detto colore corrente e liquido con acqua chiara, senza tempera [...] Fa' un pennello sottile acuto di setole liquide e sottili, che entrino su per uno bucciolo di penna d'oca; e con questo pennello atteggia il viso che vuoi fare (ricordandoti che divida il viso in tre parti, cioè la testa, il naso, il mento con la bocca), e da' col tuo pennello a poco a poco, squasi asciutto, di questo colore, che si chiama a Firenze *verdaccio*, a Siena *bazzéo*” [Cennini, 1859, Capitulo LXVII] [12].

⁶¹ “When you have marked the proportions of the figure take some ochre and draw first with a watery solution; later go over it with the same ochre and if the drawing does not go right go over it with off-white; inscribe the haloes and polish the background well and at once apply the black” [Hetherington, 1974, p.14]. [14]

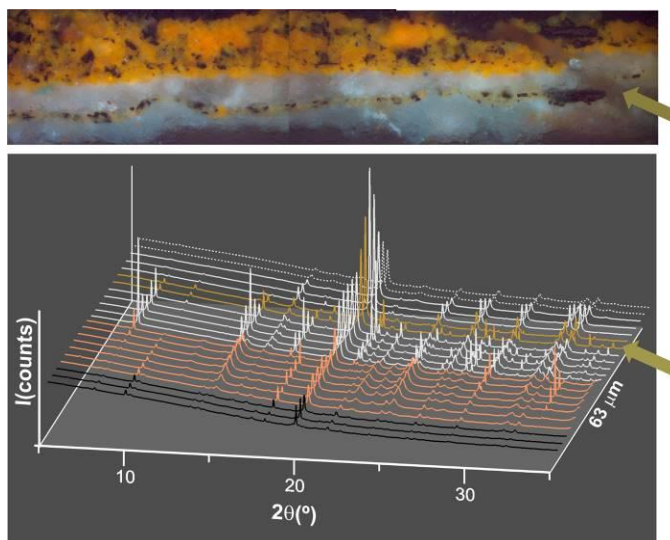


Figura 3.16.

Imatge de microscòpia òptica d'una secció transversal de la mostra R-13-29.

Seqüència de difractograms μ SR-XRD ($\lambda=1,0333\text{\AA}$) de la secció transversal R-13-29.

A l'estrat corresponent a la línia de dibuix s'hi ha identificat goethita $\text{FeO}(\text{OH})$, carbó, caolinita, moscovita-il·lita, oxalats de calci i carbonat de calci.

En altres pintures murals romàniques s'ha observat la presència de línies de dibuix amb pigments vermells [21, 57]. A l'absis de Sant Climent de Taüll, l'ús del pigment vermell pel que fa al dibuix preparatori es delimita sobretot a l'aplicació de la llinyola⁶² per traçar línies verticals.

En les seccions estratigràfiques analitzades quan s'observa aquest estrat subjacent de la línia de dibuix, coincideix amb un estrat superficial que correspon a una línia de perfil negre, pintada un cop policromats els rostres, la qual cosa indica la fidelitat de la reproducció pictòrica respecte del disseny inicial plantejat.

3.3.4 Policromies vermelles

A les pintures de Sant Climent hi ha tres tons de vermell que, com ara veurem, s'obtenen a partir de quatre pigments diferents, dels que se'n fa un ús jerarquitzat, pel que fa a la ubicació i als elements de la composició on s'apliquen. El to clar, que correspondria a una tonalitat propera al vermelló, es troba alterat química i cromàticament en bona part de les decoracions on s'ha usat i, per tant, no es percep a ull nu. Les anàlisis han servit per a identificar-ne la composició i fer evident el seu ús.

To mitjà

Descripció. Vermell de tonalitat ataronjada que el trobem extensament aplicat sobretot en capes interiors i de base, a tall d'exemple, a les franges amples que dibuixen la forma de la màndorla.

Composició. Hi hem identificat fil·losilicats (caolinita) amb partícules d'òxid de ferro Fe_2O_3 de mida $<1 \mu\text{m}$ i també quars, SiO_2 (Figura 3.17-1). Aquesta composició correspon a un ocre vermell.

⁶² La llinyola és una corda tensada, recoberta de pigment en pols, sovint ocre vermell, que es fa colpejar sobre el morter de calç encara humit, de manera que queda impresa una línia, habitualment vertical, que ajuda a distribuir sobre el mur els espais destinats als diferents elements de la composició pictòrica.

L'empremta dels tractats medievals en la pintura mural de Sant Climent de Taüll

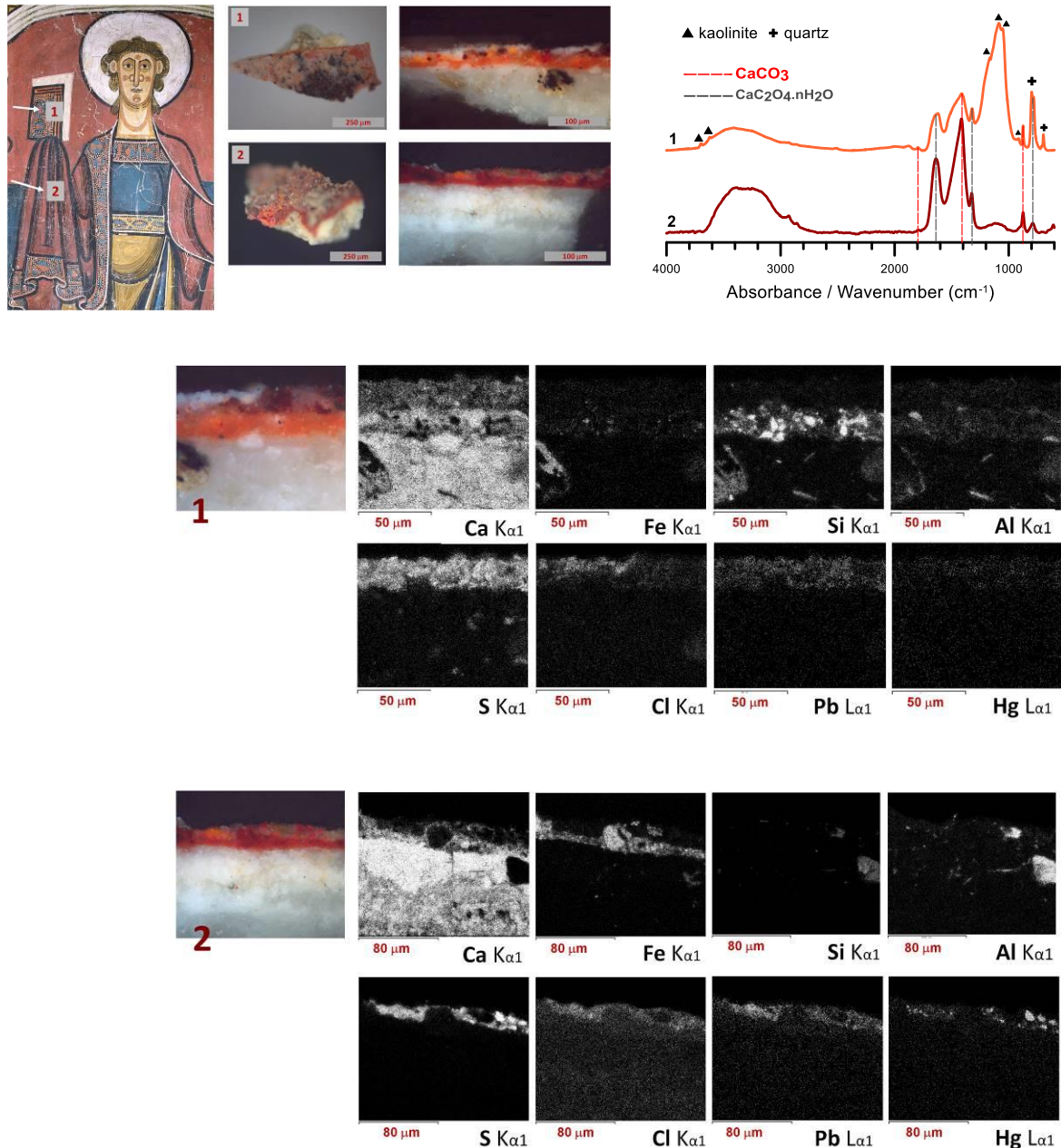


Figura 3.17. Imatges de microscòpia òptica, espectres μ FTIR i mapes de distribució d'elements SEM-EDS de dues mostres procedents de la figura de sant Joan.

Mostra 1: V-13-28, correspon a la policromia del llibre, amb una capa superficial alterada, que conté mini i cinabri, sobre una capa base amb vermell ataronjat (to mitjà). En els mapes SEM-EDS s'observa la correlació dels elements Cl i Pb amb les alteracions blanques superficials que corresponen a $Pb(OH)Cl$, laurionita. En l'estrat de la base, la distribució del Fe es vincula a la presència de Fe_2O_3 , i la distribució dels elements Si i Al es relaciona amb la presència d'aluminosilicats i allà on només hi ha Si, amb quars SiO_2 . Tots dos tipus de compostos s'identifiquen en l'espectre μ FTIR per les bandes a 3698, 3622, 1165, 1087, 1038, 913, 797, 781 i 695 cm^{-1} associades a aluminosilicats (caolinita) i quars.

Mostra 2: V-13-38, correspon a la policromia vermella de les vestidures, amb una capa superficial alterada, que conté mini i cinabri, sobre una capa base amb vermell violeta (to fosc). En els mapes SEM-EDS de la mostra 2 s'observa la correlació entre els elements Hg, Pb, S i Cl, i l'estrat superficial amb alteracions cromàtiques que corresponen a fases secundàries de Pb. La composició elemental de l'estrat vermell fosc de la base és $Fe \gg Si, Al$, i es relaciona amb Fe_2O_3 , hematites, de mida de partícula $> 1 \mu m$.

To fosc

Descripció. Vermell de tonalitat fosca que, a banda d'emprar-lo per a fer línies d'ombra a les vestidures, es reserva per pintar elements i detalls significatius. Per exemple, veiem com en el vestit de sant Joan es pinta amb el vermell fosc el color de base (Figura 3.17-2), mentre que al llibre, en tant que element accessori, la base és d'ocre vermell. El trobem també a la sanefa decorativa de la màndorla pintada sobre una franja blanca (mostra V-13-14 de la Taula 3.5).

Composició. En els vermells més foscos de Sant Climent hi identifiquem hematites Fe_2O_3 , que presenta una dimensió de partícula clarament $> 1 \mu\text{m}$ i, a més a més, conté alguna partícula de magnetita Fe_3O_4 , negre, i de goethita $\text{FeO}(\text{OH})$ (Figura 3.18).

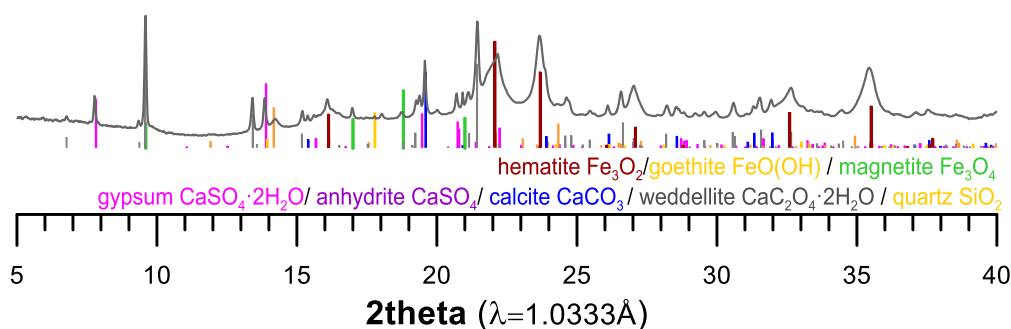


Figura 3.18. Diffractograma $\mu\text{SR-XRD}$ de la capa vermella de la secció transversal de $26 \mu\text{m}$ de gruix de la mostra V-13-14.

La tonalitat d'aquests dos pigments vermells d'òxid de ferro és diferent perquè les variacions en la composició i les dimensions de partícula en determina el seu cromatisme. L'hematites ben cristal·litzada, de mida micromètrica, presenta una tonalitat més violeta que els ocres vermells, més ataronjats, en les quals les partícules d'hematites es troben molt finament dividides, de mida submicromètrica [51].

To clar (alterat)

Descripció. En diferents àrees de la pintura de Sant Climent de Taüll, sempre en les capes més superficials, hi observem pinzellades primes que defineixen petits elements decoratius i detalls minuciosos que presenten alteracions cromàtiques, algunes blanques i altres fosques o negres (Figura 3.17). Aquestes pinzellades les trobem, per exemple, damunt les franges amples amb ocre vermell de la màndorla i s'han fet amb un vermell de la mateixa composició que el que trobem usat per cobrir superfícies extenses, com ara la policromia del fons al voltant de les figures de l'apostolat, com es pot veure en un detall de la Figura 3.11.

Composició. Aquests vermells contenen una barreja de mini, Pb_3O_4 i cinabri HgS . Hi hem determinat també mitjançant $\mu\text{Sr-XRD}$ la presència de diferents compostos secundaris de reacció

del Pb: un compost blanc amb clor, hidroxiclurur de plom o laurionita, $\text{Pb}(\text{OH})\text{Cl}$, també sulfat de plom o anglesita, PbSO_4 , sulfid de plom, PbSO_3 , sulfur de plom o galena, PbS , i l'òxid de plom o plattnerita PbO_2 (figures 1.19, 1.20 i 1.21).

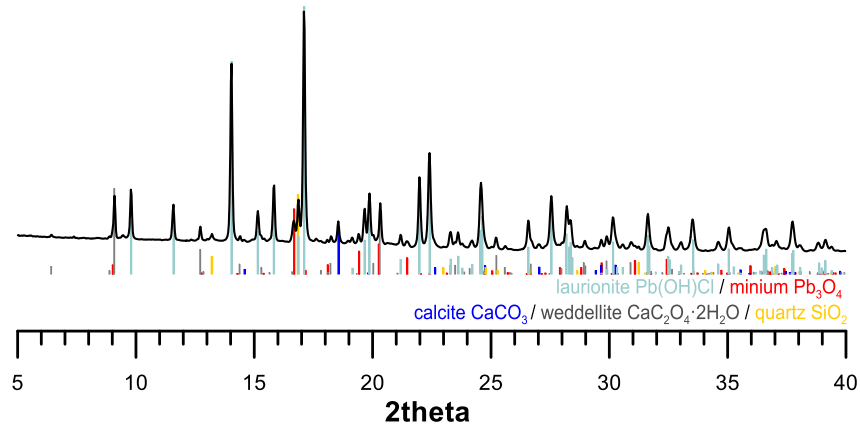


Figura 3.19. Difractograma $\mu\text{SR-XRD}$ ($\lambda=0.979256\text{\AA}$) de la capa amb vermell alterat, de la secció transversal de $26\ \mu\text{m}$ de gruix de la mostra V-13-28 (mostra 1 de la Figura 3.17).

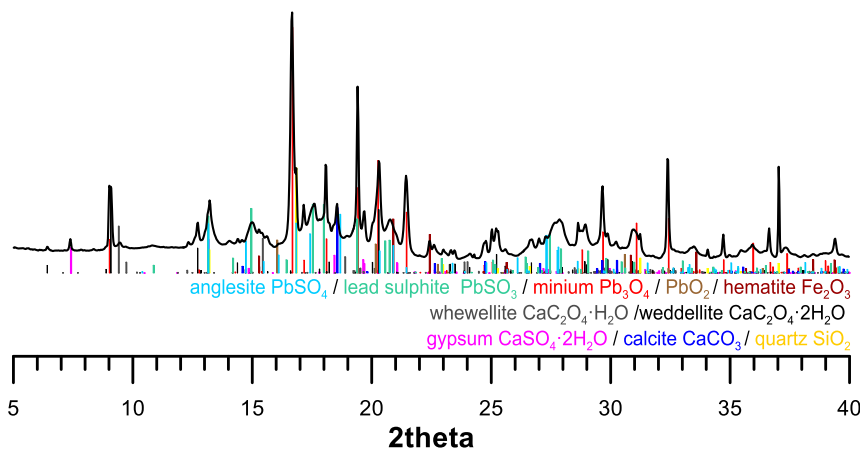


Figura 3.20. Difractograma $\mu\text{SR-XRD}$ ($\lambda=0.979256\text{\AA}$) de la capa amb vermell alterat, de la secció transversal de $26\ \mu\text{m}$ de gruix de la mostra V-13-26.

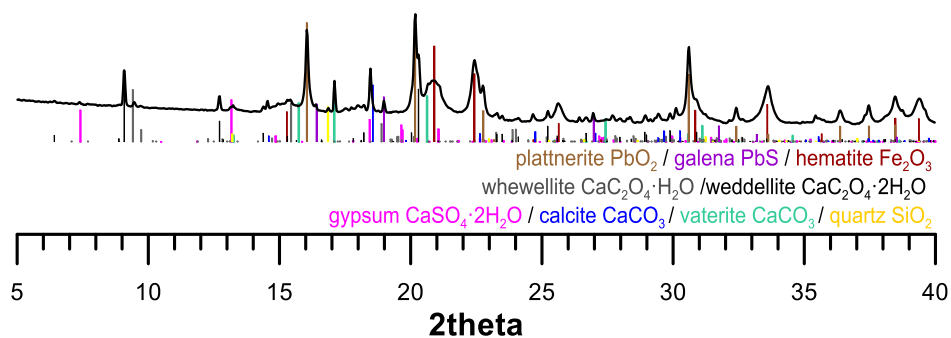


Figura 3.21. Difractograma $\mu\text{SR-XRD}$ ($\lambda=0.979256\text{\AA}$) de la capa amb vermell alterat, de la secció transversal de $26\ \mu\text{m}$ de gruix de la mostra V-13-16.

El color que presenten les pinzellades primes superficials s'explica per la presència d'aquests compostos de reacció del plom. Es parla de l'alteració d'emblanquinament del mini, per referir-se a la formació de fases secundàries com ara cerussita PbCO_3 , hidrocerussita $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ o anglesita, PbSO_4 [60]. Quan les fases secundàries formades són sulfur de plom PbS , galena, i òxid de plom PbO_2 , plattnerita [60], es parla d'enfosquiment o ennegriment del mini. La formació de compostos de reacció de Pb que determinem en els vermells, diferents de la cerussita, PbCO_3 que hem determinat a la capa de to rosat R, podria estar justificada per un entorn químic del mini Pb_3O_4 diferent en aquestes dues capes, generat pel tipus d'aglutinant usat, també diferent.

Alteració de l'òxid mixt de plom Pb_3O_4 , mini. La reactivitat química del Pb_3O_4 es veu notablement afectada per les condicions ambientals de llum, temperatura i humitat així com per la presència de determinades substàncies a l'entorn [53]. La reactivitat del mini Pb_3O_4 també està condicionada pel procés de fabricació del pigment que en determina la microestructura i la composició dels seus grans. Tradicionalment⁶³, el mini s'ha obtingut a partir de la calcinació de cerussita/hidrocerussita o dels òxids de plom PbO . Alguns factors que poden influir en el resultat final són el temps i la temperatura de calcinació, les dimensions de les partícules de les substàncies de partida, la composició atmosfèrica del forn, entre d'altres, donant lloc a grans de pigment que poden presentar estructures amb diferents combinacions de fases de PbO (α i β) i de Pb_3O_4 . Alguns estudis apunten que la presència dels òxids PbO en els grans de mini afavoreix la reactivitat del Pb^{2+} amb el CO_2 per formar el carbonat PbCO_3 quan hi ha substàncies àcides en el medi produïdes per microorganismes [61]. En general, la presència de PbO residual en el mini afavoreix la seva degradació, com han observat Ayelew et al. [62] a partir de mesures electroquímiques. Les seves proves han constatat que quan els grans de mini amb un cert percentatge de PbO s'exposen a la llum, la reducció del $\text{Pb}(\text{IV})$ a $\text{Pb}(\text{II})$ es dona amb més facilitat⁶⁴. En el mateix estudi s'ha observat com el PbO reacciona fàcilment amb ions hidrogencarbonat HCO_3^- (a pH 8) per formar carbonat de plom, i que a pH més elevats la formació del carbonat no es veu tan afavorida, alhora que, en absència de HCO_3^- , els productes de degradació obtinguts són els òxids de plom.

És interessant veure que les alteracions del mini estan molt vinculades al procés d'obtenció del pigment i també a l'entorn, perquè en diferents conjunts de pintures murals romàniques del Pirineu s'ha identificat aquesta mateixa mescla de pigments vermells amb alteracions similars a les que hem identificat a Sant Climent. És el cas, per exemple, de les pintures de Saint-Pierre d'Orjout a Bordes-Uchentein (Ariège)⁶⁵, on les anàlisis han determinat la formació de plattnerita i paralaurionita en capes de pinzellades molt primes que contenen mini i cinabri aglutinats per un

⁶³ Plini ja esmenta l'obtenció del mini i Teòfil el descriu d'aquesta manera: "...tritura aquesta mateixa cerussa sobre una pedra sense aigua, i després ficant-ho en dues olles noves o en tres, posa-ho sobre brases ardents. Tingues preparat també un ferro prim corbat, fixat per una banda a una fusta i que sigui ample a la part de dalt, amb el qual puguis remoure i mesclar aquesta cerussa de tant en tant, i faràs això fins que el mini esdevingui totalment roig." [Segarrés, 2016 p. 59] [9].

⁶⁴ El mini és un pigment semiconductor. La llum promou un salt dels electrons des de les bandes de valència a les bandes de conducció, el que inicia la reducció del $\text{Pb}(\text{IV})$ a $\text{Pb}(\text{II})$. Quan el mini conté PbO residual presenta un *gap* entre bandes lleugerament diferent a causa de la introducció d'un nou estat electrònic a través d'enllaços interfacials $\text{PbO}/\text{Pb}_3\text{O}_4$ [62].

⁶⁵ Es tracta de pintures conservades *in situ*.

medi orgànic [63], és a dir, aplicats al sec. Per proximitat geogràfica i similitud de la tècnica i estil pictòric, no descartem un origen semblant pel pigment mini i un mateix tipus d'aplicació en les pintures de sant Climent.

Aquesta coincidència i les fases secundàries identificades en les nostres mostres, ens fan reiterar la hipòtesi que l'entorn químic del mini Pb_3O_4 en les capes de color rosat R i en les capes de les pinzellades primes amb alteracions cromàtiques blanques i negres, molt probablement, és diferent. En les capes R, s'ha facilitat la reactivitat del plom amb els ions CO_3^{2-}/HCO_3^- originats per la dissolució del CO_2 en les pel·lícules d'humitat sobre la pintura, mentre que en les pinzellades primes, l'entorn químic ha facilitat la reacció del Pb amb clorurs, sofre i oxigen. Un aglutinant orgànic hauria contribuït a crear un entorn del Pb_3O_4 menys porós i menys exposat a la humitat i a promoure la reactivitat observada.

Les alteracions del vermell en les descripcions dels textos. En els diferents tractats, també hi trobem certs advertiments ocasionals sobre l'alteració del color. Plini i posteriorment Dionysius de Fournas⁶⁶ avisen de la tendència del cinabri a enfosquir, sobretot quan s'aplica a l'exterior, el que indica una certa preocupació per la reactivitat dels materials emprats. Respecte del mini, és Cennino Cennini qui adverteix clarament de la seva reactivitat⁶⁷ quan s'empra en pintura sobre el mur, alhora que avisa de la possibilitat que el cinabri⁶⁸ es vengui adulterat amb aquest compost, Pb_3O_4 . En altres tractats anteriors, tot i que s'esmenten les incompatibilitats de certs pigments amb la calç, per exemple, del blanc de plom ($2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2/PbCO_3$) i de l'orpiment (As_2S_3), no es fa cap referència explícita a no pintar amb mini sobre morters de calç. Cal afegir que Thompson [56] fa notar la confusió existent en la terminologia medieval pel que fa als colors vermells: el terme *minium* podia referir-se tant al Pb_3O_4 com al HgS, encara que també esmenta que els pintors acabaven utilitzant-los junts. En les pintures de Sant Climent, es fa difícil discernir si la barreja de mini i cinabri és intencionada o fortuïta, tot i que s'observa certa variabilitat en les proporcions segons la zona de mostreig.

Els tres tons vermells en els textos. La utilització de mini i cinabri per fer els tons clars dels vermells és una recomanació que apareix en tractats com el de Teòfil⁶⁹, on també s'esmenta que els tons foscos es poden obtenir en afegir negre al vermell. Volem destacar que aquestes recomanacions no són explícites per la pintura sobre el mur sinó que apareixen en el capítol XIV:

⁶⁶ "White lead as used for icon-painting, verdigris, lazouri, lake and arsenic – these will not work when painting on walls. All other colours will work. You must just know that you must not use any cinnabar if you are painting outside the church in a place where it is exposed to the weather, as it will go black, but put on pure white. If you are painting outside the church, apply lime-white with a little ochre of Constantinople and it will not go black" [Hetherington, 1974, p. 15] [14].

⁶⁷ "Rosso è un colore che si chiama minio, il quale è artificiato per archimia. Questo colore è solo buono a lavorare in tavola, che se l'adopere in muro, come vede l'aria subito diventa nero, e perde suo colore" [Cennini, 1859, capitolo XLI] [12].

⁶⁸ "Rosso è un colore che si chiama cinabro: e questo colore si fa per archimia, lavorato per lambicco... Compera sempre cinabro intero, e non pesto nèmacinato. La ragione? chè le più volte si froda o con minio, o con matton pesto... Ma tieni a mente, che la natura sua non è di vedere aria, ma più sostiene in tavola che in muro; perocchè per lunghezza di tempo, stando all'aria, vien nero quando è lavorato e messo in muro" [Cennini, 1859, capitolo XL] [12].

⁶⁹ En el text de Teòfil trobem escrit: "després mescla una mica de roig amb cinabri i fes les llums al primer color. Després d'això afegeix una mica de mini amb cinabri i fes les llums a sobre" [Segarrés, 2015, p. 23] [9].

La mixtura dels pigments de les vestidures en un enteixinat, la qual cosa és una evidència que les mateixes formes de procedir es fan extensives a diferents suports⁷⁰.

3.3.5 La terna cromàtica o els tres tons

L'anàlisi comparativa que acabem de dur a terme mostra com l'empremta de les recomanacions dels tractats medievals es fa evident en la seqüència de capes de policromia de les pintures de Sant Climent. Certament, el procediment de la terna cromàtica era conegut i aplicat també en pintura mural per recrear el volum dels rostres i de les vestidures.

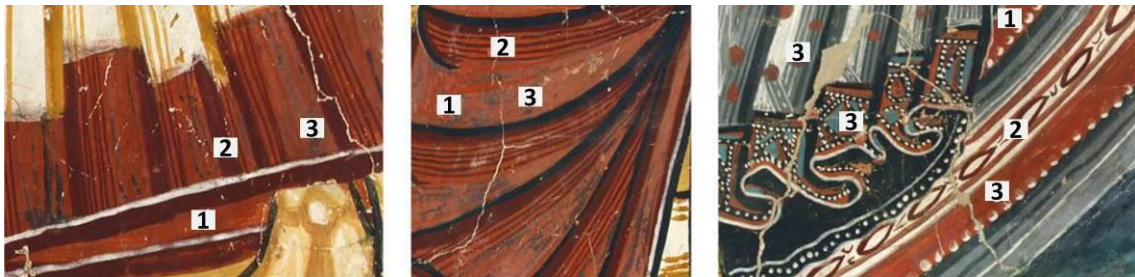


Figura 3.22. Detalls de la pintura mural de Sant Climent de Taüll en els quals s'observa la utilització de tres tipus de vermell, tot seguint el procediment de la terna cromàtica o dels tres tons. A la base, hi trobem el cromatisme ataronjat de l'ocre vermell (1); les ombres es fan amb el vermell fosc, hematites (2) i per aplicar un to més clar s'empra la barreja de mini i cinabri (3), que presenta alteracions cromàtiques en moltes zones.

En aquestes pintures s'aconsegueixen els tres tons vermells (figura 3.22) amb la barreja de mini i cinabri sumada a dos pigments més, amb òxid de ferro tots dos, però amb varietats tonals a causa de la diferent composició i diferent mida de partícula que presenten. Quan els mestres pintors treballaven amb els anomenats ocres, o pigments terra, sembla que sabien aprofitar bé aquesta diversitat de tons per enriquir els matisos pictòrics del resultat final. Hem vist que a les pintures de Sant Climent també hi ha dos ocres grocs diferents en funció de l'element iconogràfic pintat.

Podem revisar ara el concepte de "paleta reduïda" que algunes vegades s'ha utilitzat per definir la pintura romànica sobre el mur. En les mostres que aquí hem analitzat, si bé els colors de partida són pocs (blanc, negre, groc i vermell), s'arriben a utilitzar fins a vuit pigments diferents que permeten obtenir nombroses tonalitats gràcies a les barreges detalladament especificades en els tractats [20, 41]. Així que també queda revisada una antiga idea estesa entre alguns historiadors referent al fet que en època medieval no es barrejaven substàncies, per conservar-ne la puresa⁷¹.

⁷⁰ En aquest sentit, trobem escrit en el manuscrit de Montpel·lier: "on walls and ceilings the same colours are used as for wood, excepting that on "damp walls" we take for the white colour chalk or lime" [Clarke, 2022, p. 143] [10].

⁷¹ "It is often stated that medieval artist, after the expense and effort of obtaining pure colouring materials, did not want adulterate them, and that in consequence they did not mix pigments. This is simply not true. Not all colours can be obtained a single pure material, and simple mixtures expand the range of colours achievable" [Clarke, 2011, p. 72] [10].

També comprovem que la formació dels pintors que varen intervenir en aquestes pintures desemboca en una forma de procedir recollida tant al text *Hermeneia* (de tradició bizantina) com en el text de Teòfil (de tradició occidental) (Taula 3.7).

L'aplicació del procediment dels tres tons en la representació dels rostres no és exclusiu de les pintures de Sant Climent, sinó que el podem observar en altres conjunts de pintura mural romànica de manera generalitzada, fet que apunta cap a una total sistematització en el *modus operandi* transmès durant el període de formació dels pintors medievals (figura 3.23).

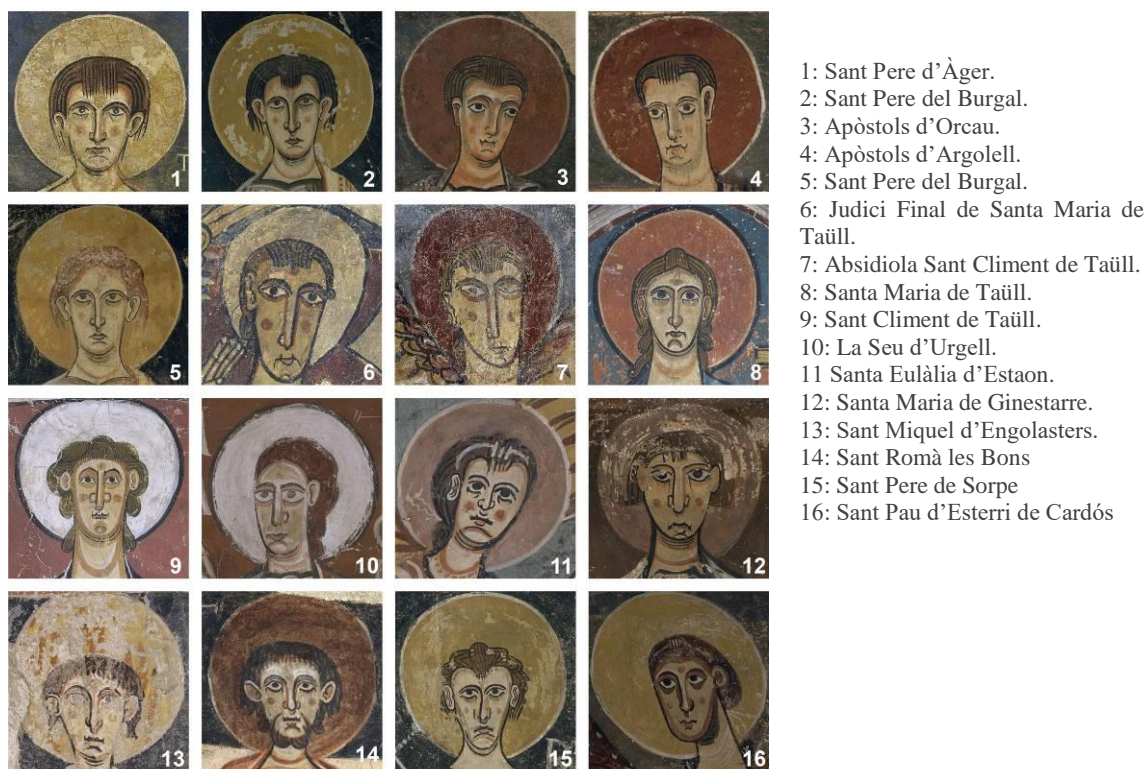


Figura 3.23. En els rostres de les figures de sant Joan de les pintures murals de la col·lecció del Museu Nacional d'Art de Catalunya hi observem els tons *membrana*, *rosa*, *posc* i *lumen*.

Hem detectat que quan es pinta sobre el mur s'utilitzen indistintament instruccions que en els textos es refereixen a altres suports i tècniques artístiques. De fet, el procediment dels tres tons a través dels colors *membrana*, *rosa*, *posc* i *lumen* el podem veure també en la policromia dels rostres dels frontals d'altar sobre fusta (figura 3.24) en total concordança amb el contingut dels tractats medievals, dels que es dedueix que l'estil és independent de la tècnica o del suport⁷².

⁷² Marc Clarke escriu : "Perhaps the most important point the *Liber diversarium arcium* demonstrates about the relationship between medium, technique and style is that (in the period under consideration) the style of the painting was largely independent of the medium in which it was painted"[Clarke, 2011, p. 68] [10]. També escriu: "The medieval painter aimed to depict something in such a very that it would be clearly legible: iconographic accuracy was more important than representational accuracy. The choice of medium was principally concerned to achieve this appropriately at the desired scale (miniature, panel and wall).Media per se were not of interest" [Clarke, 2011, p. 70] [10].



Figura 3.24. Obres romàniques sobre fusta del segle XII. (A) Frontal d'altar dels Apòstols o de la Seu d'Urgell que procedeix d'una església indeterminada del bisbat de la Seu d'Urgell (Alt Urgell) i (B) Frontal d'altar d'Ix que procedeix de l'església parroquial de Sant Martí d'Ix (la Guingueta d'Ix, Alta Cerdanya), conservats als Museu Nacional d'Art de Catalunya.

Dreta: Detall de la representació dels rostres de la figura central de la *Maiestas Domini*. En tots dos rostres s'hi observa una disposició dels tons *membrana*, *rosa*, *posc* i *lumen* similars a la dels rostres de la pintura mural

El seguiment sistemàtic per part dels mestres pintors del procediment de la terna cromàtica genera que a la pintura s'hi acumulin capes, entre dues i tres la majoria de vegades, també quan es pinta sobre el mur, com acabem de comprovar (figura 3.25). Cada una de les capes pot haver estat aplicada amb un tipus d'aglutinant diferent. Així, les primeres capes dipositades sobre el morter de calç encara humit, poden experimentar la carbonatació típica del fresc. Mentre que les capes més superficials, formades per pinzellades primes que dibuixen elements decoratius geomètrics o perfilen els contorns de les figures, i que poden requerir un temps de treball prolongat, perfectament poden haver estat aplicades al sec, barrejant els pigments amb un medi orgànic o amb calç diluïda, segons la compatibilitat química de cada color.

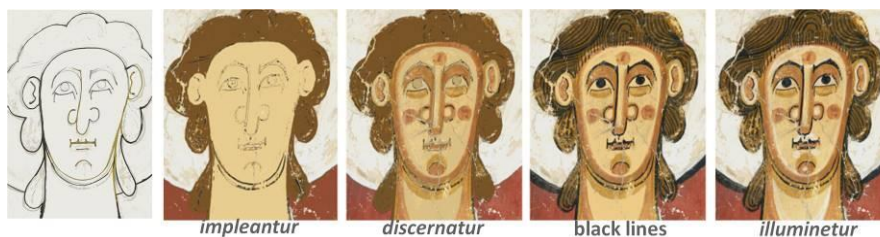


Figura 3.25. Esquema del procediment pictòric seguit per policromar el rostre de la figura de sant Joan a les pintures murals de Sant Climent de Taüll, a partir de l'estudi realitzat.

Així doncs, el seguiment del procediment dels tres tons en la pintura sobre el mur romànica condiona que aquesta s'iniciï al fresc i els acabats es facin al sec, com afirmen diversos autors, aspectes que desenvoluparem en el Capítol 8.

3.4 COMENTARIS SOBRE LA TÈCNICA PICTÒRICA

A totes les mostres, com és propi d'una tècnica pictòrica sobre morter de calç, hi identifiquem carbonat de calci, CaCO_3 , probablement format a partir de la carbonatació del Ca(OH)_2 . Igualment, a totes les mostres, hi trobem oxalats de calci ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, weddel·lita i/o $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, whewel·lita) (Figura 3.26), una tipologia de compostos que, fins ara, només hem citat perquè no es tracta de materials originals sinó de compostos de nova formació afavorits pel pas del temps. Es localitzen principalment en les capes superficials, però també en altres estrats interns.

En l'anàlisi de tècniques pictòriques, s'observa certa tendència a vincular la presència de CaCO_3 a la tècnica de pintura mural al fresc i, per contra, es relaciona amb la pintura al sec la presència d'oxalats que poden tenir el seu origen en l'alteració de matèria orgànica que ha actuat d'aglutinant [64]. No es descarta, doncs, que els oxalats identificats en aquestes mostres provinguin de l'alteració d'aglutinants orgànics originals [65, 66] usats en les capes al sec.

Una altra possible causa de la seva presència sigui també matèria orgànica original alterada, tanmateix, introduïda a les capes de pintura, a partir de colorants orgànics afegits als pigments inorgànics per tal de matisar-los. Segons escriu Mark Clarke, aquest procés per modificar el color dels pigments ha estat revelat pel text del *Liber diversarum arcium* i no s'ha tingut gens en compte fins aquest moment⁷³. En el mateix *Liber diversarum arcium* per exemple, se cita com el negre carbó pot matisar-se amb *brazil*⁷⁴. En un altre text de la mateixa època –de final del segle XIII o inicis del XIV- atribuït a Petrus de Sant Audemar, *De coloribus faciendis*, referint-se també al negre carbó, esmenta que s'ha de temperar amb ou o aigua sobre mur i pergamí. El mini, per exemple, per aplicar-lo sobre el mur, s'ha de moldre amb goma vegetal, però mai amb ou [67].

No es descarta tampoc, que la causa de la presència d'oxalats, pugui ser l'activitat de microorganismes sobre les pintures [68]. Finalment, i no menys probable, cal considerar que les proteïnes introduïdes en l'arrencament i traspàs d'aquestes pintures murals, poden haver deixat restes, que s'hagin transformat, després de cent anys, també en oxalats.

⁷³ “A process not appreciated today, revealed by the *Liber diversarum arcium*, is that dyes could be added to inorganic pigments to modify the colour” [Clarke, 2011, p. 71] [10]

⁷⁴ “Black is made from the ground charcoal of vine or willow, once calcined with a cucurbit. In this way are burned the above said [ingredients] on the fire and saturated with vinegar, and then with water. If you want to temper black, it is tempered with gum water, and a little brazil is put in” [Clarke, 2011, p. 105] [10]

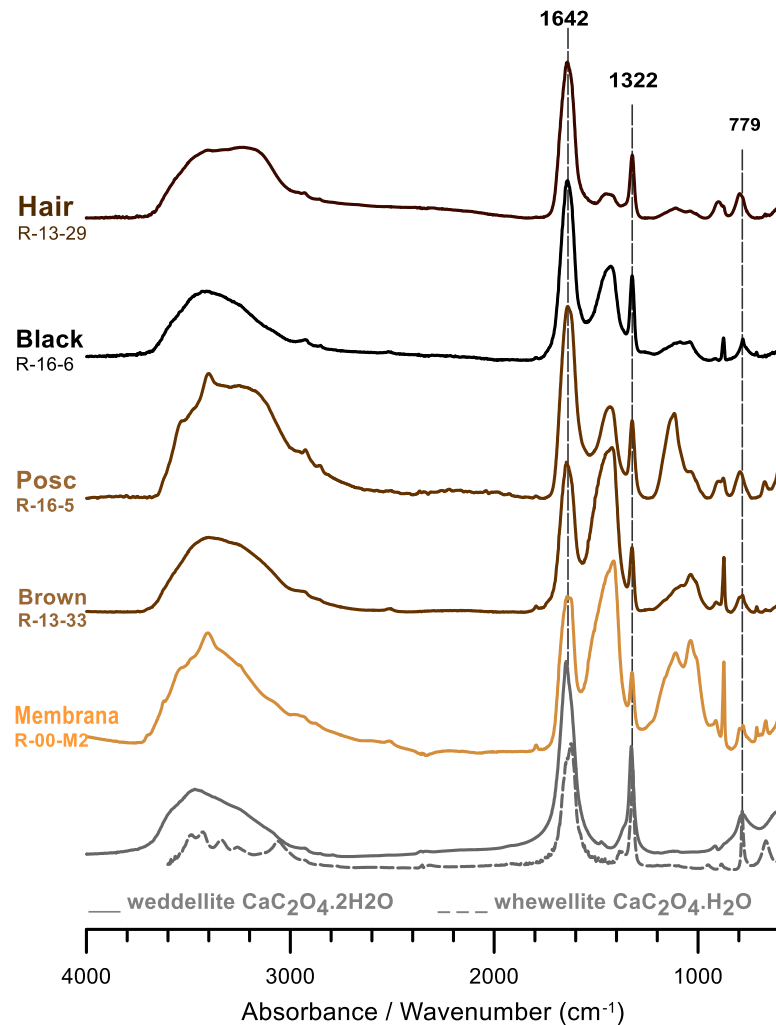


Figura 3.26. Espectres μ FTIR de capes de diferents tons i colors relacionats amb la policromia dels rostres on s'evidencia la presència d'oxalats de calci ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). S'observen les vibracions COO de tensió asimètrica a 1642 cm^{-1} , COO de tensió simètrica a 1322 cm^{-1} i la OCO de deformació a 779 cm^{-1} característiques d'oxalats de calci.

Precisament, l'envelliment de les substàncies originals i les restes dels materials utilitzats en l'arrencament i traspàs (cola animal i caseïna) que han quedat incorporats en la policromia original, és el que dificulta la identificació del medi aglutinant dels pigments en aquestes mostres. És per això, que per poder descriure correctament la tècnica pictòrica d'aquesta obra, hem de recórrer a avaluar quins indicis deixa la carbonatació del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en les diferents capes d'una pintura al fresc, com veurem en els capítols següents.

3.5 CONCLUSIONS

Taula 3.7. Resum de la composició dels tres tons de les carnacions i dels vermells a la pintura mural de Sant Climent de Taüll i la comparació amb els tractats

	TO	COLOR TERMINOLOGIA	COMPOSICIÓ	COINCIDÈNCIA AMB ELS TRACTATS
CARNACIONS	To mitjà	<i>Membrana</i>	-Ocre groc (goethita i fil-losilicats) -Blanc (carbonat de calci, guix, anhidrita) -Vermell (hematites)	<i>De Diversis Artibus de</i> Teòfil El color carn, <i>membrana</i> , en el mur es forma a partir d'ocre, cinabri i calç. <i>Hermeneia</i> Mescla de blanc de calç amb ocre de Thasos (ocre groc) i bol (ocre roig)
	To fosc	<i>Rosa</i>	- <i>Membrana</i> -Mini -Cinabri	<i>De Diversis Artibus de</i> Teòfil Es mescla el color carn amb cinabri i molt poc mini.
		<i>Posc</i>	-Membrana -Ocre groc + negre, que pot correspondre al verd <i>prasinius</i> -Vermells de ferro i cinabri	<i>De Diversis Artibus de</i> Teòfil S'afegeix <i>prasinius</i> , ocre roig i una mica de cinabri, al color <i>membrana</i> <i>Hermeneia</i> Blanc, ocres, verd i negre
	To clar	<i>Lumen</i>	-Blanc (carbonat de calci, guix, anhidrita)	<i>Hermeneia</i> Pinzellades blanques sobre el color de carnació
	VERMELLS	To mitjà	Vermell ataronjat	-Ocre vermell (fil-losilicats, òxid de ferro i quars)
To fosc		Vermell morat	-Hematites (òxid de ferro)	S'esmenten barreges de mini i cinabri per fer els tons clars en les vestidures
To clar		vermelló	-Mini -Cinabri	

A les pintures murals de Sant Climent de Taüll la policromia dels rostres es construeix amb el procediment dels tres tons, amb els colors *membrana*, *rosa*, *posc* i *lumen*, elaborats amb barreges que coincideixen amb les instruccions dels textos medievals, especialment a *De Diversis Artibus* i a *Hermeneia*, on també s'hi descriu quins pigments s'han d'emprar per crear els tres tons en els vermells a l'hora de representar les vestidures. Per fer les llums dels vestits se cita la barreja de mini Pb_3O_4 i cinabri HgS , pigments que hem identificat precisament en les pinzellades superficials corresponents al to clar del vermell, encara que el color no es percep com devia ser originalment, a causa de l'alteració del mini. L'empremta dels tractats medievals es fa evident així doncs, tant a les carnacions com en els vermells de Sant Climent de Taüll (Taula 3.7).

El color *membrana* de les carnacions conté blanc que, en aquestes pintures, s'obté per una barreja de calç, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ amb guix i anhidrita $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{CaSO}_4$, que incorpora pel seu origen natural, una petita proporció de sulfat d'estrónci SrSO_4 . La preparació d'aquest blanc devia seguir un procediment similar a la del blanc de sant Joan, per tal d'aconseguir més capacitat cobrent. Aquesta particularitat en el blanc no és única de les pintures de Sant Climent, sinó que s'estén a altres pintures de la Vall de Boí.

En el color *rosa* de les carnacions hi hem identificat mini Pb_3O_4 i cinabri HgS , igual que en les pinzellades superficials dels vermells. En totes dues aplicacions s'han format compostos de reacció secundaris del Pb. En el cas de les pinzellades superficials, identifiquem compostos blancs (hidroxiclòrid de plom $\text{Pb}(\text{OH})\text{Cl}$, sulfat de plom PbSO_4 i sulfat de plom PbSO_3) i compostos foscos o negres (sulfur de plom PbS i òxid de plom PbO_2) més o menys barrejats, tot creant diferents cromatismes, blancs, grisos i negres, que alteren el color original. En el cas del *rosa*, s'ha format carbonat de plom, PbCO_3 , blanc. Aquesta reactivitat diferenciada del Pb la relacionem amb una possible aplicació del mini amb tècniques pictòriques diferents, aglutinat amb una substància orgànica en els vermells i amb carbonat de calci a les carnacions.

En comparar les receptes pel to/color *posc* dels tractats i la composició de les ombres brunes dels rostres de Sant Climent, proposem que el color anomenat en els textos *prasinius*, de composició encara en discussió, pot correspondre a la barreja d'ocre groc (goethita) i negre carbó. El dibuix subjacent d'aquestes pintures està fet amb traços a pinzell que contenen aquesta mateixa barreja de coloració verdosa, que rep el nom de *verdaccio* a *Il Libro dell'Arte* de Cennino Cennini. És per això que pensem que *prasinius*, que significa verd del porro, pot ser un antecedent de *verdaccio*, atès que presenten la mateixa composició i tenen aplicacions similars, principalment aquests dos colors s'usen per fer les línies de dibuix i ombres dels rostres.

Hem constatat que en aquestes pintures hi trobem maneres de procedir que en els tractats s'associen a altres suports. Les anàlisis ens han permès visualitzar fins a quin punt, també en una pintura mural, se segueix de forma sistemàtica el procediment dels tres tons característic d'època romànica i que això acaba condicionant el nombre de capes sobreposades a tota la composició pictòrica. En les tres capes de les pintures de Sant Climent de Taüll, la tècnica pictòrica emprada en cada una d'elles pot ser diferent: probablement les primeres capes s'apliquen sobre el morter de calç encara humit (fresc) i les darreres es fan al sec. Cal fer un estudi més aprofundit per a poder-ho determinar.

3.6 BIBLIOGRAFIA

- [1] Pliny, the Elder. *The Elder Pliny's Chapters on the History of Art*. E. Jex-Blake Sellers (Ed.) Chicago: Ares Publishers (1977).
- [2] [2a] Pliny, the Elder. *Naturalis Historia*. [Bostock, John, 1773-1846, translator and Riley, Henry T. (Henry Thomas), 1816-1878, translator] London: Henry G. Bohn, MDCCCLV-MDCCCLVII [consulta 15-3-2021] Disponible a: <https://collections.nlm.nih.gov/catalog/nlm:nlmuid-57011150R-mvset/> [2b] Pliny the Elder. *The Natural History*. John Bostock, M.D., F.R.S. H.T. Riley, Esq., B.A. London: Taylor and Francis, Red Lion Court, Fleet Street (1855). [consulta 15-3-2021] Disponible a <http://data.perseus.org/citations/urn:cts:latinLit:phi0978.phi001.perseus-eng1:33.40>
- [3] Vitruvius. *Ten Books on Architecture*, Translated by Morris Hicky Morgan, Cambridge: Harvard University Press, (1914) [EBook #20239] 2006 [consulta 15-3-2021] disponible a <https://www.gutenberg.org/files/20239/20239-h/20239-h.htm>
- [4] Vitruvius. *Ten Books on Architecture*, Cambridge and New York: Cambridge University Press (1999) <https://doi.org/10.1017/CBO9780511840951>
- [5] W. Tatarkiewicz. *Historia de la estética. II. La estética medieval*. (Traducción de Danuta Kurzyka. del polaco, 1962: Traducción de fuentes latinas: Elena Azofraa. Traducción de Fuentes griegas: Felipe Hernández). Madrid: Akal (1989).
- [6] E. Panofsky. *El significado de las artes visuales*. (Traducción de N. Ancochea del original inglés, 1955.) Madrid: Alianza editorial (2004).
- [7] Mappae clavicula, A LittleKey to theWorld of Medieval Techniques, C.S. Smith, J.G. Hawthorne (Eds.) Philadelphia: American Philosophical Society (1974).
- [8] Theophilus. *De diversis artibus* [translated from the Latin with introduction. and notes by C.R. Dodwell] London, Edinburgh, Paris, Melbourne, Toronto and New York: Thomas Nelson and Sons Ltd, (1961).
- [9] M. Segarrés. *De diversis artibus* de Teòfil. Edició, traducció al català i comentaris. Tesi doctoral dirigida pel Dr. Pere Quetglas Nicolau. Universitat de Barcelona, Facultat de Filologia, Departament de Filologia Llatina, (2015). [en línia] Disponible a: <https://www.tesisenred.net/handle/10803/396122#page=1>
- [10] M. Clarke. *Medieval Painters's Materials and Techniques. The Montpellier Liber diversarum arcium*. London: Archetype Publications (2011) ISBN 9781904982647
- [11] S. Muñoz Viñas. Original Written Sources for the History of Mediaeval Painting Techniques and Materials: A List of Published Texts. *Studies in Conservation*, 43, 2 (1998) 114-124. <https://doi.org/10.1179/sic.1998.43.2.114>
- [12] Il Libro dell'arte o Trattato della pittura di Cennino Cennini da Colle di Valdelsa; di nuovo pubblicato, con molte correzioni e coll'aggiunta di più capitoli tratti dai codici fiorentini, per cura di Gaetano e Carlo Milanese. Firenze: Felice Le Monnier. (1859) [consulta 15-3-2021] edició en línia novembre 2005. Disponible a <http://www.liberliber.it/biblioteca/licenze/>
- [13] F. Brunello. Cenninno Cennini *El libro dell'Arte* [Traducción de Fernando Olmeda Latorre]. Madrid: Ediciones Akal (1988).
- [14] P. Hetherington. *The painter's manual of Dionysius of Fournia* [An English translation, with Commentary, of cod. gr. 708, in the Saltykov-Schedrin State Public Library, Leningrad] NY: Oakwood Press (1974).
- [15] M. Clarke. *The Art of All Colours: Mediaeval Recipe Books for Painters and Illuminators*. London: Archetype Publications (2001). ISBN 10:1873132727
- [16] A. Morer, M. Font-Altava, M. Materials pictòrics medievals. Investigació de les pintures murals romàniques a Catalunya. *Butlletí del Museu Nacional d'Art de Catalunya*, 1 (1993) 71-116.

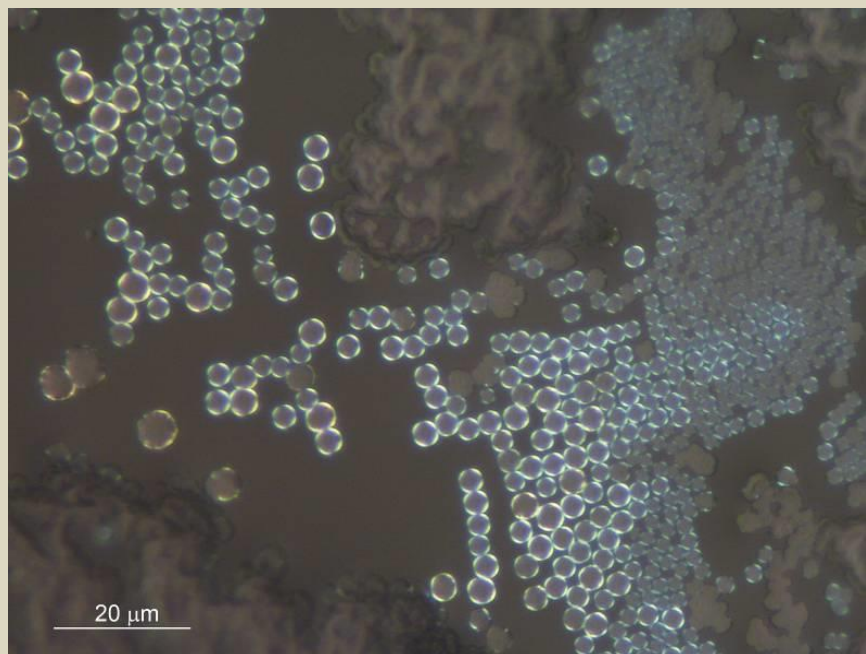
- [17] M Font i Altaba, M. Marsal i Astort, A. Morer i Munt, F. Plana i Llevat, Traveria i Cros. Estudi científic i tècnic de les pintures murals romàniques de la Vall de Boí. *Butlletí Societat Catalana Ciència*, VII, 2 (1986) 296-318
- [18] N. Salvadó, S. Butí, E. Pantos, F. Bahrami, A. Labrador, T. Pradell, The use of combined synchrotron radiation micro FT-IR and XRD for the characterization of Romanesque wall paintings, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process* (2008). <https://doi.org/10.1007/s00339-007-4233-0>.
- [19] P. Giráldez, M. Vendrell (coord.) *El Romànic de muntanya: materials, tècniques i colors*. Calella: El Clavell (2010).
- [20] R. M. Gasol. *La tècnica de la pintura mural a Catalunya i les fonts artístiques medievals*. Barcelona: Publicacions de l'Abadia de Montserrat (2012).
- [21] A. Letrurque. Concevoir et réaliser un décor monumental au Moyen Âge en Catalogne. L'exemple de Saint-Martin de Fenollar. *A La peinture murale à l'époque romane. Actes des XLVIIes Journées romanes de Cuxa 6-11 juillet 2015*. Les cahiers de Saint-Michel de Cuxa. XLVII (2016) 107-128
- [22] A. Palet, J. De Andrés. The Identification of Aerinite as a Blue Pigment in the Romanesque Frescoes of the Pyrenean Region. *Studies in Conservation*, 37, 2 (1999)132-136. <http://www.jstor.org/stable/1506405>.
- [23] R.J.H. Clark, R.R. Hark, N. Salvadó, S. Butí, T. Pradell, Spectroscopy study of mural paintings from the Pyrenean Church of Saint Eulàlia of Unha, *J. Raman Spectrosc.* (2010). <https://doi.org/10.1002/jrs.2687>.
- [24] J. Pérez-Arantegui, C. Pardos, J.-L. Abad, J.-R. García, Microcharacterization of a Natural Blue Pigment Used in Wall Paintings During the Romanesque Period in Northern Spain. *Microscopy and Microanalysis*, 19, 6 (2013) 1645-52 DOI: 10.1017/S1431927613013391
- [25] F. Daniel, B. Laborde, A. Mounier, E. Coulon. Le pigment d'aérinite dans deux peintures murales romanes du Sud- Ouest de la France. *ArcheoSciences, Revue d'archéométrie*, 32 (2008) 83-91 DOI: 10.4000/archeosciences.987. URL: <https://www.cairn.info/revue-archeosciences-2008-1-page-83.htm>
- [26] Museu Nacional d'Art de Catalunya. Absis de Sant Climent de Taüll (en línia). Barcelona [consulta 15 març 2021] disponible a <https://www.museunacional.cat/ca/colleccio/absis-de-sant-climent-de-taull/mestre-de-taull/015966-000>
- [27] M. Pagès. Sant Climent de Taüll. Noves pintures, nova lectura. *Anuari Verdaguer*, 21 (2013) 151-179
- [28] J. Pijoan. J. S. Climent de Tahull. Sta. Maria de Tahull. Sta. Maria de Bohí. Sta. Maria d'Àneu. S. Pere del Burgal. *Les pintures murals catalanes*, III (1911) 27
- [29] J. Gudiol i Cunill. Els primitius. Primera part. Els pintors i la pintura mural. *La Pintura Migeval Catalana*, I (1927) 161-190.
- [30] J. Folch i Torres. La peinture murale. La Catalogne à l'époque romane. *Cicle de conférences faites à la Sorbonne en 1930*, l'âm.V (1932) 113, 122, 124-125,
- [31] G. Richert. Les fresques de Tahull. *Gazette des Beaux Arts. Germantown*, VI (1930) 65-79.
- [32] J. Ainaud. Sant Climent de Taüll. Introducció a l'estudi de l'art romànic català. *Fons d'art romànic català del Museu Nacional d'Art de Catalunya. Catalunya Romànica*, I (1994) 323-327
- [33] S. Alcolea i Blanch. La missió atqueològica-jurídica de l'Institut d'Estudis Catalans a la Vall d'Aran i Alta Ribagorça, 19; Taula de correlacions, 24-27; Materials i documentació de la missió, 33, 46-47, 48-49, 67, 68, 97; 98; 99; 158; 195. *Recull de textos complementaris*. 208-209; 211. *A La missió arqueològica del 1907 als Pirineus* (2008).
- [34] E. Carbonell. Sant Climent de Taüll, La Ribagorça. *Catalunya Romànica*, XVI. (1996) 240-250.
- [35] E. Delaruelle. Les fresques de Tahull, le décor du sanctuaire de Saint-Sernin de Toulouse et Saint-Jacques de Compostelle. *Actes du Deuxième Congrès International d'études Pyrénéennes*, Luchon-Pau, 1954. *Tolosa de Llenguadoc*, 6 (1957) 37-42.
- [36] M. Castiñeiras. Absis central de Sant Climent de Taüll. *Els Grans Museus de Catalunya*, Barcelona: *Història de l'Art Català*, 10 (2005) 22-23.
- [37] M. Guardia. Taüll. *Enciclopedia dell'arte medievale*, XI (2000) 83-85.

- [38] [M. Marquès. Restauració de les pintures murals de Sant Climent de Taüll. A Giráldez, Vendrell (coord.) *Romànic de muntanya: materials, tècniques i colors*. Calella: El Clavell (2010) 135-149.
- [39] Marquès, M. Sant Climent de Taüll. La restauració de les pintures murals i les aportacions a l'estudi del monument. Tesis doctoral. Universitat de Barcelona. Facultat de Belles Arts. (2016).
- [40] N. Salvadó, S. Butí, N. Oriols. *Presa de mostres de policromies*. Barcelona: Departament de Cultura i Mitjans de Comunicació. Col·lecció Museus Documentació (2008) ISBN 84-393-6756-2
- [41] D.C. Winfield, D. C. Middle and Later Byzantine Wall Painting Methods. A Comparative Study. *Dumbarton Oaks Papers*, 22 (1968) 61-139.
- [42] P. Mora, L. Mora, P. Philippot. *Conservation of wall paintings*. London; Boston: Butterworths (1984). ISBN. 0408108126 9780408108126
- [43] R. Mayer. *The Artist's Handbook: Of Materials and Techniques*. New York: Viking Penguin (1991). ISBN10 0670837016
- [44] H.D. Ruan, R.L. Frost, J.T. Kloprogge, L. Duong, Infrared spectroscopy of goethite dehydroxylation: III. FT-IR microscopy of in situ study of the thermal transformation of goethite to hematite, *Spectrochim. Acta -Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 58 (2002) 967–981 [https://doi.org/10.1016/S1386-1425\(01\)00574-1](https://doi.org/10.1016/S1386-1425(01)00574-1).
- [45] [45a] M. Ritz, L. Vaculíková, E. Plevová, Identification of clay minerals by infrared spectroscopy and discriminant analysis, *Appl. Spectrosc.* 64 (2010) 1379–1387. <https://doi.org/10.1366/000370210793561592>. [45b] L. Vaculíková and E. Plevová. Identification of clay minerals and micas in sedimentary rocks *Acta Geodyn. Geomater.* 2, 2, 138 (2005)167-175
- [46] R.E. Denison, D.W. Kirkland, R. Evans, Using strontium isotopes to determine the age and origin of gypsum and anhydrite beds, *J. Geol.* 106 (1998) 1–17. <https://doi.org/10.1086/515996>.
- [47] F. Matano, M. Barbieri, S. Di Nocera, M. Torre, Stratigraphy and strontium geochemistry of Messinian evaporite-bearing successions of the southern Apennines foredeep, Italy: Implications for the Mediterranean “salinity crisis” and regional palaeogeography, *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 217 (2005) 87–114. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2004.11.017>.
- [48] E. Franceschi, F. Locardi, Strontium, a new marker of the origin of gypsum in cultural heritage, *J. Cult. Herit.* 15 (2014) 522–527. <https://doi.org/10.1016/j.culher.2013.10.010>.
- [49] Mohanu, D. Mohanu, I. Gomoiu, O.H. Barbu, R.M. Fechet, N. Vlad, G. Voicu, R. Truşcă, Study of the frescoes in Ioneşti Govorii wooden church (Romania) using multi-technique investigations, *Microchem. J.* 126 (2016) 332–340. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2015.12.020>.
- [50] K. Helwig, K., A note on burnt yellow earth pigments: documentary sources and scientific analysis *Stud. Conserv.* 42 (1997) 181–188 <https://doi.org/10.2307/1506714>
- [51] D. Hradil, T. Grygar, J. Hradilová, P. Bezdica, P. Clay and iron oxide pigments in the history of painting. *Applied Clay Science*, 22 (2003) 223–236 [https://doi.org/10.1016/S0169-1317\(03\)00076-0](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(03)00076-0).
- [52] A. Coccato, L. Moens, P. Vandenabeele, On the stability of mediaeval inorganic pigments: A literature review of the effect of climate, material selection, biological activity, analysis and conservation treatments, *Herit. Sci.* 5 (2017). <https://doi.org/10.1186/s40494-017-0125-6>.
- [53] S. Aze. Alterations chromatiques des Pigments au plomb dans les œuvres du patrimoine -Etude expérimentale des altérations observées sur les peintures murales. [en línia] (2005) Disponible a: <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00079251>.
- [54] J. Winter, *The Characterization of Pigments Based on Carbon*. Published by: Taylor & Francis , Ltd . on behalf of the International Institute for Conservation of Historic and Artistic Works Stable 28 (1983) 49–66 URL : <https://www.jstor.org/stable/1506050> R
- [55] A. Medalia, L. Richards. Tinting strength of carbon Black. *Journal of Colloid And Interface Science*, 40, 2 (1972) 233–252. doi: 10.1016/0021- 9797(72)90013-6.
- [56] Daniel V. Thompson. *The materials and techniques of medieval painting*. (New Dover publication first published in 1956) Dover publications (2016).

- [57] C. Serrade. La nef de Saint-Savin: deux ateliers, deux techniques, approche archéologique des peintures. A *La peinture murale à l'époque romane. Actes des XLVIIes Journées romanes de Cuxa 6-11 juillet 2015*. Les cahiers de Saint-Michel de Cuxa, XLVII (2016) 103-116
- [58] H. Howard. *Pigments of English Medieval Wall Painting*. London: Archetype Publications (2003) ISBN 1873132484
- [59] H. Béarat, M. Fuchs, M. Maggetti, D. Paunier. Roman Wall Painting: Materials, Techniques, Analysis and Conservation. Proceedings of the International Workshop, Fribourg, 7-9 March 1996. Friburg: Institute of mineralogy and Petrography, University of Fribourg (1997) ISBN 2-9700132-0-7
- [60] S. Aze, J.M. Vallet, V. Detalle, O. Grauby, A. Baronnet, Chromatic alterations of red lead pigments in artworks: A review, *Phase Transitions*, 81 (2008) 145–154. <https://doi.org/10.1080/01411590701514326>.
- [61] J.P. Petushkova, N.N. Lyalikova, Microbiological Degradation of Lead-Containing Pigments in Mural Paintings. Published by : Taylor & Francis, Ltd. on behalf of the International Institute for Conservation of Historic and Artistic Works, 31 (1986) 65–69.
- [62] E. Ayalew, K. Janssens, K. De Wael, Unraveling the Reactivity of Minium toward Bicarbonate and the Role of Lead Oxides Therein, *Anal. Chem.* 88 (2016) 1564–1569. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.5b02503>.
- [63] V. Gaudard, D. Martos-Levif, V. Detalle, B. Trichereau, D. Brissaud. Les couleurs des peintures murales romanes pyrénéennes: l'apport de l'étude des peintures conservées dans l'église Saint-Pierre d'Ourjout à Bordes-Uchentein (Ariège) *Patrimoines du sud*, 7 (2018) 70-86
- [64] F. Piqué, G. Verri, G. *Organic Materials in Wall Paintings*. Los Angeles: The Getty Conservation Institute (2015) [en línia] disponible a: https://www.getty.edu/conservation/publications_resources/pdf_publications/omwp_report.html
- [65] S. Sotiropoulou, Z.E. Papiiaka, L. Vaccari. Micro FTIR imaging for the investigation of deteriorated organic binders in wall painting stratigraphies of different techniques and periods. *Microchemical Journal* 124 (2016) 559–567 [dx.doi.org/10.1016/j.microc.2015.10.002](https://doi.org/10.1016/j.microc.2015.10.002)
- [66] F. Cariati, L. Rampazzi, L. Toniolo, A. Pozzi, A. Calcium oxalate films on stone surfaces: experimental assessment of the chemical formation. *Studies in Conservation*, 45, 3 (2000), 180-188 <http://www.jstor.org/stable/1506764>
- [67] M.P. Merrifield. The art of fresco painting, as practised by the old Italian and Spanish masters, with a preliminary inquiry into the nature of the colours used in fresco painting, with observation and notes. Londres: C. Gilpin, (1846) disponible a <https://babel.hathitrust.org/cgi/pt?id=uc2.ark:/13960/t1vd6qx6x&view=1up&seq=16>
- [68] M. Del Monte, C. Sabbioni, G. Zappia. The origin of calcium oxalates on historical buildings, monuments and natural outcrops. *Science of the total Environment*, 67, 1 (1987) 17-39 [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(87\)90063-5](https://doi.org/10.1016/0048-9697(87)90063-5).

Capítol 4

El procés de carbonatació en la pintura mural al fresc



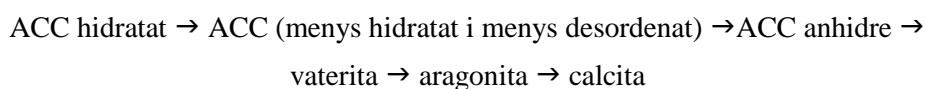
Gota de dissolució saturada de Ca(OH)_2 - Microscòpia òptica (reflexió, camp clar)

4.1 INTRODUCCIÓ

Per poder definir la tècnica pictòrica -fresc i/o sec- d'una pintura mural sobre un morter de calç, cal primer determinar quines evidències deixa el procés de carbonatació en els diferents estrats que la constitueixen, és a dir, a la capa superficial, a la capa pictòrica i a l'estrat d'unió entre aquesta i el morter. En els morters de calç, l'aigua retinguda en l'estructura porosa desenvolupa un paper decisiu en la carbonatació i el grau de sobresaturació determina la nucleació i el creixement dels cristalls de carbonat de calci CaCO_3 . Resten encara, però, molts aspectes per conèixer referents a la naturalesa dels compostos formats i a la seva distribució.

En una pintura al fresc, igual que en els processos de biomineralització, el carbonat de calci es forma en matrius aquoses en condicions ambientals de pressió i temperatura. És per això, que plantegem la hipòtesi que el procés de carbonatació en un fresc i els compostos finals que s'hi formen són similars als biogènics.

El carbonat de calci, un dels biominerals més comú, es presenta en diferents polimorfs, obtinguts per mecanismes de carbonatació que, en condicions de sobresaturació, segueixen la següent seqüència de formació de compostos cada cop més estables [1, 2]:



En funció de les condicions de l'entorn, cada un d'aquests polimorfs pot estabilitzar-se, tot i que la fase inicial sempre és el carbonat de calci amorf, ACC, el compost més soluble, i la fase final sovint és la calcita, el més estable i insoluble dels polimorfs de CaCO_3 .

4.1.1 Carbonat de calci amorf i fases transitòries

Carbonat de calci amorf, ACC. L'estructura suggerida per l'ACC és una xarxa d'àtoms de calci que creen una distribució de canals connectats que allotgen grups carbonat CO_3^{2-} i molècules d'aigua, el que explica que l'ACC presenti un aspecte gelatinós [3]. L'empaquetament del calci en aquesta estructura pot variar, de manera que la seva densitat s'apropa a la de la calcita, l'aragonita o bé la vaterita, tot creant ordenaments de curt abast o proto-estructures diverses, fet definit amb el concepte de poliamorfisme [4]. L'ACC sense cap mena d'ordenament de curt abast s'estabilitza quan s'aïlla d'un entorn aquós. Molts dipòsits d'ACC estables *in vivo* també es mantenen un cop extrets de l'organisme. Així es va poder identificar l'ACC per primera vegada, a principis del segle XX, en observar sota el microscopi, amb polaritzadors creuats, carbonat de calci biogènic i determinar l'absència de birefringència com a conseqüència de la seva isotropia [1]. Les formes estables d'ACC presenten una composició aproximada a $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, en canvi les formes amb menys quantitat d'aigua, o anhidres, són inestables i transitòries. S'ha especulat que l'elevat

desordre estructural de l'ACC hidratat obtingut a partir d'alts nivells de sobresaturació li proporciona una estabilitat cinètica intrínseca enfront de la cristallització [5, 6].

Solubilitat del carbonat de calci amorf, ACC. Segons quines siguin les condicions experimentals de formació de l'ACC hidratat, poden obtenir-se estructures amb diferents graus d'hydratació i/o mides de partícula, i això determina diferents valors de solubilitat per l'ACC (taula I). S'ha observat una correlació lineal directa entre el grau d'hydratació i la solubilitat, mentre que la relació és inversa pel que fa a la mida de partícula. Són més solubles els ACC més hidratats i/o amb diàmetres de partícula més petits. Certs additius en el medi poden condicionar el diàmetre assolit. En presència d'electròlits fortament hidratats el temps de vida de les espècies de pre-nucleació s'allarga i l'ACC acaba desenvolupant mides de partícula més petites. [7]. En tot cas, hi ha una notable diferència de solubilitat entre la calcita i l'ACC hidratat. El carbonat de calci amorf és de l'ordre de 100 vegades més soluble que la calcita⁷⁵.

Influència de la sobresaturació. En condicions de sobresaturació la carbonatació és doncs un procés continuat. S'inicia amb la formació d'un líquid dens que evoluciona cap a la formació d'ACC hidratat, i aquest, progressivament, dona lloc a estructures menys hidratades fins a arribar a l'ACC anhidre [8]. Aquest líquid dens conté clústers de pre-nucleació que s'agreguen i formen nanopartícules d'ACC. Els clústers de pre-nucleació són associacions dinàmiques dels ions calci Ca^{2+} i dels ions carbonat CO_3^{2-} o dels parells iònics $\text{CaCO}_3^0_{(\text{aq})}$ que formen cadenes lineals, cadenes ramificades o anells, on l'aigua s'integra formant part de l'estructura desordenada⁷⁶ [9,10]. En condicions de sobresaturació també s'observa que es formen dues fases líquides diferenciades en la dissolució inicial i que es genera primer un precipitat gelatinós. S'ha descrit aquest procés dient que es forma una emulsió de líquids de diferents densitats que experimenta una separació de fases líquid-líquid tipus binodal o *spinodal* [11, 12].

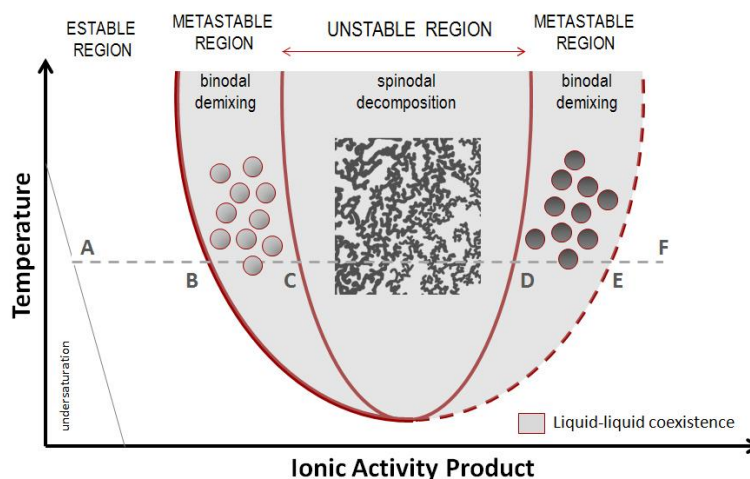
Faatz, Gröhn i Wegner, el 2004 [6] varen proposar la utilització de diagrames de separació de fases com a model per explicar la precipitació del carbonat de calci amorf. Posteriorment, en altres estudis [11, 13 i 14] s'ha insistit en el seu ús per veure com els sistemes $\text{Ca}^{2+}/\text{CO}_3^{2-}/\text{H}_2\text{O}$ passen per diferents regions de separació de fases, incloses separacions líquid-líquid (binodal i/o espinodal) a mesura que augmenta el producte d'activitats iòniques⁷⁷ i, per tant, la sobresaturació. Aquestes regions, per a un valor concret de temperatura, estan determinades pels punts A,B,C,D,E i F representats a la **Figura 4.1**.

⁷⁵ A temperatura ambient, la solubilitat de la calcita és de $3.3 \cdot 10^{-9}$ mol/L [27] i la solubilitat de l'ACC és de $4 \cdot 10^{-7}$ mol/L [L. Brecevic, A.E. Nielsen, 1989] [26].

⁷⁶ Aquest tipus d'estructura s'han anomenat DOLLOP, de l'anglès Dynamically Ordered Liquid-like Oxyanion Polymer [Henzler et al., 2018] [55].

⁷⁷ Quan el producte de les activitats iòniques $\text{IAP} = \alpha \text{Ca}^{2+} \cdot \alpha \text{CO}_3^{2-}$ on $\alpha \text{Ca}^{2+} = \gamma [\text{Ca}^{2+}]$ i $\alpha \text{CO}_3^{2-} = \gamma [\text{CO}_3^{2-}]$ (IAP de l'anglès Ionic Activity Product) supera el producte de solubilitat (Ks) d'una determinada fase, llavors el medi es considera sobresaturat respecte aquesta fase, i el nivell de sobresaturació es pot calcular de diferents maneres: $S = (\alpha \text{Ca}^{2+} \cdot \alpha \text{CO}_3^{2-} / K_{\text{sp}})^{1/2}$ [Andreassen, 2012] [5]; $\beta = \text{IAP} / K_{\text{sp}}$ [Hernández, 2009; Buckley, 1951] [29]; $\sigma = \ln(\text{IAP} / K_{\text{s}})$ [Teng, Dove, Orme, De Yoreo, 1998] [57] o $\text{SI} = \log(\text{IAP} / K_{\text{s}})$ [Tobler, 2016, Cizier, 2012, Parkhurst, 1995, 2000] [31, 43].

Figura 4.1. Esquema del diagrama de fases binari suggerit per les dissolucions aquoses de carbonat de calci, que inclouen regions de coexistència de fases líquid-líquid. Adaptat de les referències [6, 9 i 11]



Regió AB. La concentració dels ions en el líquid mare de la solució és baixa, i es forma un sistema homogeni, del qual se separa un precipitat sòlid de carbonat de calci [6, 11, 13].

Regió BC. Augmenta la concentració molt per damunt la sobresaturació. Es formen dues fases líquides de concentracions i densitats diferents i es produeix una separació de fases binodal. Es caracteritza per la nucleació i creixement de gotes que esdevenen partícules de forma esfèrica [6].

Regió CD. Es produeixen uns patrons de distribució bidimensionals, molt característics, en forma de cadenes, resultat del què s'anomenen fluctuacions *spinodals* entre fases líquides que interactuen. Aquest tipus de separació es dona quan hi ha difusió d'un dels components entre les dues fases i es crea un sistema en conjunt inestable. En models teòrics pel carbonat de calci, s'ha constatat que la separació *spinodal* es produeix quan el nombre de coordinació Ca-C en els clústers de prenucleació augmenta i disminueix l'aigua d'hidratació [13].

Regions DE i EF. En sobresaturacions extremadament altes, les concentracions en els dos líquids són tan elevades que tendeixen a igualar-se. Això afavoreix la coalescència de les partícules esfèriques formades en la regió DE [6] o la formació d'una única fase líquida densa en la regió EF [11].

Aquests models, que descriuen la formació d'un líquid dens o de clústers de prenucleació, discrepen dels models clàssics de nucleació i creixement cristal·lí, que defineixen que els cristalls de CaCO_3 es formen per l'addició de monòmer sobre monòmer, combinant-se de la manera energèticament més favorable per construir estructures tridimensionals periòdiques, sense formes intermèdies [15, 16, 17]. Els models clàssics, tanmateix, poden explicar la cristal·lització del CaCO_3 en sistemes de concentracions diluïdes, allunyades de les condicions de sobresaturació, on el control de la reacció no sigui cinètic i, per tant, es formin directament els productes

termodinàmicament més estables⁷⁸ (Figura 4.2) [18, 19]. La interrelació entre els diferents models és una alternativa que s'està revisant [19].

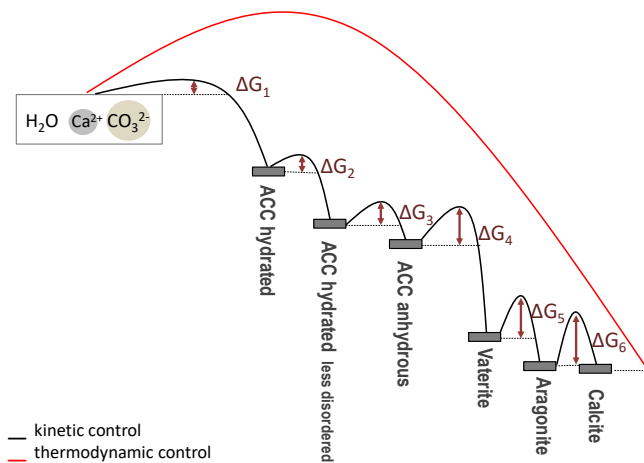


Figura 4.2. Esquema d'un hipotètic *energy landscape* o diagrama d'estabilitat pel sistema carbonat de calci, adaptat de les referències [16 i 20]. La posició relativa per a l'estabilitat de les diferents fases de CaCO_3 s'ha determinat a partir del càlcul de l'entalpia relativa a la calcita i presenta el mateix ordenament que si es considera l'energia lliure ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$) atès que a temperatura ambient, $T\Delta S$ representa un 10-20% del valor de ΔH [19]. Les representacions dels camins de control termodinàmic i cinètic no corresponen a valors calculats, sinó que són una proposta gràfica explicativa.

Fases transitòries. El mecanisme concret a través del qual l'ACC hidratat es transforma en un polimorf cristal·lí anhidre és encara també una qüestió en discussió [8]. Una possibilitat és que l'ACC localment ordenat formi el corresponent polimorf cristal·lí per la reorganització interna en estat sòlid (*solid-state transition*). Una altra via possible és un procés de dissolucions i (re)precipitacions successives (*solution mediated transformation*) on la forma més soluble, metaestable, es dissol en el medi a partir del qual precipita simultàniament la fase menys soluble i més estable [21]. Hi ha encara una tercera proposta que combina totes dues vies [22].

En els mecanismes de dissolució-precipitació⁷⁹, la presència d'aigua és imprescindible, encara que sigui a nivell superficial, en forma de capes nanomètriques damunt de les estructures sòlides⁸⁰ [8]. L'ordre de precipitació i solubilització de les diferents fases de carbonat de calci coincideix amb l'ordre de les seves solubilitats (taula 1) correlacionades amb els valors d'energia lliure/entalpia representats a la Figura 4.2. Després de formar-se ACC hidratat, aquest es dissol i dona lloc a l'ACC anhidre, en un procés exotèrmic i irreversible [20]. Si el sistema es deixa evolucionar lliurement, després de la dissolució de l'ACC anhidre, el polimorf final que s'obté és la calcita, per ser la fase més insoluble de CaCO_3 . No obstant això, hi ha molts resultats experimentals en els

⁷⁸. En condicions de sobresaturació sempre es formen els compostos més solubles, metaestables, i no els més estables termodinàmicament, el que indica que el control de la reacció és cinètic. Wilhelm Ostwald, el 1897, va publicar aquesta regla empírica coherent amb resultats experimentals posteriors i amb les teories no clàssiques sobre mecanismes de cristal·lització [Ostwald, W. Z. Phys. Chem. 1897, 22, 289] [56]. Els compostos més solubles són els que tenen energies lliures superficials més baixes ($\text{Ln } K_s = -\Delta G/RT$) que es relacionen amb aquells que presenten energies d'enllaç més febles i entorns de coordinació més fàcilment deformables ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$), és a dir, valors d'entalpia baixos i valors d'entropia alts, que corresponen a fases amb un grau de desordre elevat [Navrotsky, 2004] [23].

⁷⁹ La conclusió d'alguns estudis és que la formació del CaCO_3 , a partir de la reacció del Ca(OH)_2 amb el CO_2 , té lloc a través de dissolucions i (re)precipitacions. En fer els càlculs del coeficient d'autodifusió del Ca en la calcita, a temperatura ambient i pressió atmosfèrica, s'ha vist que el Ca tardaria a prop de 25000 anys en difondre's al llarg d'una distància d'1 Å, i en canvi els processos de dissolució-(re)precipitació són relativament ràpids. [Rodríguez-Navarro et al. 2015] [8]

⁸⁰ En condicions d'humitat relativa del 85% s'ha determinat la presència d'una capa de 2nm d'aigua superficial envoltant l'ACC [Rodríguez-Navarro et al. 2015] [8]

quals s'ha allargat el temps de vida d'altres fases, metaestables, com l'ACC, la vaterita o l'aragonita, gràcies a la presència en el medi de certes substàncies que modifiquen d'alguna manera l'*energy landscape* i acaben influint en les diferents transformacions [16]. En general, els additius i les condicions de l'entorn incideixen en el resultat final del procés de carbonatació, és a dir, en la fase o fases de carbonat de calci obtingudes i en la seva morfologia [24].

Taula 4.1- Productes de solubilitat de les diferents fases de carbonat de calci

Compost		Ks (25°C)	Referència
ACC hidratat	CaCO ₃ (nH ₂ O)	10 ^{-6,041}	Clarkson [8]
ACC	CaCO ₃ (nH ₂ O)	10 ^{-6,393}	Ljerka Breevi and Damir Kralj [26]
ACC hidratat	CaCO ₃ (nH ₂ O)	10 ^{-6,398xx}	Brevecic and Nielsen [27]
ACC hidratat	CaCO ₃ (nH ₂ O)	10 ^{-7,420}	Gebauer [9]
ACC anhidre	CaCO ₃	10 ^{-7,004}	Navarro [8], Radha [20]
Ikaite	CaCO ₃ 6H ₂ O	10 ^{-7,461}	Ljerka Breevi and Damir Kralj [26]
Monohidrocalcita	CaCO ₃ H ₂ O	10 ^{-7,6}	Ljerka Breevi and Damir Kralj [26]
Vaterita	CaCO ₃	10 ^{-7,914}	CRC Handbook Chemistry and Physics [28]
Aragonita	CaCO ₃	10 ^{-8,336}	CRC Handbook Chemistry and Physics [28]
Calcita	CaCO ₃	10 ^{-8,474}	CRC Handbook Chemistry and Physics [28]

4.1.2 Fases cristal·lines de CaCO₃

Calcita. La calcita presenta diferents creixements cristal·lins i mostra molta riquesa d'hàbits cristal·lins [30]. La formació d'un o altre depèn principalment de la proporció relativa [Ca²⁺]/[CO₃²⁻] i de la concentració iònica del medi, la qual cosa s'explica per les diferències de polaritat que presenten les diverses cares del cristall [31, 32]. En condicions estequiomètriques, que faciliten la formació de CaCO₃⁰ neutre, s'afavoreixen les formes romboèdriques associades a cares no polar. En canvi, en un excés de Ca²⁺, la morfologia del cristall de calcita és típicament escalenoèdrica, associada a cares polars.

Aragonita. En medis naturals l'aragonita es troba, per exemple, formant capes orientades en el nacre. La presència d'ions Mg²⁺ promou la formació d'aquest polimorf de forma eficient, tot i ser més soluble que la calcita [33]. Cristal·litza en el sistema ortoròmbic formant fàcilment cristalls aciculars o prismàtics.

Vaterita. En minerals d'origen biogènic no és rar trobar-hi vaterita. S'ha identificat en perles, per exemple [34]. Presenta diferents morfologies, algunes d'elles lleugerament distorsionats pel que fa a la simetria. La sobresaturació i el pas del temps afavoreixen la transformació de vaterites en forma de flor dendrítica a vaterites esferulítics policristal·lines, en sistemes de carbonat de calci sense additius [35]. S'ha suggerit que quan l'ACC es dissol, es formen esferes de vaterita nanocristal·lina que de seguida s'agreguen per donar pas a esferes policristal·lines micromètriques.

Ikaita. Es tracta d'un carbonat de calci hexahidratat $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ que pot formar cristalls romboèdrics ben definits, de mida entre 10-40 μm , que descomponen a temperatures al voltant de 6-8 °C. Precipita en aigües alcalines amb elevada concentració de fosfats a temperatures al voltant de 0 °C [36].

Monohidrocalcita. Aquest polimorf de composició $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ precipita en condicions similars a les de la formació de l'ACC hidratat, per semblança en l'estequiometria [37]. És rar com a mineral, tot i que s'ha trobat en els sediments d'alguns llacs. S'ha obtingut de forma sintètica en experiments de precipitació amb presència d'ions Mg^{2+} que presenten una elevada entalpia d'hidratació. Probablement, un entorn d'ions Mg^{2+} hidratats envoltant la monohidrocalcita inhibeix la seva deshidratació [38]. Es tracta d'una fase transitòria dels processos de carbonatació i, segons alguns autors, molt ignorada. [39]. Es troben reportades diferents morfologies per la monohidrocalcita. Cristal·litza en formes esfèriques entre 15 i 30 μm quan els precipitats són molt cristal·lins o, altrament, es formen conjunts de plaques amb torsió axial, tipus crostes [37].

Carbonat de calci hemihidratat. Recentment, s'ha identificat una nova fase cristal·lina també hidratada de carbonat de calci, de composició $\text{CaCO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ [40].

Taula 4.2. Relació dels polimorfs cristal·lins de carbonat de calci

Nom	Fórmula química	Sistema cristal·logràfic	Densitat específica ⁸¹
Calcita	CaCO_3	hexagonal (romboèdric)	2,71 g/cm ³
Aragonita	CaCO_3	ortoròmbic	2,95 g/cm ³
Vaterita	CaCO_3	hexagonal	2,65 g/cm ³
Monohidrocalcita	$\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	trigonal	2,95 g/cm ³
Ikaita	$\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	monoclínic	1,77 g/cm ³
Carbonat de calci hemihidratat	$\text{CaCO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$	monoclínic	-

El tipus de polimorf de CaCO_3 que es forma i el seu hàbit cristal·lí, en conclusió, depenen de les condicions de l'entorn, és a dir: de la quantitat d' H_2O , de la temperatura, de la pressió, del grau de sobresaturació, de l'activitat iònica, de l'aportació de CO_2 , del pH, de la proporció relativa $[\text{Ca}^{2+}]/[\text{CO}_3^{2-}]$ etc. Per exemple, la formació de vaterita és més probable quan augmenta la concentració de CO_2 , fet que comporta una disminució del pH de les dissolucions aquoses i, en conseqüència, més presència d'ions HCO_3^{2-} . S'ha determinat que en l'interval de pH entre 8,5 i 10,5 s'afavoreix la formació de vaterita. En canvi, l'aragonita es forma preferentment en un interval de pH entre 10,5 i 11,5 i a temperatures elevades. La formació de calcita es veu afavorida per valors de pH > 11,5 [31, 41, 42].

⁸¹ Base de dades Mindat.org [consulta 7 de desembre 2021], [disponible en línia a mindat.org]

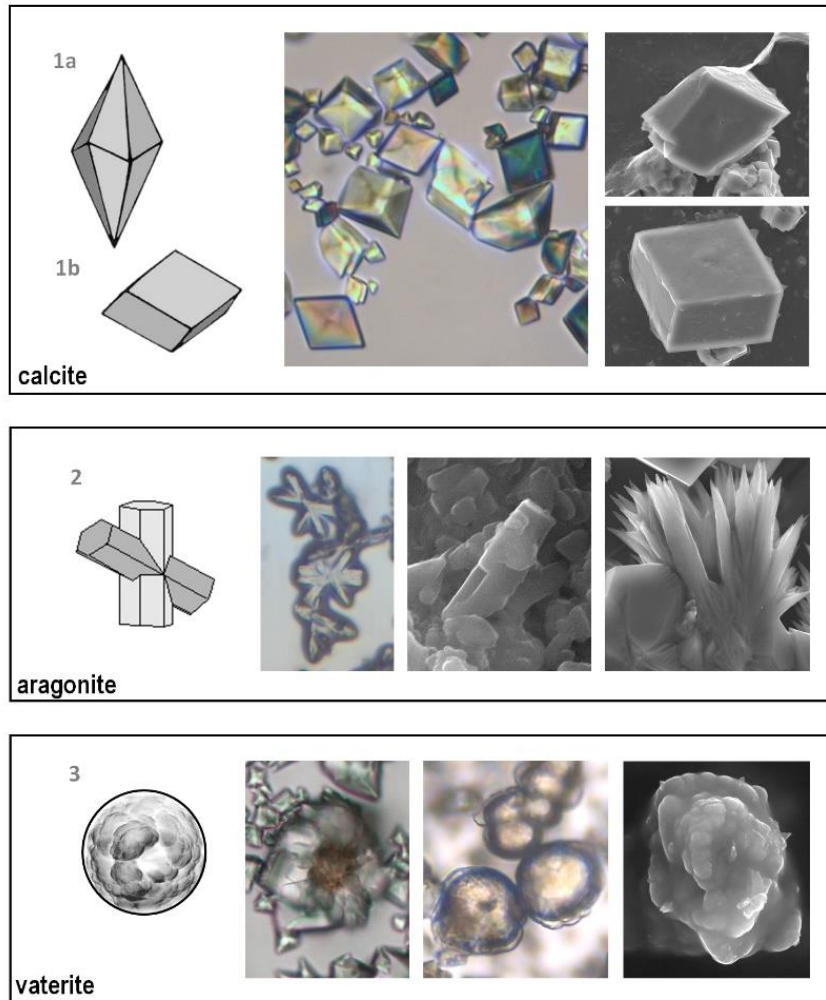


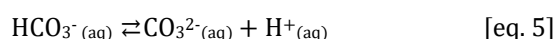
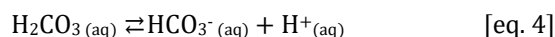
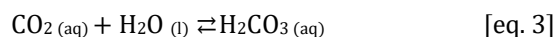
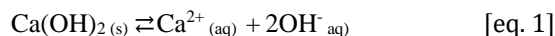
Figura 4.3. Diferents hàbits cristal·lins dels polimorfes anhidres de CaCO₃. 1a :hexagonal escalenòèdric; 1b: hexagonal romboèdric; 2: ortoròmbic prismàtic i 3: hexagonal esferulític. Imatges de microscòpia òptica i electrònica de cristalls formats en les gotes d'aigua de calç (calcítica i dolomítica) preparades segons el procediment exposat en el Capítol 2.

4.1.3 La carbonatació en morters de calç

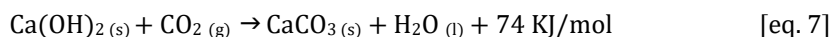
Una de les principals diferències que hi ha en la carbonatació entre els sistemes biogènics i els morters de calç, o els ciments, és el pH. En un morter de calç humit el pH inicial es troba al voltant de 12,3-12,6, i a mesura que es forma CaCO₃ disminueix, típicament fins a valors de pH entre 8 i 9. En l'interval de pH 8-12,5 també es forma ACC. De fet, l'ACC ha estat identificat en morters de calç com una fase inicial transitòria de la carbonatació [8]. S'ha determinat en proves de laboratori que l'ACC que es forma al voltant d'un pH de 12,6 és lleugerament diferent, en tant que presenta un temps de vida més llarg abans de transformar-se en calcita i pot incorporar grups hidroxil OH⁻ a la seva estructura amorfa Ca(CO₃)_(1-x)(OH)_{2x}·yH₂O [43]. Alguns autors suggereixen que la presència de grups hidroxil OH⁻ té efectes inhibidors en la formació de vaterita [44]. Durant la carbonatació de ciments no s'ha identificat vaterita però sí diferents hidroxicarbonats de calci, transitoris, el que porta a definir la carbonatació del

Ca(OH)_2 com un procés gradual de transformacions que acaben convertint la portlandita Ca(OH)_2 en calcita CaCO_3 , passant per fases intermèdies [45].

Per a que es produeixi la carbonatació en un morter de calç inicialment s'han de donar simultàniament dos processos: (i) la dissolució del Ca(OH)_2 en l'aigua retinguda en l'estructura porosa del morter (eq. 1) i (ii) la difusió del CO_2 atmosfèric i la dissolució en la fase aquosa (eq 2) seguit de la seva dissociació (eq. 3, 4, i 5).



Llavors té lloc la reacció entre els ions Ca^{2+} i CO_3^{2-} envoltats de molècules d'aigua (eq. 6). El procés global es resumeix en l'equació 7, que és la reacció que, em síntesi, experimenta el Ca(OH)_2 en reaccionar amb el CO_2 i que trobem extensament reportada a la literatura [47] per representar els quatre passos involucrats en la carbonatació de la portlandita: dissolució del Ca(OH)_2 ; transferència de massa del CO_2 a la fase aquosa i formació de l'anió carbonat; finalment, reacció química i creixement cristal·lí [48, 49, 50]:



En aquesta darrera equació el CaCO_3 obtingut s'associa a la calcita. L'equació no ens aporta cap informació sobre les probables fases transitòries que es puguin formar en les condicions de sobresaturació que s'assoleixen durant l'assecat d'un morter de calç⁸². Condicions que assenyalen que és probable que el procés de carbonatació en una pintura al fresc s'esdevingui sota control cinètic i, conseqüentment, es formin inicialment les fases més solubles de carbonat de calci, és a dir, l'ACC.

En una pintura al fresc, és necessari determinar si es forma ACC hidratat, si s'estabilitza i a on es localitza dins l'estructura estratificada, per establir estratègies de conservació adequades. En cas d'identificar-lo, quan es dissenyen les intervencions de restauració aquoses cal tenir en compte que és més soluble i, a l'hora de definir les condicions d'humitat relativa de l'entorn, cal considerar que pot experimentar reaccions de deshidratació.

⁸² La solubilitat de l'hidròxid de calci ($K_s=10^{-5,299}$) és superior a la dels carbonats de calci (Taula 4.1), el que afavoreix que el producte de les activitats iòniques dels ions Ca^{2+} i CO_3^{2-} en dissolució superi els productes de solubilitat de les fases de carbonat de calci, circumstància que s'anirà afavorint a mesura que l'aigua s'evapori durant l'assecat d'un morter de calç.

Objectiu.

Volem determinar quina distribució estratificada de fases de carbonat de calci genera el procés de carbonatació en una pintura al fresc i veure si es tracta d'un procés continuat en què la portlandita $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en reaccionar amb el CO_2 forma inicialment carbonat de calci amorf, ACC.

4.2 MATERIALS I TÈCNIQUES D'ANÀLISI

Materials. Per monitorar el procés de carbonatació hem preparat dissolucions d'hidròxid de calci a diferents concentracions i suspensions de calç comercial en pasta. La calç comercial en pasta, producte habitual de la pintura al fresc, també l'hem utilitzat per preparar els morters i les maquetes de pintura. A la Taula 4.3 presentem la relació de totes les preparacions seguint els procediments ja descrits anteriorment (vegeu [Capítol 2: Aparta 1.2.3](#)).

Per veure com evoluciona la nucleació i el creixement cristal·lí del carbonat de calci en els sistemes de poca complexitat i a curt termini, hem fet un seguiment de gotes de dissolucions saturades d'hidròxid de calci i d'aigua de calç, algunes d'elles amb pigments blaus dispersats.

El seguiment de l'evolució temporal de la carbonatació del morter de calç s'ha fet diàriament durant els primers 28 dies de carbonatació, i després amb periodicitat anual, fins a arribar als 3 anys. El seguiment ha estat de 4 anys per la maqueta de pintura mural al fresc.

Tècniques d'anàlisi. La microscòpia òptica, tant per reflexió com per transmissió, amb sistemes d'il·luminació amb camp clar, camp fosc i amb llum polaritzada ens ha servit principalment per fer el seguiment de la nucleació i el creixement de fases cristal·lines i amorfes en les gotes de dissolucions de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Per reflexió, també hem obtingut imatges de les seccions transversals de les maquetes. Hem emprat la microscòpia electrònica FESEM per visualitzar morfologies i distribucions de partícules de diàmetre inferior a $1 \mu\text{m}$ en les gotes, ja seques, de dissolucions saturades de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i per obtenir imatges, anàlisis elementals EDS, línies i mapes de distribució d'elements químics de fragments i seccions transversals de les maquetes.

L'espectroscòpia d'infraroig (μFTIR) ha estat molt útil per fer el seguiment temporal del procés de carbonatació, a curt i llarg termini, i identificar les diferents fases de carbonat de calci formades, amorfes i cristal·lines, en les gotes de dissolucions de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i en les maquetes. L'espectroscòpia Raman, de forma complementària, ens ha permès focalitzar l'anàlisi i identificar individualment els cristalls ($1\text{-}20 \mu\text{m}$) formats a les gotes, ja seques, de dissolucions saturades. Gràcies a la $\mu\text{SR-XRD}$ hem pogut identificar fases cristal·lines minoritàries als tels formats sobre les suspensions de calç.

Taula 4.3. Relació de materials de referència preparats

Referència	Descripció i preparació
GCa100	Alíquota d'una dissolució aquosa diluïda de Ca(OH) ₂ Merck 1.02047, preparada amb 1 mL GCa + 100 mL H ₂ O qualitat PAI Panreac 701074
GCa	Alíquota d'una dissolució aquosa saturada de Ca(OH) ₂ Merck 1.02047
LCa	Calç comercial, en pasta, tipus CL90 S PL segons la norma EN 459-1, que conté un percentatge minoritari (<2%) de compostos de Mg
DCa	Alíquota de la dissolució saturada obtinguda a partir de la LCa (180 g de calç en pasta LCa en 200 mL de suspensió aquosa, deixada reposar)
DCa_aerinita	Alíquota de la dispersió del pigment blau aerinita en la dissolució saturada DCa
DCa_lapis	Alíquota de la dispersió del pigment lapislàtzuli KREMER 10540 en la dissolució saturada DCa
DCa_atzurita	Alíquota de la dispersió del pigment atzurita KREMER 10200 en la dissolució saturada DCa
TCa	Tel superficial format sobre la preparació d'aigua de calç DCa, en recipient tancat, després d'un any.
MCa	Maqueta de morter amb dues capes: (1)allisat i (2) remolinat (1) Capa de Calç LCa + Sorra prima V6, 0,1-0,4 mm, Sibelco Hispania ref. ZF-V00S (en proporció 3:1 v/v) . (2) capa de Calç LCa + sorra gruixuda Ca07, 0,3-1,2 mm, Sibelco Hispania, ref. ZF-V07S (en proporció13:1 v/v) .
MCa-4	Maqueta de la capa d'allisat del morter de ~1 mm de gruix, aplicat sobre portaobjectes de vidre. Composició: calç LCa + Sorra prima V6, 0,1-0,4 mm, Sibelco Hispania ref. ZF-V00S (en proporció 3:1 v/v)
Fe2Ca	Maqueta de pintura mural realitzada depositant una dispersió aquosa de pigment vermell de Fe Kremer 48651 sobre el morter humit MCa

4.3 RESULTATS I DISCUSSIÓ

4.3.1 Carbonatació de dissolucions diluïdes i saturades de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i del tel superficial format sobre la dissolució sobrenedant d'una suspensió de pasta de calç.

El seguiment de la carbonatació de l'hidròxid de calci $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en gotes de dissolucions diluïdes i saturades [ref. GCa100, GCa i DCa de la Taula 4.3] ens ha possibilitat identificar com es reproduïxen algunes de les característiques pròpies de la carbonatació dels sistemes biogènics.

Influència de la sobresaturació: formació d'ACC. Segons quina sigui la concentració de la dissolució de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, es formen fases de carbonat de calci diferents en el perímetre de les gotes, allà on hi ha menys quantitat d'aigua i s'evapora abans (Figura 4.4).

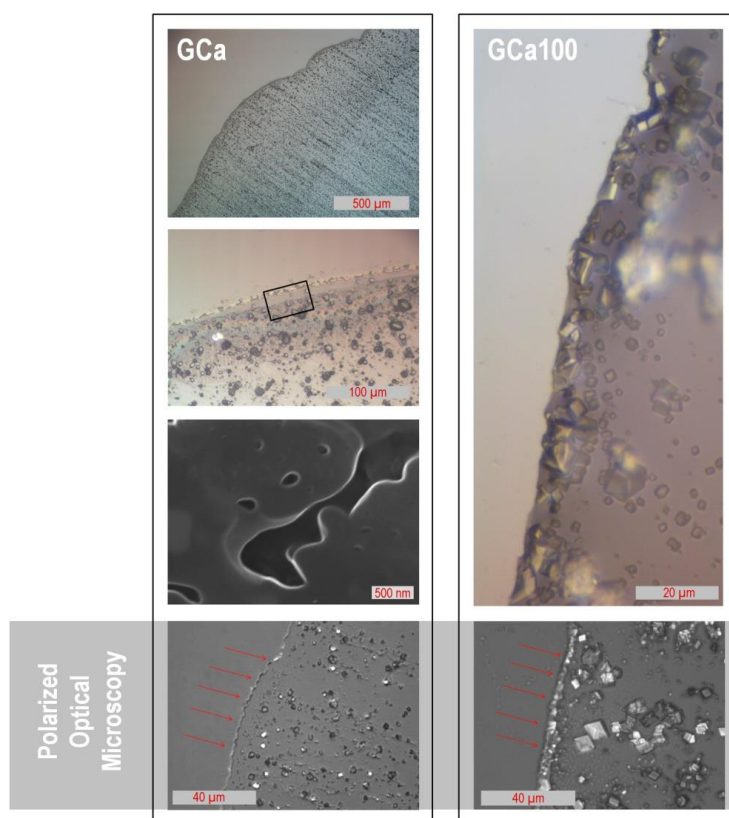


Figura 4.4. Imatges de microscòpia òptica on es comparen les estructures formades en el perímetre de les gotes GCa saturada i GCa100 diluïda.

En el perímetre de la gota GCa (saturada) es forma un recobriment gelatinós, iridescent en camp clar, i amorf, com s'observa en la imatge de microscòpia electrònica SEM (3a de l'esquerre).

En canvi, en el perímetre de la gota GCa100 (diluïda) es formen estructures cristal·lines.

En les imatges obtingudes amb llum polaritzada, no s'observa birefringència en el perímetre de la gota saturada GCa, on s'hi ha identificat ACC, i es compara amb la birefringència de les partícules cristal·lines (identificades com calcita) formades en el perímetre de la gota diluïda GCa100.

En les gotes de dissolucions diluïdes s'hi formen cristalls birefringents identificats com calcita, i en les gotes de dissolucions saturades hi hem observat la formació d'un gel que acaba formant una pel·lícula vítria, sense birefringència i iridescent en camp clar, que hem identificat com carbonat de calci amorf, ACC. En les imatges SEM d'aquesta pel·lícula amorfa, amb aspecte d'un líquid dens vitrificat, hi podem veure que conté agregats de nanopartícules (de l'ordre de 100-200 nm) (Figura 4.5).

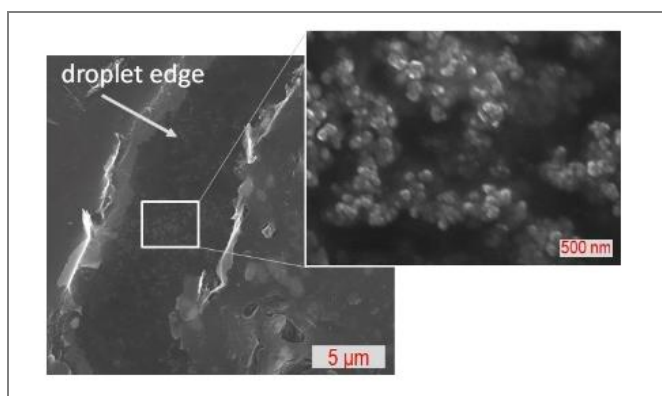


Figura 4.5. Imatges de microscòpia electrònica SEM del perímetre d'una gota DCa, on s'observa la presència d'agregats de nanopartícules.

En l'espectre d'infraroig obtingut hi veiem un desdoblament de la vibració asimètrica de l'ió carbonat ν_3 a 1415 i 1474 cm^{-1} , característic de l'ACC, així com l'absència de bandes de la vibració simètrica ν_4 pròpies dels polimorfs cristal·lins (713 cm^{-1} calcita, 745 cm^{-1} vaterita i 700/712 cm^{-1} aragonita). La baixa simetria de l'ACC es constata per la presència d'una banda ampla de poca intensitat, a 1075 cm^{-1} , associada a la vibració ν_1 de tensió simètrica dels carbonats i també perquè, comparat amb les formes cristal·lines, la banda associada a la vibració ν_2 de flexió asimètrica dels carbonats és més ampla i desplaçada a 867 cm^{-1} . La banda poc intensa a 1645 cm^{-1} (H-O-H vibració de flexió) i la banda ampla entre 3200-3400 cm^{-1} (O-H vibració de tensió) indiquen la presència d'aigua estructural a l'ACC, $\text{CaCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Figura 4.6).

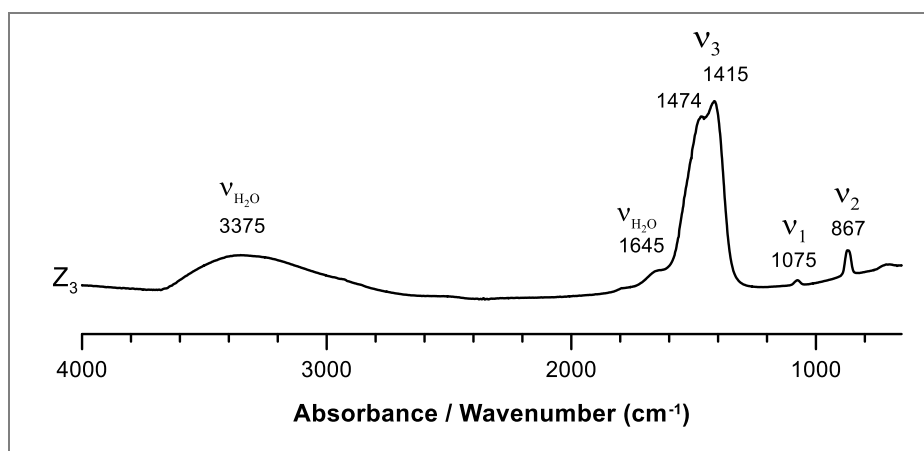


Figura 4.6. Espectre μFTIR de la pel·lícula vítria formada en el perímetre de la gota (zona Z_3)

L'ACC hidratat no es forma en dissolucions amb concentracions per sota del seu valor de K_s , per això només l'hem identificat en la gota GCa que correspon a una dissolució saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ⁸³ i en les zones amb major concentració de CO_3^{2-} , en el perímetre i, com ara veurem, en el menisc de la gota.

⁸³ Constatem així que no tots els preparats aquosos de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ són aptes per elaborar una pintura al fresc perquè, com veurem, és necessària la formació d'ACC hidratat, atès que és clau el paper que hi desenvolupa.

Separació de fases líquides. En el menisc de les gotes de dissolucions saturades de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (zona Z_1 de les gotes GCa), simultàniament al gel que es crea en el perímetre (zona Z_3), es formen unes petites partícules esferulítiques, de densitat probablement diferent de la dissolució inicial, primer aïllades i després agregades en cadenes i plans. Es tracta de partícules de carbonat de calci amorf que podem classificar en dues tipologies (I i II). Les partícules de tipus I, per coalescència formen plans iridescents, observades per reflexió són lluminoses, i per transmissió presenten un halo brillant (Figura 4.7). Les partícules de tipus II estan agregades formant cadenes (Figura 4.7) i són més opaques per transmissió. A la Figura 4.8 es poden veure dues imatges obtingudes per microscòpia electrònica SEM de les partícules de tipus I i de tipus II. Les distribucions espacials que presenten s'assimilen als patrons bidimensionals de separació de fases líquid-líquid, binodal i *spinodal*, respectivament (Figura 4.9).

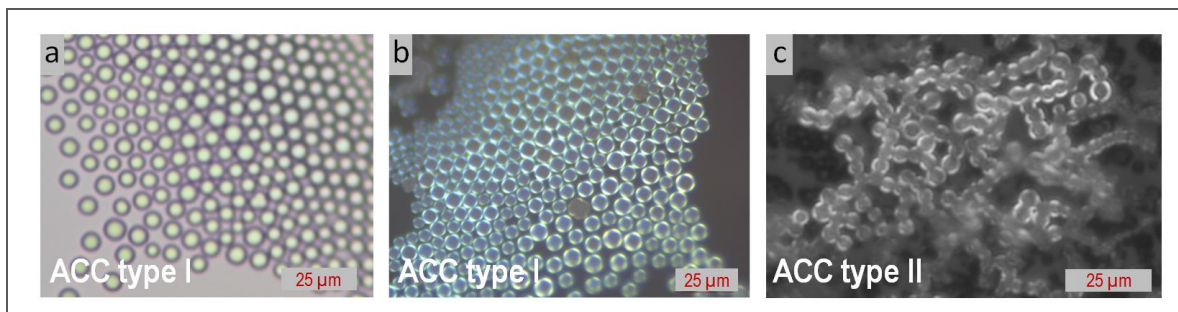
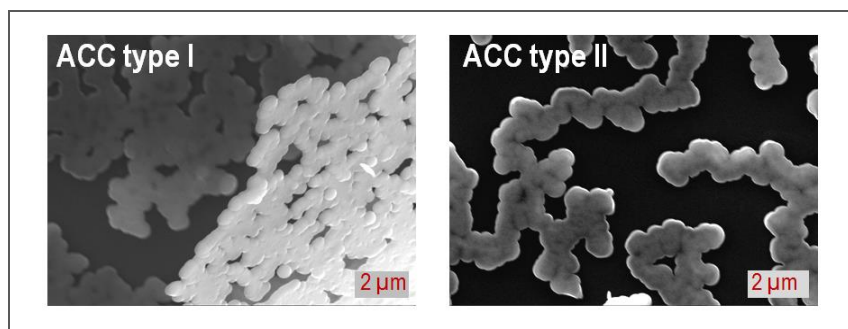


Figura 4.7. Imatges de microscòpia òptica de les partícules esferulítiques formades en el menisc de la gota: (a) per transmissió amb llum polaritzada, (b) per reflexió amb camp clar i (c) per reflexió amb camp fosc.

Figura 4.8. Imatges de microscòpia electrònica SEM-SE de les partícules esferulítiques formades en el menisc de la gota



En el menisc de les gotes es donen unes condicions de sobresaturació que afavoreixen la coexistència de dues fases líquides que s'acaben separant (regió BE de la Figura 4.10). En canvi, en el perímetre de la gota, pel que hem vist, el nivell de sobresaturació és tant elevat que s'acaba formant una única fase líquida densa que vitrifica, tal com suggereixen els diagrames de fases (regió EF de la Figura 4.10).

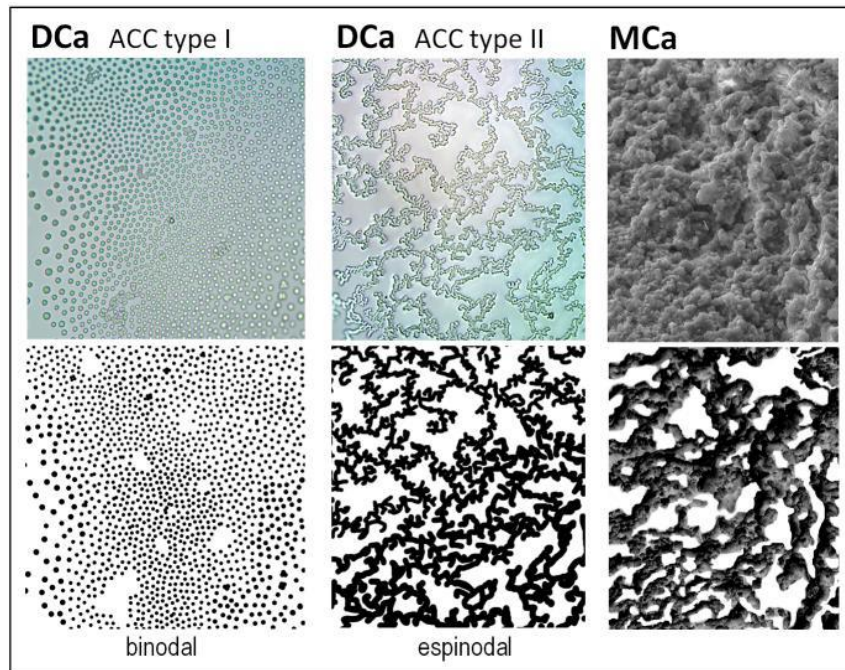


Figura 4.9. Imatges de microscòpia òptica i electrònica on s’observa la distribució bidimensional de les partícules d’ACC tipus I i II coincidents amb els models de separació de fases líquid-líquid binodal i espinodal. La distribució de les partícules de CaCO_3 a l’interior dels morters de calç MCa és similar a la distribució en cadenes de les gotes de dissolucions saturades de Ca(OH)_2 DCa.

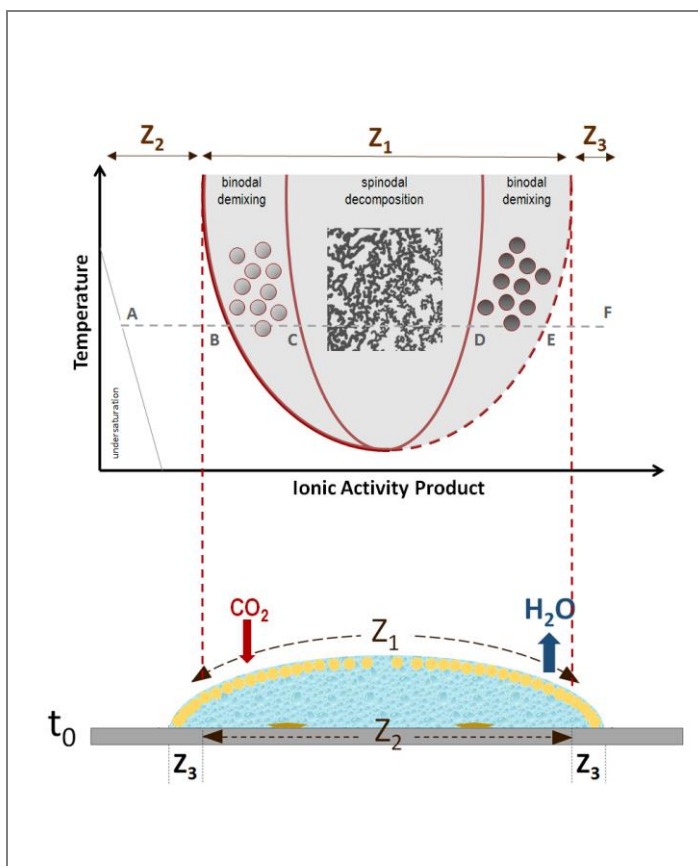


Figura 4.10. Esquema del diagrama de fases binari proposat per les dissolucions aquoses de carbonat de calci, relacionat amb l’esquema de les gotes de dissolucions saturades de Ca(OH)_2 de les que hem monitorat la carbonatació.

Cada una de les diferents zones de la gota correspon a una regió diferent del digrama de fases:

- menisc de la gota (zona Z1) → correspon a la regió BE, en la que hi ha coexistència de fases líquides que se separen, seguint patrons bidimensionals diferents;
- base de la gota (zona Z2) → correspon a la regió AB, en la que es forma una única fase líquida homogènia;
- perímetre de la gota (zona Z3) → correspon a la regió EF, en la que es forma una única fase líquida densa, que gelifica, conseqüència dels elevats nivells de sobresaturació que s’assoleixen.

A l'espectre d'infraroig d'una mescla de partícules tipus I i II hi identifiquem les bandes pròpies de l'ACC amb un desdoblament en la vibració ν_2 dels carbonats (una banda ampla a 867 cm^{-1} i una banda estreta a 872 cm^{-1}) el que indica cert ordenament i deshidratació (Figura 4.11).

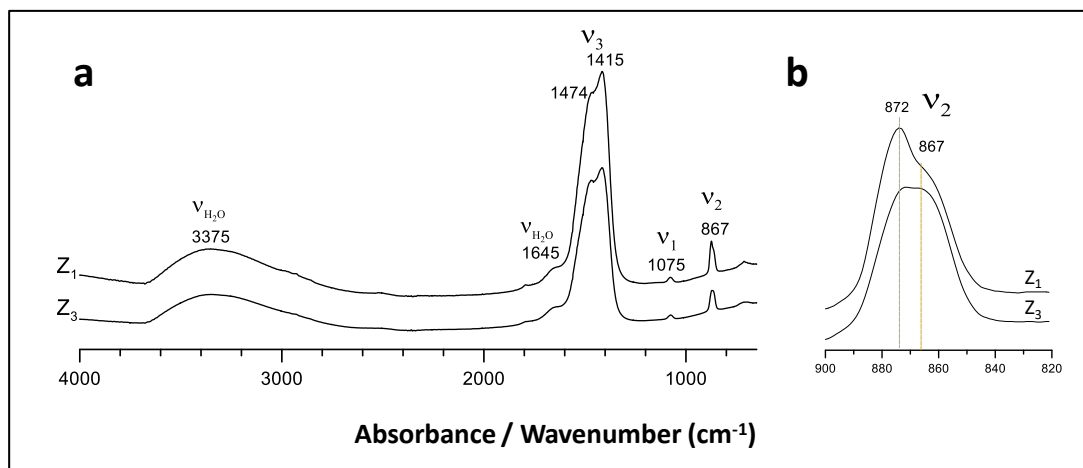


Figura 4.11. a) Es comparen un espectre μ FTIR de la pel·lícula vítria formada en el perímetre de la gota (Z3) i un espectre μ FTIR de les partícules esferulítiques (plans i cadenes) formades en el menisc de la gota (Z1), on s'observen les bandes característiques de l'ACC. b) L'espectre Z1 conté ACC tipus I i tipus II i s'observa un desdoblament de bandes en la vibració ν_2 dels carbonats en l'interval $820\text{-}900\text{ cm}^{-1}$.

A mesura que avança la carbonatació, a expenses de les cadenes de partícules tipus II es formen cristalls birefringents de polimorfs anhidres de CaCO_3 , la qual cosa ens suggereix que es tracta d'ACC menys hidratat, inestable, que actua de fase transitòria (Figura 4.12).

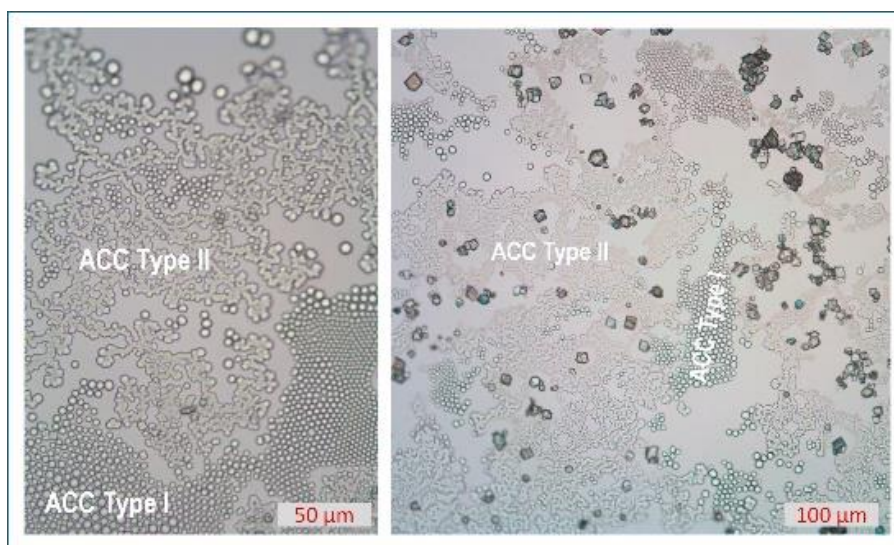


Figura 4.12. Imatges de microscòpia òptica (per transmissió amb llum polaritzada) on es distingeixen les morfologies dels dos tipus d'ACC (tipus I i tipus II). A la dreta: s'observa com les estructures cristal·lines incipients (amb birefringència) s'ubiquen només en zones on hi ha les cadenes d'ACC tipus II.

Creixement cristal·lí: ACC anhidre → vaterita → calcita. En continuar evolucionant la carbonatació, en el menisc de la gota, a partir dels agregats en cadena es formen fases cada vegada més cristal·lines en forma de flors dendrítiques o esfèriques de vaterita (de mides entre 1 i 20 μm) tal com es pot veure les imatges de la **Figura 4.13**. Progressivament, aquestes estructures es transformen en calcita (**Figura 4.13**). Mentre encara hi ha aigua a la dissolució, es donen aquestes transformacions, de manera que acaba produint-se un reemplaçament total de les cadenes d'agregats esfèrics d'ACC per fases cristal·lines, majoritàriament de calcita, dibuixant els mateixos patrons de distribució bidimensionals observats inicialment (**Figura 4.13**).

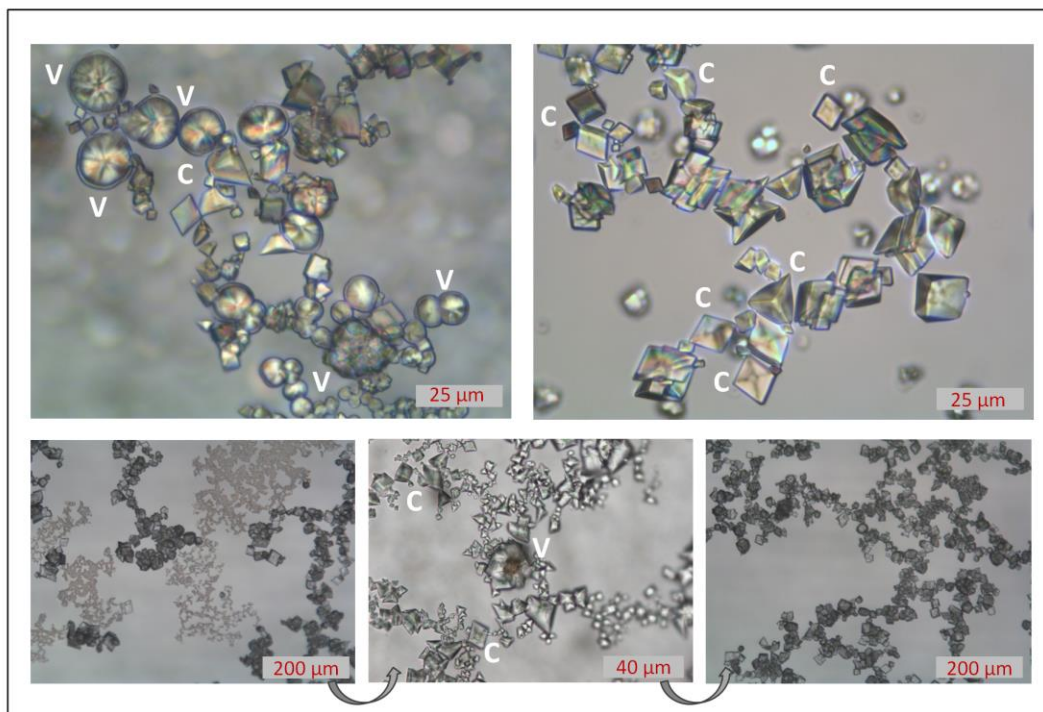


Figura 4.13. Imatges de microscòpia òptica -per transmissió, amb llum polaritzada (a dalt) i amb camp clar (a baix)- de les fases cristal·lines formades en les gotes de dissolucions saturades de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, GCa i DCa. Es tracta de vaterites (V) de morfologia esfèrica i flors dendrítiques i calcites (C). A baix, la seqüència d'imatges mostra com la distribució bidimensional dels cristalls anhidres formats coincideix amb la distribució de l'ACC en cadenes.

Importància de l'aigua en el procés de carbonatació. El procés de carbonatació s'atura o s'alenteix extraordinàriament en absència d'aigua. Forçant l'eliminació de l'aigua hem pogut mantenir i observar per microscòpia electrònica les fases transitòries d'ACC de la **Figura 4.8**, per exemple. La fase transitòria de vaterita, l'hem identificada per espectroscòpia Raman, fins i tot 10 dies després d'evaporar-se l'aigua de la gota (**Figura 4.14**). L'aigua actua, doncs, com a mediador per facilitar les transformacions de fase.

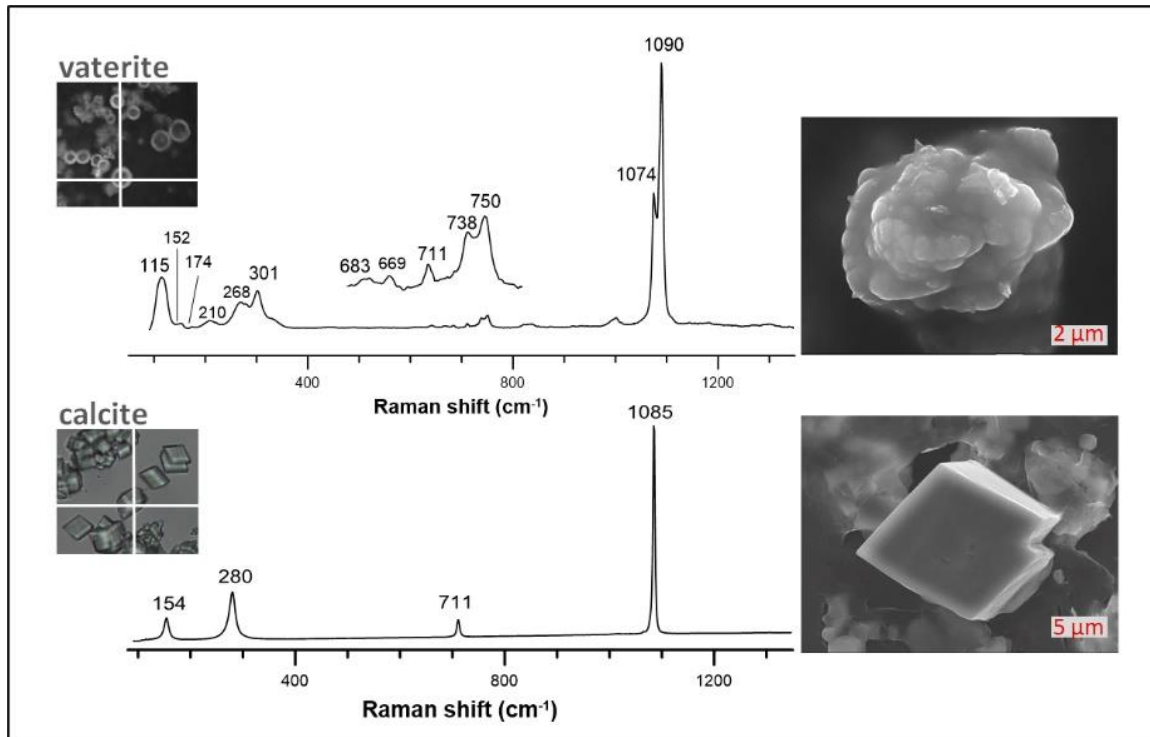


Figura 4.14. Espectres Raman on s'identifica la vaterita i la calcita formades en gotes de dissolucions saturades de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ DCa, obtinguts 10 dies després de l'evaporació de l'aigua (60 minuts). En l'espectre Raman de la vaterita s'observa un desdoblament en les vibracions ν_4 i ν_1 dels carbonats, associat a dues simetries diferents pels grups CO_3^{2-} [49]. Imatges de les morfologies de la calcita i de la vaterita obtingudes amb microscòpia electrònica

Processos de dissolució-(re)precipitació. Les transformacions de fase tenen lloc a través de dissolucions i precipitacions successives en el medi aquós. Com hem vist, una vegada que es forma l'ACC hidratat (tipus I) continua l'evolució cap a l'ACC anhidre (tipus II) i finalment cap a estructures cristal·lines. Durant aquest procés, l'aigua s'allibera de les estructures de l'ACC hidratat (tipus I) i, com a resultat, la sobresaturació disminueix localment, el que afavoreix la dissolució d'ACC hidratat (tipus I) i conseqüentment la precipitació de fases més anhidres i insolubles. En el nostre experiment, seguint el procés de carbonatació al menisc de les gotes, podem observar (Figura 4.15) un procés de dissolució i reprecipitació al voltant de les partícules individuals i aïllades de calcita CaCO_3 . Les molècules d' H_2O alliberades durant la formació de fases anhidres de CaCO_3 creen una regió lliure de partícules al voltant d'aquestes, al mateix temps que els agregats esfèrics d'ACC hidratats (tipus I) es dissolen i es transformen en estructures en forma de cadena (tipus II).

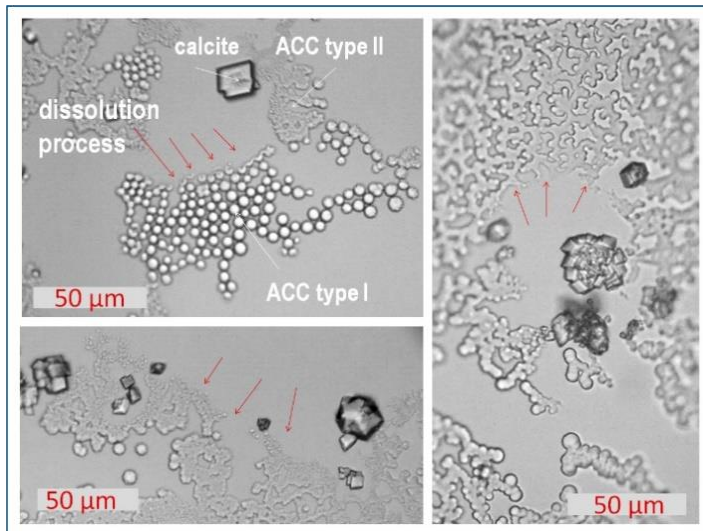


Figura 4.15. Imatges de microscòpia òptica (per transmissió amb camp clar) de les gotes de dissolucions saturades de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ DCa, que mostren processos de dissolució de l'ACC, assenyalats amb fletxes a les imatges.

Estabilització de la vaterita CaCO_3 : influència del pH. Hem observat que a la base de la gota de les dissolucions saturades de calç DCa s'hi dipositen unes poques partícules hexagonals, similars a les partícules col·loïdals de portlandita, que es van dissolent a mesura que avança la carbonatació. Arriba un moment en què ja no queda més portlandita que pugui subministrar contínuament ions Ca^{2+} i OH^- . Una vegada format tot l'ACC possible a la gota, el CO_2 continua dissolent-se afavorint una disminució del pH fins a valors propers a 9. Durant el descens del pH, en el medi aquós hi ha ions carbonat CO_3^{2-} i hidrogencarbonat HCO_3^- . En aquestes condicions la formació de vaterita es veu afavorida⁸⁴ [41, 43]. Això no passa en els morters de calç que presenten durant els primers 30 dies de carbonatació un pH superior a 11,5, valor a partir del qual s'afavoreix només la formació de calcita [41, 42, 43].

Fase transitòria de monohidrocalcita $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Un altre exemple en què hem observat l'estabilització de vaterita, és en el tel superficial (TCa) que s'ha format sobre una suspensió d'aigua de calç DCa deixada reposar durant un any en un recipient tancat. La composició d'aquest tel és heterogènia. Veiem en les imatges de microscòpia òptica que juntament amb fases cristal·lines (partícules entre 1 i 10 μm) hi ha compostos amorfs sense birefringència (Figura 4.16 a). Aquests compostos amorfs han estat identificats com ACC per espectroscòpia d'infraroig. Els compostos cristal·lins s'han identificat mitjançant $\mu\text{SR-XRD}$. Es tracta de calcita, de vaterita en molt menor proporció, i de la fase minoritària de monohidrocalcita, $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Figura 4.16). En aquest cas, l'estabilització de la vaterita es produeix per la disminució local del pH que comporta la formació d'ACC, a conseqüència de la disminució també local de $[\text{Ca}^{2+}]$ i de $[\text{OH}^-]$. Per altra banda, la presència d'aigua en contacte amb el tel no promou la deshidratació del $\text{CaCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, el que afavoreix la cristal·lització i estabilització de monohidrocalcita. Aquesta fase cristal·lina hidratada és considerada transitòria i, en general, s'ha reportat poc la seva identificació. La seva

⁸⁴ La presència tant d'ions CO_3^{2-} com d'ions HCO_3^- en l'entorn de formació de la vaterita podria tenir alguna influència en l'estructura cristal·lina formada, amb grups carbonats amb dues simetries diferents, com es fa palès en l'espectre Raman [51].

presència i la de la vaterita ens confirmen que la carbonatació de la calç és un procés continuat, en el qual es formen fases transitòries estabilitzades temporalment per determinades condicions de l'entorn.

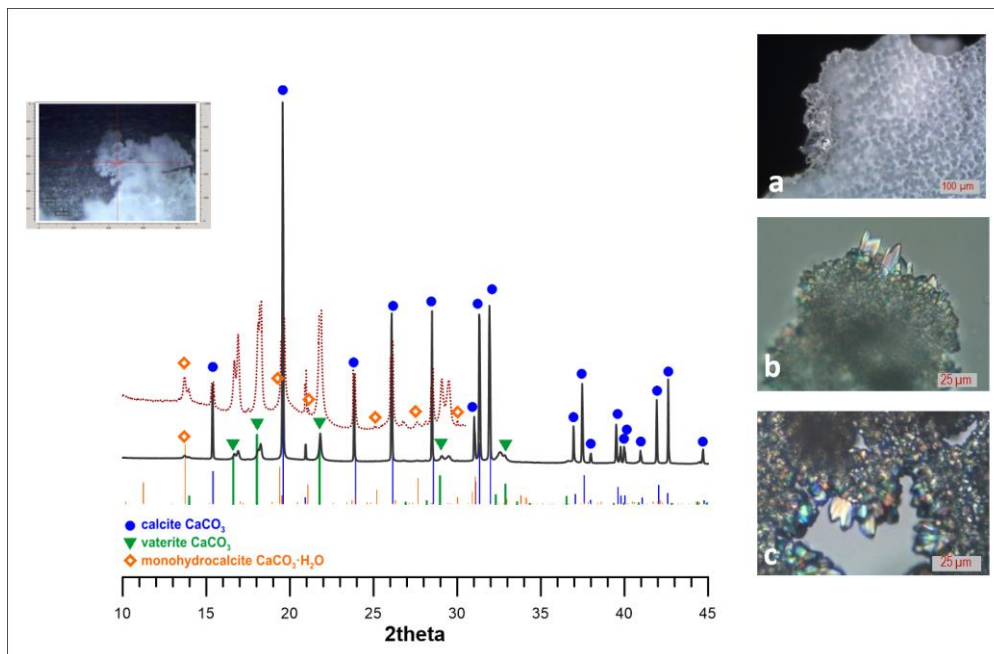


Figura 4.16. Diffractograma μ SR-XRD ($\lambda=1.0333\text{\AA}$) del tel TCa i imatges de microscòpia òptica amb llum polaritzada, on s'hi observen cristalls amb birefringència conjuntament amb carbonat de calci amorf, sense birefringència.

(3.1) En resum. Constatem que la carbonatació de la portlandita $\text{Ca}(\text{OH})_2$ és un procés continuat que, igual que en la biomineralització, s'inicia amb la formació de les fases amorfes més solubles, per acabar amb la cristal·lització de les fases anhidres més estables: ACC hidratat \rightarrow ACC anhidre \rightarrow polimorfs CaCO_3 cristal·lins, i que les condicions de l'entorn influeixen en els diferents passos d'aquesta seqüència i determinen les fases de carbonat de calci obtingudes.

4.3.2 Carbonatació de dispersions de pigments en dissolucions saturades de $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Hem explorat la influència de pigments en la carbonatació del $\text{Ca}(\text{OH})_2$. En les diferents gotes de dissolucions saturades de calç on hi hem dispersat pigments blaus (GCa_aerinita, GCa_lapis i GCa_atzurita) hem observat que l'evolució de la carbonatació segueix la mateixa seqüència: formació d'agregats de partícules esfèriques d'ACC \rightarrow vaterita \rightarrow calcita. La diferència més notable és que les superfícies de les partícules de pigment atrauen la precipitació del carbonat de calci, com passa en la nucleació heterogènia. En les imatges de microscòpia òptica es veu l'acumulació de partícules esferulítiques en la zona perimetral dels pigments (Figura 4.17).

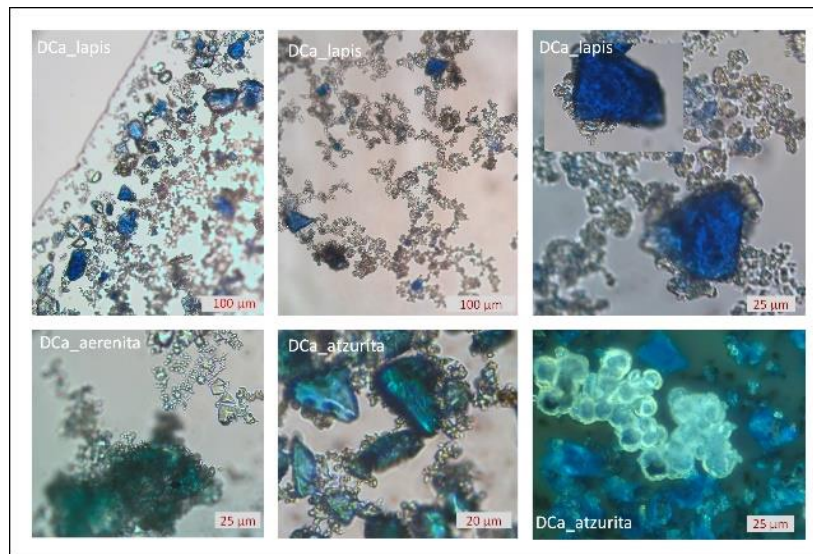


Figura 4.17. Imatges de microscòpia òptica (per transmissió en camp clar i per reflexió amb camp fosc) amb detalls de la carbonatació de les gotes de dissolucions saturades de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ que contenen partícules de pigments blaus dispersades.

4.3.3 Carbonatació a la superfície de les maquetes de morters de calç

A les maquetes del morter de calç MCa sempre hi ha ACC a la superfície. Això ho hem pogut confirmar fent un seguiment periòdic de la carbonatació. Durant els 28 dies inicials, analitzant per espectroscòpia d'infraroig les primeres micres de gruix del morter, veiem que a mesura que avança la carbonatació, en els espectres d'infraroig, va disminuint la intensitat de la banda a 3645 cm^{-1} , associada a la vibració de tensió del grup OH del $\text{Ca}(\text{OH})_2$, alhora que augmenten les intensitats de les bandes associades a les vibracions dels grups carbonat (ν_1, ν_2, ν_3 i ν_4) especialment, la banda de la vibració ν_4 a 713 cm^{-1} i la banda de la vibració ν_2 a 874 cm^{-1} , associades a la calcita. En els espectres d'infraroig de les primeres hores, observem el desdoblament de la vibració ν_3 , a 1415 i 1470 cm^{-1} característic de l'ACC que, en els espectres dels dies posteriors, contribueix amb una esquena a la banda ν_3 , on predomina cada cop més la calcita (ν_3 1415 cm^{-1}) (Figura 4.18). En el procés d'assecat, quan queda aturada l'aportació d'aigua, s'estabilitza l'última capa d'ACC formada a la superfície del morter. És el que succeeix amb l'ACC biogènic obtingut a partir de nivells de sobresaturació elevats i que presenta un alt grau de desordre. Aquest ACC localitzat a la superfície (interfície morter-aire) forma una pel·lícula de naturalesa amorfa, vítria. Aquesta pel·lícula amb partícules esferulítiques d'ACC l'hem pogut observar al cap de tres anys per microscòpia electrònica a la superfície del morter MCa (Figura 4.18).

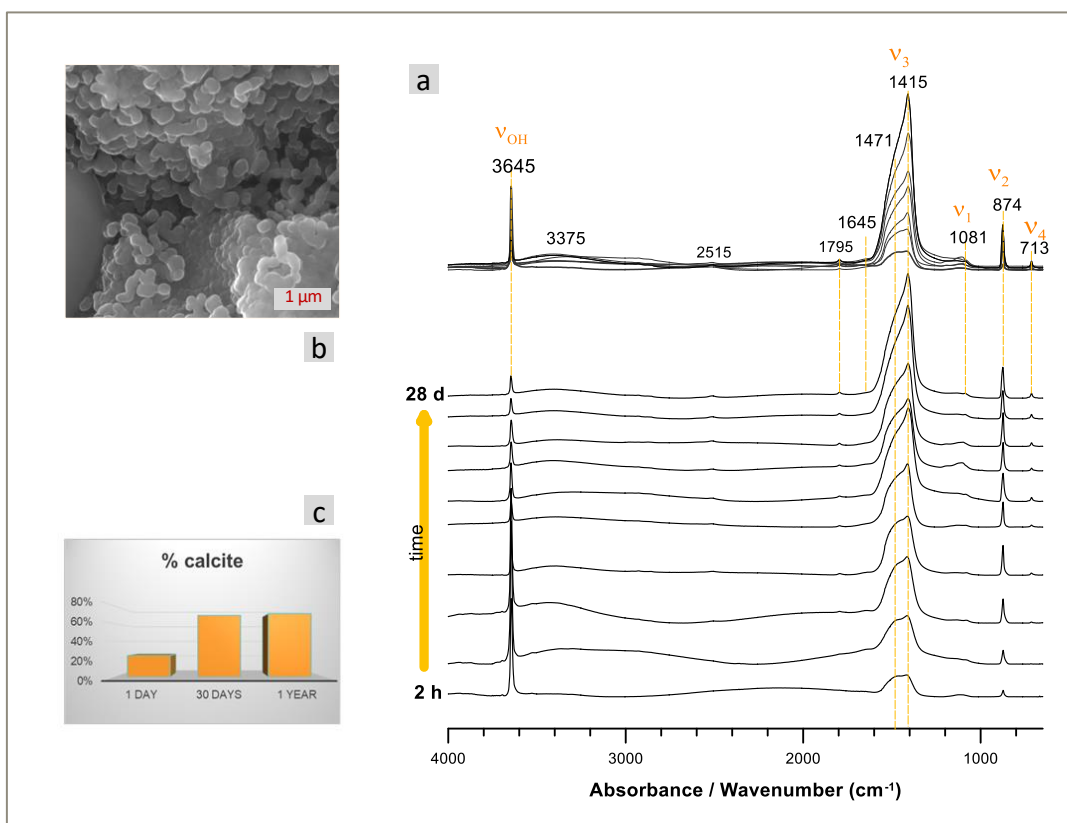


Figura 4.18. a) Espectres FTIR de l'evolució durant els primers 28 dies de carbonatació de les primeres micres de gruix del morter MCa. b) imatge de microscòpia electrònica SEM de la superfície del morter MCa, al cap de 3 anys, on s'observa la presència de partícules esferulítics. c) diagrama de barres del percentatge de formació de calcita amb el pas del temps en tot el gruix (~1 mm) del morter MCa-4, mesurat per difracció de raig X, on es veu que no hi ha canvis importants en el percentatge de calcita format després de 30 dies de carbonatació.

4.3.4 Carbonatació en les maquetes de pintura al fresc

Tot el que hem vist fins ara estableix el punt de partida per explicar l'evolució de la carbonatació en una pintura al fresc, és a dir, en un morter de calç amb capes de policromia. També per detallar la distribució dels compostos que es van formant, quins s'estabilitzen i les implicacions que això té en l'aspecte i la conservació de la pintura.

Carbonatació a la superfície d'una pintura al fresc. Quan hi ha capes de pintura al fresc per sobre de les capes de morter, a la superfície (interfície pintura-aire) s'hi detecta igualment una pel·lícula de naturalesa amorfa, vítria, similar a la que hem vist en l'exemple anterior del morter.

L'aspecte i naturalesa amorfa d'aquesta pel·lícula d'ACC (Figura 4.19) i la seva formació i estabilitat temporal s'entenen ara a partir de les condicions de sobresaturació que es donen a la superfície.

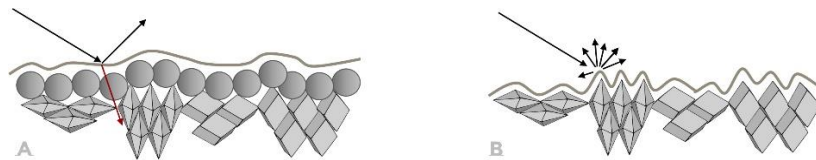
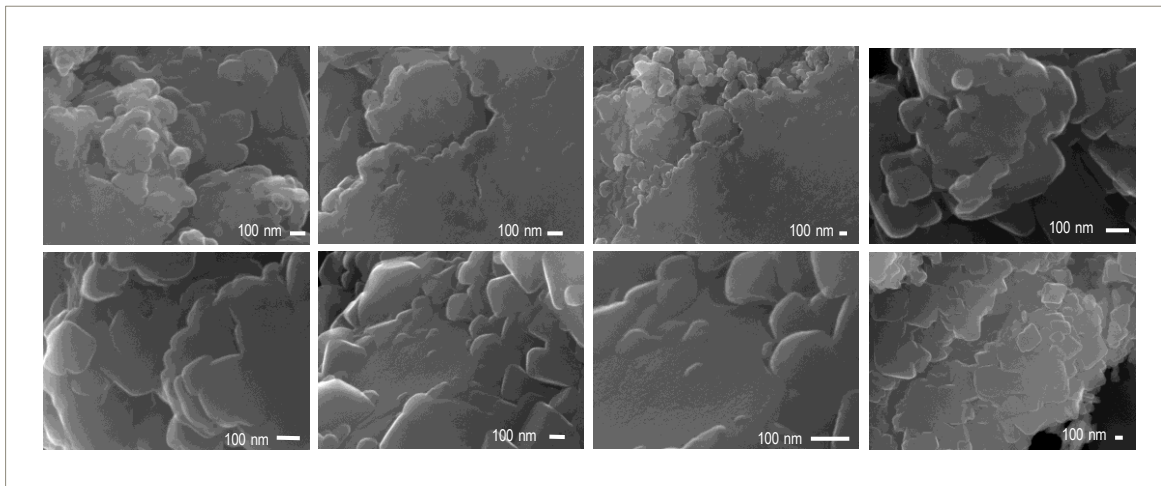


Figura 4.19. A dalt: Conjunt d'imatges de microscòpia electrònica de diferents punts de la capa superficial de la mostra Fe2Ca d'una maqueta de pintura al fresc, on s'observa l'aspecte amorf de la pel·lícula formada a la interfície pintura-aire. A baix: Esquemes del comportament òptic diferenciat de la interfície pintura-aire en funció de si conté o no partícules esferulítiques d'ACC. La capa d'ACC dispersa menys la llum i propicia més lluentor i transparència.

Aquesta pel·lícula es produeix perquè durant el procés d'assecat el nivell de sobresaturació a la interfície pintura-aire és màxim i es manté relativament constant en el temps, per un triple motiu:

- la dissolució del CO_2 s'inicia en aquest punt, fent que la concentració de CO_3^{2-} sigui màxima, atès que la velocitat de difusió del CO_2 en aigua és 10.000 vegades més lenta que en aire⁸⁵,
- l'aigua que es desplaça per capil·laritat cap a la superfície està contínuament saturada d'ions Ca^{2+} , obtinguts per la dissolució de la portlandita del morter,
- l'evaporació de l'aigua a través de la superfície provoca un efecte de concentració i ajuda a mantenir el nivell de sobresaturació, o fins i tot vagi en augment, fins als últims instants de l'assecat.

Aquest nivell elevat de sobresaturació a la superfície facilita que l'ACC no es dissolgui, o que si es dissol se'n torni a formar, i sempre hi hagi ACC a la superfície. Això va generant diferents plans

⁸⁵ En l'aigua, el coeficient de difusió del CO_2 a 25 °C és de $1,9 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ [Simons, J. et al. Diffusivity of carbon dioxide in ethanol-water mixtures. A: Journal of Chemical Engineering of Japan. 1975, Vol. 8, núm. 5, p. 347-350.] mentre que en l'aire és de $0,1381 \text{ cm}^2/\text{s}$ [Massman, W.J. A review of the molecular diffusivities of H_2O , CO_2 , CH_4 , CO , O_3 , SO_2 , NH_3 , N_2O , NO , and NO_2 in air, O_2 and N_2 near STP. A: Atmospheric Environment. 1998, Vol. 32, núm. 6, p. 1111-1127]

sobreposats de carbonat de calci amorf hidratat (figures 2.20 i 2.21) que evolucionen cap a calcita. En els últims instants de l'assecat es poden donar uns nivells de sobresaturació extraordinàriament alts i arribar a la situació de formació d'una única fase líquida densa. És llavors quan es forma la pel·lícula vítria d'ACC amb un llarg temps de vida. Així és que a la superfície d'un fresc s'hi crea i es manté una capa amb acumulació de carbonat de calci (ACC i calcita), que anomenem capa (A) a la Figura 4.20 i a la Figura 4.21. Aquesta capa fa de barrera a la difusió del CO_2 i, en conseqüència, a l'interior del morter del fresc el procés de carbonatació es fa més lent.

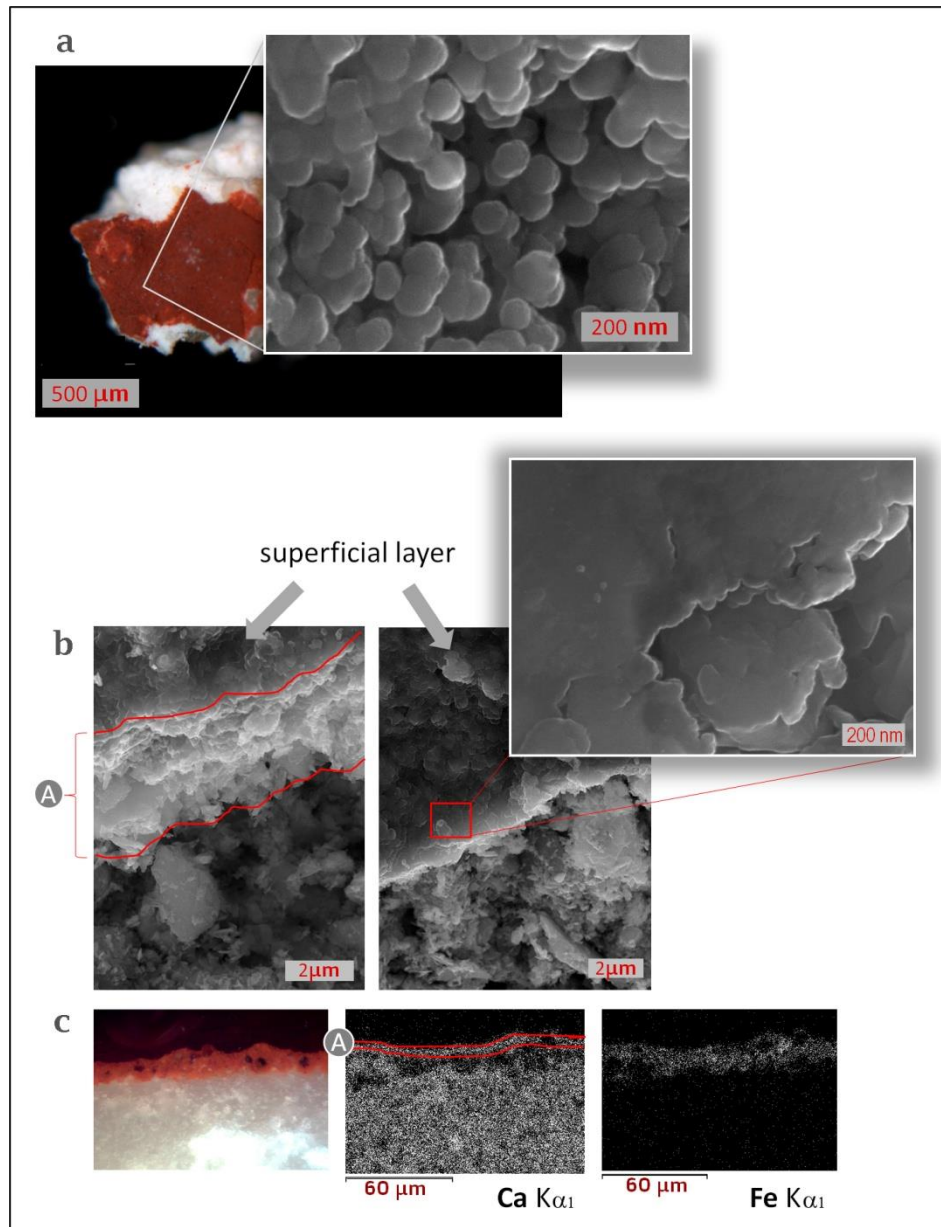


Figura 4.20. Imatges de microscòpia òptica i electrònica a) de la superfície i b) estratigràfica d'un fragment de maqueta de pintura mural Fe2Ca. c) secció estratigràfica polida del fragment amb mapes SEM-EDS de distribució d'elements. S'observa la morfologia, amb superposició de plans, de la capa superficial d'ACC i calcita (A) i també com aquesta capa es tradueix en una banda d'acumulació de l'element Ca en els mapes SEM-EDS.

Carbonatació a l'interior d'una pintura al fresc. Una evidència de que el procés de carbonatació es fa més lent a l'interior és que, després de 4 anys, encara hi identifiquem portlandita $\text{Ca}(\text{OH})_2$ que no ha carbonatat. A l'inici de la carbonatació a l'interior del morter hi determinem ACC que evoluciona cap al polimorf més estable, calcita. La calcita és l'únic polimorf cristal·lí de CaCO_3 que identifiquem al llarg de la secció transversal de la mostra Fe2Ca que inclou la capa pictòrica i el morter, perquè la calcita és l'única fase cristal·lina de CaCO_3 afavorida pel pH al voltant de 12-12,5 que manté la maqueta durant la carbonatació. Ara bé, la calcita presenta diferents hàbits cristal·lins en funció de la localització estratigràfica, condicionats per proporcions de $[\text{Ca}^{2+}]/[\text{CO}_3^{2-}]$ variables. La concentració de CO_3^{2-} que pugui haver-hi a diferents cotes de profunditat de la pintura depèn de la quantitat de CO_2 accessible. El CO_2 es difon a través de l'estructura porosa de la pintura i pot accedir al medi aquós també a través de d'esquerdes. El CO_2 es pot incorporar al morter perquè ha estat dissolt en l'aigua durant el procediment d'envelliment de la mateixa calç. Certs pigments porosos, o els àrids del morter, poden aportar localment CO_2 provinent de l'aire retingut. Així doncs, la proporció $[\text{Ca}^{2+}]/[\text{CO}_3^{2-}]$ pot ser molt diferent al llarg de la secció estratigràfica i aquesta variabilitat també influeix en els nivells de sobresaturació.

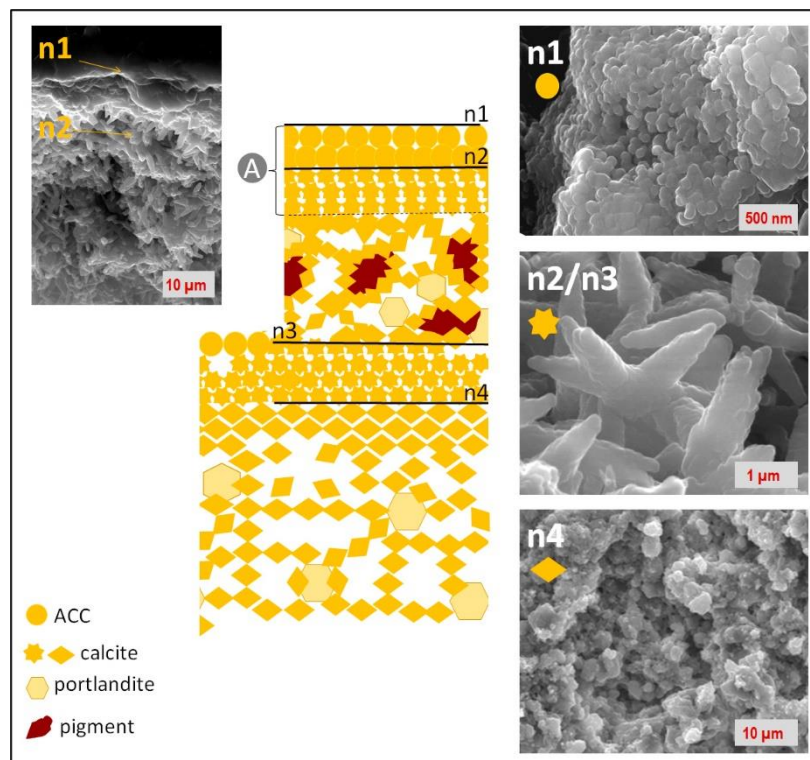


Figura 4.21. Esquema de la distribució d'ACC i dels diferents hàbits cristal·lins de la calcita a la secció estratigràfica d'una pintura mural al fresc.

El resultat més notori és que es forma un estrat de concentració de calcita just a sota el fi estrat d'ACC, tant a la superfície de la pintura com a sobre el morter. Més endins, hi observem hàbits de

calcita i distribucions de CaCO_3 diferents (Figura 4.21). Es formen cadenes de partícules de CaCO_3 interconnectades, seguint els mateixos patrons de distribució bidimensional que hem observat en les gotes de dissolucions saturades de Ca(OH)_2 , tant a la capa de morter (Figura 4.9) com a la capa pictòrica. Aquestes cadenes interconnectades interaccionen i embolcallen els pigments, fet que explica la capacitat aglutinant de la calç en una pintura al fresc.

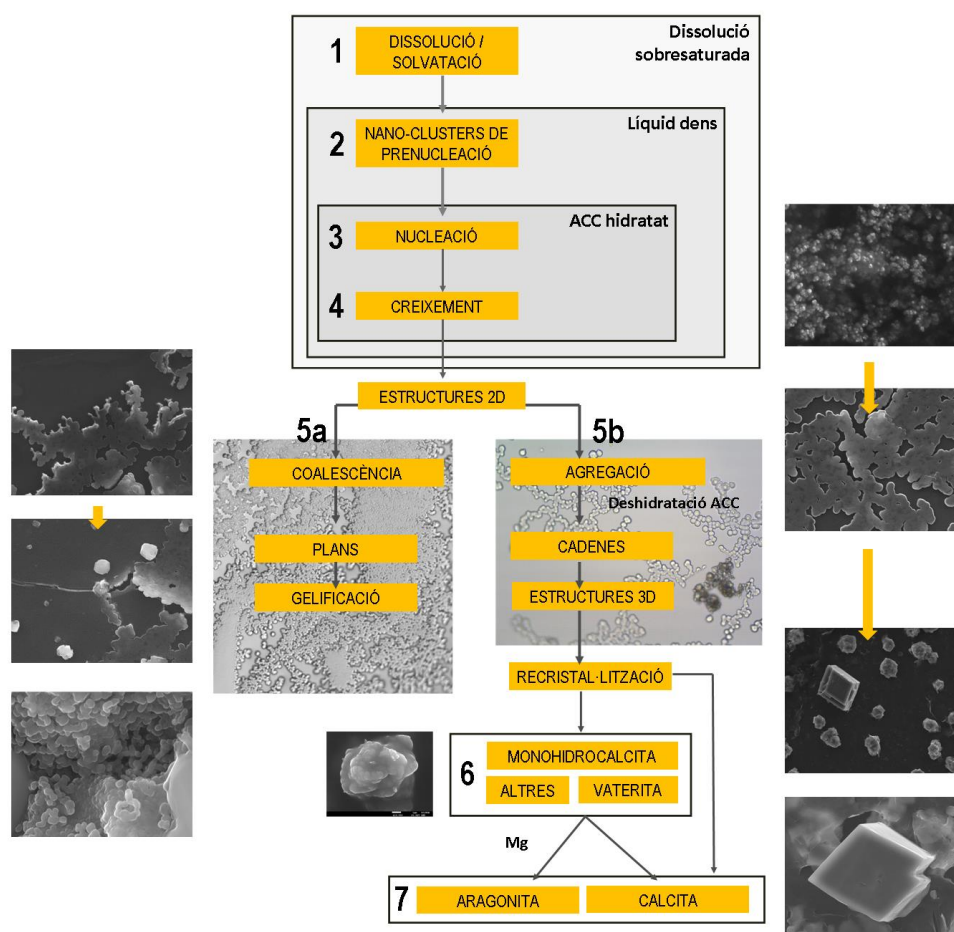


Figura 4.22. Esquema resum de l'evolució contínua de la carbonatació del Ca(OH)_2

(3.3 i 3.4) **En resum.** La carbonatació en una pintura al fresc és un procés gradual de transformacions que s'inicia amb la formació d'un líquid dens que es converteix en ACC, $\text{CaCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. L'evolució de l'ACC és diferent en funció del nivell estratigràfic de la pintura on es localitza. A la superfície, atès els elevats nivells de sobresaturació que s'assoleixen, l'ACC agregat en plans s'hi manté estable en absència d'aigua (Figura 4.23). A la capa pictòrica i a la capa de morter l'ACC s'agrega en cadenes i ens transforma en calcita. A l'estrat d'unió morter-pintura, i també sota el fi estrat superficial d'ACC, s'hi detecta una acumulació de calcita en diferents hàbits cristal·lins.

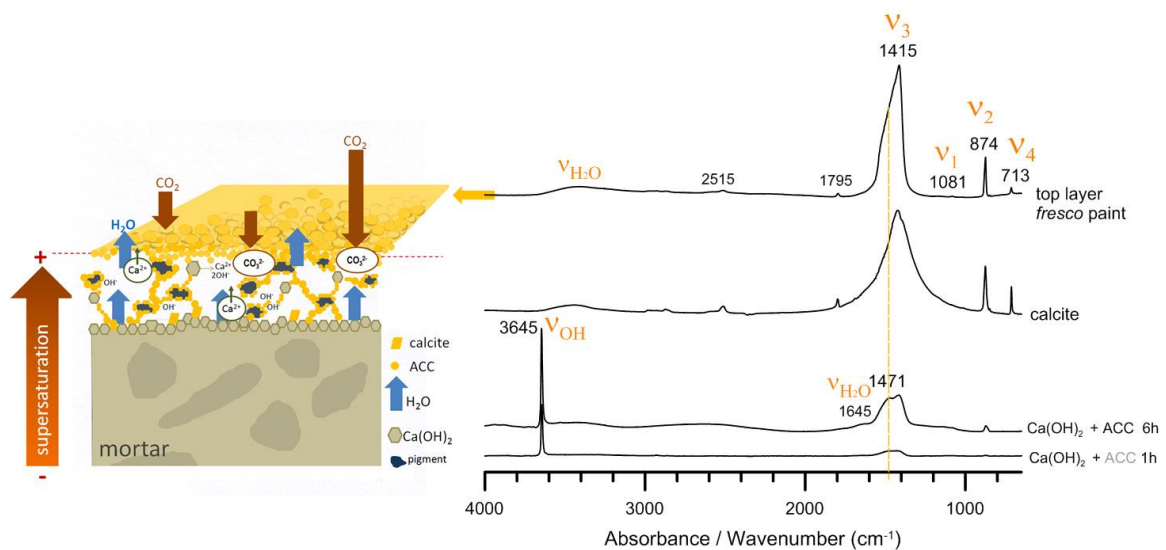


Figura 4.23. Esquema resum del procés de carbonatació en una pintura al fresc, amb espectres μ FTIR que mostren que a la capa superficial s'hi manté el carbonat de calci amorf, ACC, format a partir de nivells de sobresaturació elevats.

Implicacions en l'aspecte, conservació i realització d'una pintura al fresc

- 1 La presència del fi estrat o pel·lícula vítria d'ACC pot explicar algunes de les característiques particulars de les pintures murals al fresc, com ara l'elevat grau de saturació del color que habitualment mostren. La isotropia intrínseca d'un material amorf facilita que la pel·lícula continua formada damunt de la capa de pigment presenti més transparència [52] i lluentor i dispersi menys la llum que una unió de partícules cristal·lines (Figura 4.20).
- 2 No tots els preparats aquosos de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ són aptes per a la realització d'una pintura al fresc. És necessari que s'assoleixin nivells elevats de sobresaturació i es formi ACC, que desenvolupa un paper clau per aglutinar pigments i garantir una bona saturació dels colors.
- 3 En l'estudi de tècniques pictòriques, la identificació analítica de la capa superficial amb acumulació de carbonat de calci (calcita i ACC), pot ser un resultat clau per diagnosticar la tècnica del fresc.
- 4 Fins allà on sabem, fins ara no s'havia reportat la presència d'ACC en una pintura al fresc, per això cal considerar que la solubilitat de l'ACC hidratat és superior a la de la calcita, a l'hora de dissenyar sistemes de neteja aquosos en els processos de restauració.
- 5 L'ACC hidratat és susceptible d'experimentar reaccions de deshidratació, fet que cal tenir en compte a l'hora de fixar els valors d'humitat relativa de l'ambient on es conserven les pintures.
- 6 Segons les condicions d'humitat relativa que han afectat una pintura al fresc, el fi estrat superficial d'ACC pot haver experimentat solubilitzacions i (re)precipitacions. La quantitat

de CO_2 dissolt en la nova dissolució formada pot fer variar la proporció $[\text{Ca}^{2+}]/[\text{CO}_3^{2-}]$ i promoure la precipitació de calcita en hàbits cristal·lins diferents dels inicials.

- 7 Finalment, pensem que la formació d'ACC i l'evolució continua del procés de carbonatació del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ pot tenir alguna relació amb les recomanacions pràctiques dels manuals de pintura mural que hem enumerat i tingut en compte a l'hora de confeccionar les maquetes de pintura al fresc (vegeu [Capítol 2. Apartat 2.1.1](#)). Plantegem en aquest sentit algunes hipòtesis que, tanmateix, cal comprovar en estudis posteriors a partir d'experiments dissenyats per a obtenir resultats que les avalin.

Et temps que s'ha d'esperar (1-2 hores) abans de pintar, un cop preparat el morter, pot ser necessari per assolir els nivells de sobresaturació adequats per a que la formació d'ACC ja s'hagi iniciat. L'interval de 6-8 hores considerat el temps òptim per a treballar una pintura al fresc, pot coincidir amb el període de temps durant el qual l'ACC hidratat encara no hagi iniciat massivament la seva transformació a ACC deshidratat, a través d'un procés exotèrmic i irreversible. En tornar a mullar el morter al cap de 20 hores ([Figura 4.24](#)), probablement, l'addició d'aigua provoca la solubilització de l'ACC, en cas que la quantitat d'ACC, hidratat i anhidre, encara sigui superior a la quantitat de partícules cristal·lines. Llavors, quan l'evaporació de l'aigua faci augmentar la concentració fins als nivells de sobresaturació, de nou, s'iniciarà la formació d'ACC hidratat i, en conseqüència, el procés de carbonatació.

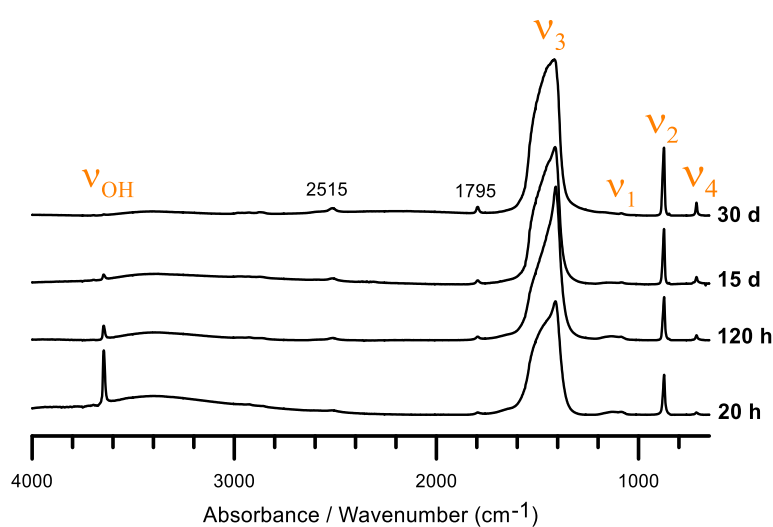


Figura 4.24. Espectres FTIR de la superfície del morter de la maqueta MCa2 en diferents intervals de temps.

A les 20 hores, el morter s'ha tornat a mullar i s'han aplicat pigments dispersats en aigua que han quedat adherits per carbonatació, després de 60 dies.

La mateixa acció repetida a les 120 hores, deixa els pigments sense aglutinar.

4.4 CONCLUSIONS

La carbonatació en una pintura al fresc, tal com plantejàvem a la introducció, es desenvolupa a través dels mateixos mecanismes que en els processos de biomineralització. La carbonatació, tant en sistemes antropogènics com biogènics segueix el mateix procés. N'hem obtingut evidències a través de monitorar amb tècniques complementàries (OM, FESEM, μ FTIR, RAMAN i μ SR-XRD) l'evolució de la reacció de l'hidròxid de calci amb el CO_2 , en gotes de dissolucions saturades de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i maquetes de morters de calç i pintura al fresc.

Hem vist que la carbonatació d'una pintura al fresc en condicions ambientals no és una reacció immediata en què el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ reacciona amb el CO_2 atmosfèric per formar calcita, sinó que és un procés continuat i gradual que segueix la seqüència ACC hidratat \rightarrow ACC anhidre \rightarrow polimorf cristallins. Hem pogut identificar fases transitòries cristallines com la vaterita o la monohidrocalcita o fases amorfes com l'ACC hidratat, que es formen en dissolucions saturades de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, en funció de les condicions de l'entorn de la reacció.

A l'interior d'un morter de calç calcítica, les condicions de pH afavoreixen que s'acabi formant només calcita, el polimorf cristallí de CaCO_3 més estable, amb hàbits cristallins diferents. La calcita cristallitza a partir de partícules esferulítiques d'ACC agregades en cadenes i manté aquest ordenament per interconnectar i embolcallar partícules d'àrids i de pigments, fet que explica la capacitat aglutinant de la calç.

A la interfície pintura-aire d'un fresc, es donen unes condicions de sobresaturació prolongades en el temps, durant l'assecat, que faciliten que s'hi formi una pel·lícula vítria d'ACC que es manté estable en absència d'aigua. El comportament òptic d'aquesta pel·lícula que tendeix a la transparència, potencia la saturació dels colors subjacents.

Per definir si una determinada capa pictòrica és al fresc o al sec, qüestió que forma part dels nostres objectius principals, la identificació d'una capa superficial amb acumulació de calci, formada per calcita i ACC, esdevé un indicador específic i clau.

A l'hora de dissenyar intervencions de restauració de pintures murals al fresc, com ara les neteges aquoses, cal tenir en compte que la l'ACC és de l'ordre 100 vegades més soluble que la calcita. Com que l'ACC hidratat és susceptible d'experimentar reaccions de deshidratació, donant lloc a fases cristallines, és necessari mantenir controlades les condicions d'humitat relativa en el que es conserven les pintures murals al fresc.

Els resultats que hem obtingut són un punt de partida per a estudis enfocats a determinar el paral·lelisme entre el procés continuat i gradual de carbonatació de la calç i la forma clàssica de procedir per pintar un fresc, que inclou el treball en jornades i la resta de recomanacions explícites dels experts.

4.5 BIBLIOGRAFIA

- [1] L. Addadi, S. Raz, S. Weiner, Taking advantage of disorder: Amorphous calcium carbonate and its roles in biomineralization, *Adv. Mater.* 15 (2003) 959–970. doi:10.1002/adma.200300381.
- [2] F.C. Meldrum, Calcium carbonate in biomineralisation and biomimetic chemistry, *Int. Mater. Rev.* 48 (2003) 187–224. doi:10.1179/095066003225005836.
- [3] Y.G. Bushuev, A.R. Finney, P.M. Rodger, Stability and Structure of Hydrated Amorphous Calcium Carbonate, *Cryst. Growth Des.* 15 (2015) 5269–5279. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.5b00771>.
- [4] J.H.E. Cartwright, A.G. Checa, J.D. Gale, D. Gebauer, C.I. Sainz-Díaz, Calcium carbonate polymorphism and its role in biomineralization: How many amorphous calcium carbonates are there?, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 51 (2012) 11960–11970. doi:10.1002/anie.201203125
- [5] J.P. Andreassen, R. Beck, M. Nergaard, Biomimetic type morphologies of calcium carbonate grown in absence of additives, *Faraday Discuss.* 159 (2012) 247–261. doi:10.1039/c2fd20056b
- [6] M. Faatz, F. Gröhn, G. Wegner, Amorphous calcium carbonate: Synthesis and potential intermediate in biomineralization, *Adv. Mater.* 16 (2004) 996–1000. doi:10.1002/adma.200306565.
- [7] A. Burgos-Cara, C. Putnis, C. Rodriguez-Navarro, E. Ruiz-Agudo, Hydration Effects on the Stability of Calcium Carbonate Pre-Nucleation Species, *Minerals*, 7 (2017) 126. <https://doi.org/10.3390/min7070126>.
- [8] [8] C. Rodriguez-Navarro, K. Kudłacz, Ö. Cizer, E. Ruiz-Agudo, Formation of amorphous calcium carbonate and its transformation into mesostructured calcite, *CrystEngComm.* 17 (2015) 58–72. doi:10.1039/c4ce01562b.
- [9] D. Gebauer, M. Kellermeier, J.D. Gale, L. Bergström, H. Cölfen, Pre-nucleation clusters as solute precursors in crystallisation, *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014) 2348–2371. doi:10.1039/c3cs60451a.
- [10] R. Demichelis, P. Raiteri, J.D. Gale, D. Quigley, D. Gebauer, Stable prenucleation mineral clusters are liquid-like ionic polymers, *Nat. Commun.* 2 (2011). doi:10.1038/ncomms1604.
- [11] A.F. Wallace, L.O. Hedges, A. Fernandez-Martinez, P. Raiteri, J.D. Gale, G.A. Waychunas, S. Whitelam, J.F. Banfield, J.J. De Yoreo, Microscopic evidence for liquid-liquid separation in supersaturated CaCO₃ solutions, *Science* (80) (2013). <https://doi.org/10.1126/science.1230915>.
- [12] F. Sebastiani, S.L.P. Wolf, B. Born, T.Q. Luong, H. Cölfen, D. Gebauer, M. Havenith, Water Dynamics from THz Spectroscopy Reveal the Locus of a Liquid–Liquid Binodal Limit in Aqueous CaCO₃ Solutions, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 56 (2017) 490–495. <https://doi.org/10.1002/anie.201610554>.
- [13] B.B. Wang, Y. Xiao, Z.M. Xu, Variation in properties of pre-nucleation calcium carbonate clusters induced by aggregation: A molecular dynamics study, *Crystals.* 11 (2021) 1–12. doi:10.3390/cryst11020102.
- [14] J.T. Avaro, S.L.P. Wolf, K. Hauser, D. Gebauer, Stable Prenucleation Calcium Carbonate Clusters Define Liquid–Liquid Phase Separation, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 59 (2020) 6155–6159. doi:10.1002/anie.201915350.
- [15] J.J. De Yoreo, Principles of Crystal Nucleation and Growth, *Rev. Mineral. Geochemistry.* 54 (2005) 57–93. doi:10.2113/0540057.
- [16] J.J. De Yoreo, A holistic view of nucleation and self-assembly, *MRS Bull.* 42 (2017) 525–531. doi:10.1557/mrs.2017.133.
- [17] J. Evans, Polymorphs, Proteins, and Nucleation Theory: A Critical Analysis, *Minerals.* 7 (2017) 62. doi:10.3390/min7040062.
- [18] Z. Zou, W.J.E.M. Habraken, L. Bertinetti, Y. Politi, A. Gal, S. Weiner, L. Addadi, P. Fratzl, On the Phase Diagram of Calcium Carbonate Solutions, *Adv. Mater. Interfaces.* 4 (2017) 1600076. <https://doi.org/10.1002/admi.201600076>.

- [19] J.L. Fulton, G.K. Schenter, N. Govind, J.I. Siepmann, C.J. Mundy, T. Huthwelker, † James, J. De Yoreo, Supersaturated calcium carbonate solutions are classical, 2018. <http://advances.sciencemag.org/>.
- [20] A. V. Radha, T.Z. Forbes, C.E. Killian, P.U.P.A. Gilbert, A. Navrotsky, Transformation and crystallization energetics of synthetic and biogenic amorphous calcium carbonate, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 107 (2010) 16438–16443. doi:10.1073/pnas.1009959107.
- [21] J.D. Rodriguez-Blanco, S. Shaw, L.G. Benning, The kinetics and mechanisms of amorphous calcium carbonate (ACC) crystallization to calcite, via vaterite. *Nanoscale.* 3 (2011) 265–271. doi:10.1039/c0nr00589d.
- [22] J. Ihli, W.C. Wong, E.H. Noel, Y.-Y. Kim, A.N. Kulak, H.K. Christenson, M.J. Duer, F.C. Meldrum, Dehydration and crystallization of amorphous calcium carbonate in solution and in air., *Nat. Commun.* 5 (2014) 3169. doi:10.1038/ncomms4169.
- [23] A. Navrotsky, Energetic clues to pathways to biomineralization: Precursors, clusters, and nanoparticles, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 101 (2004) 12096–12101. doi:10.1073/pnas.0404778101.
- [24] N.A.J.M. Sommerdijk, G. de With, Biomimetic CaCO₃ mineralization using designer molecules and interfaces, *Chem. Rev.* 108 (2008) 4499–4550. <https://doi.org/10.1021/cr078259o>.
- [25] J.R. Clarkson, T.J. Price, C.J. Adams, Role of metastable phases in the spontaneous precipitation of calcium carbonate *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 88 (1992) 243–249 DOI <https://doi.org/10.1039/FT9928800243>
- [26] L. Brecevic, D. Kralj, ChemInform Abstract: On Calcium Carbonates: From Fundamental Research to Application, *ChemInform.* 39 (2008). doi:10.1002/chin.200805226.
- [27] L. Brečević, A.E. Nielsen, Solubility of amorphous calcium carbonate, *J. Cryst. Growth.* 98 (1989) 504–510. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(89\)90168-1](https://doi.org/10.1016/0022-0248(89)90168-1).
- [28] W.M. Haynes, *CRC Handbook Chemistry and Physics*, 97th Edition, CRC Press. (2016). ProQuest Ebook Central, <http://ebookcentral.proquest.com/lib/upcatalunya-ebooks/detail.action?docID=4711508>. Created from upcatalunya-ebooks on 2021-01-23 10:45:09
- [29] M. de los A. Hernández y Hernández, Estudios de precipitación de CaCO₃ como herramienta para entender los procesos de biomineralización, usando como modelo biológico la cáscara de huevo de gallina, Tesis doctoral, Editorial de la Universidad de Granada, 2009 ISBN 978-84-692-2729-9
- [30] [28] I. Kostov, R.I. Kostov, *Crystal Habits of Minerals*. Sofia: Pensoft Publishers, Bulgarian Academic Monographs, 1 (1999) ISBN 954620603
- [31] Ö. Cizer, C. Rodriguez-Navarro, E. Ruiz-Agudo, J. Elsen, D. Van Gemert, K. Van Balen, Phase and morphology evolution of calcium carbonate precipitated by carbonation of hydrated lime, *J. Mater. Sci.* 47 (2012) 6151–6165. doi:10.1007/s10853-012-6535-7. [29a] Ö. Cizer, K. Van Balen, J. Elsen, D. Van Gemert, Real-time investigation of reaction rate and mineral phase modifications of lime carbonation, *Constr. Build. Mater.* 35 (2012) 741–751. doi:10.1016/j.conbuildmat.2012.04.036.
- [32] J. García Carmona, J. Gómez Morales, R. Rodríguez Clemente, Rhombohedral-scalenohedral calcite transition produced by adjusting the solution electrical conductivity in the system Ca(OH)₂-CO₂-H₂O, *J. Colloid Interface Sci.* 261 (2003) 434–440. doi:10.1016/S0021-9797(03)00149-8
- [33] M. Boon, W.D.A. Rickard, A.L. Rohl, F. Jones, Stabilisation of aragonite: The role of Mg²⁺ and other impurity ions, *ChemRxiv.* (2019). <https://doi.org/10.26434/chemrxiv.11364857.v1>.
- [34] A.G. Christy, A Review of the Structures of Vaterite: The Impossible, the Possible, and the Likely, *Cryst. Growth Des.* 17 (2017) 3567–3578. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.7b00481>.
- [35] M.M. Benjamin, *Water Chemistry*, McGraw-Hill, 2002 ISBN 147862308X
- [36] Sánchez-Pastor, M. Oehlerich, J. M. Astilleros, M. Kaliwoda, Christoph C. Mayr, Lurdes Fernández-Díaz, Wolfgang W. Schmahl, Crystallization of ikaite and its pseudomorphic transformation into calcite: Raman spectroscopy evidence, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Volume 175, 2016, Pages 271–281, ISSN 0016-7037, <https://doi.org/10.1016/j.gca.2015.12.006>.
- [37] T. Kimura, N. Koga, Thermal dehydration of monohydrocalcite: Overall kinetics and physico-geometrical mechanisms, *J. Phys. Chem. A.* 115 (2011) 10491–10501. <https://doi.org/10.1021/jp206654n>.

- [38] R. Nishiyama, T. Munemoto, K. Fukushi, Formation condition of monohydrocalcite from CaCl_2 - MgCl_2 - Na_2CO_3 solutions, *Geochim. Cosmochim. Acta.* 100 (2013) 217–231. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2012.09.002>.
- [39] C.R. Blue, A. Giuffre, S. Mergelsberg, N. Han, J.J. De Yoreo, P.M. Dove, Chemical and physical controls on the transformation of amorphous calcium carbonate into crystalline CaCO_3 polymorphs, *Geochim. Cosmochim. Acta.* 196 (2017) 179–196. doi:10.1016/j.gca.2016.09.004.
- [40] Z. Zou, W.J.E.M. Habraken, G. Matveeva, A.C.S. Jensen, L. Bertinetti, M.A. Hood, C. Sun, P.U.P.A. Gilbert, I. Polishchuk, B. Pokroy, J. Mahamid, Y. Politi, S. Weiner, P. Werner, S. Bette, R. Dinnebier, U. Kolb, E. Zolotoyabko, P. Fratzl, A hydrated crystalline calcium carbonate phase: Calcium carbonate hemihydrate, *Science* (80). 363 (2019) 396–400. doi:10.1126/science.aav0210.
- [41] S. von Greve-Dierfeld, B. Lothenbach, A. Vollpracht, B. Wu, B. Huet, C. Andrade, C. Medina, C. Thiel, E. Gruyaert, H. Vanoutrive, I.F. Saéz del Bosque, I. Ignjatovic, J. Elsen, J.L. Provis, K. Scrivener, K.C. Thienel, K. Sideris, M. Zajac, N. Alderete, Ö. Cizer, P. Van den Heede, R.D. Hooton, S. Kamali-Bernard, S.A. Bernal, Z. Zhao, Z. Shi, N. De Belie, Understanding the carbonation of concrete with supplementary cementitious materials: a critical review by RILEM TC 281-CCC, 2020. <https://doi.org/10.1617/s11527-020-01558-w>.
- [42] CY Tai, FB Chen Polymorphism of CaCO_3 , precipitated in a constant-composition environment. *AIChE J* 44:1790–1798. (1998) <https://doi.org/10.1002/aic.690440810>
- [43] D.J. Tobler, J.D. Rodriguez Blanco, H.O. Sørensen, S.L.S. Stipp, K. Dideriksen, Effect of pH on Amorphous Calcium Carbonate Structure and Transformation, *Cryst. Growth Des.* 16 (2016) 4500–4508. doi:10.1021/acs.cgd.6b00630.
- [44] J.D. Rodriguez-Blanco, S. Shaw, P. Bots, T. Roncal-Herrero, L.G. Benning, The role of pH and Mg on the stability and crystallization of amorphous calcium carbonate, in: *J. Alloys Compd.*, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.11.057>.
- [45] S.I. Kuriyavar, R. Vetrivel, S.G. Hegde, A. V. Ramaswamy, D. Chakrabarty, S. Mahapatra, Insights into the formation of hydroxyl ions in calcium carbonate: Temperature dependent FTIR and molecular modelling studies, *J. Mater. Chem.* 10 (2000) 1835–1840. <https://doi.org/10.1039/b001837f>.
- [46] Cizer, Ö., Ruiz-Agudo, E. i Rodriguez-Navarro, C. Kinetic effect of carbonic anhydrase enzyme on the carbonation reaction of lime mortar. A: *International Journal of Architectural Heritage*. Taylor and Francis Inc., 2018, Vol. 12, núm. 5, p. 779-789. ISSN 15583066. DOI 10.1080/15583058.2017.1313604.
- [47] D.R. Moorehead, Cementation by the carbonation of hydrated lime, *Cement and Concrete Research*, 16, 5 (1986) 700-708 [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(86\)90044-X](https://doi.org/10.1016/0008-8846(86)90044-X)
- [48] P. De Silva, L. Bucea, D.R. Moorehead, V. Sirivivatnanon, Carbonate binders: Reaction kinetics, strength and microstructure, *Cem. Concr. Compos.* 28 (2006) 613–620. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2006.03.004>.
- [49] P. Mora, L. Mora, P. Philippot. *Conservation of wall paintings*. London; Boston: Butterworths.(1984) ISBN 0408108126 9780408108126
- [50] K. Elert, C. Rodriguez-Navarro, E.S. Pardo, E. Hansen, O. Cazalla, Lime Mortars for the Conservation of Historic Buildings, *Stud. Conserv.* 47 (2008) 62. doi:10.2307/1506835.
- [51] R.U.& A.H.H. Gesa Behrens, Liisa T. Kuhn, Raman Spectra of Vateritic Calcium Carbonate, *Spectrosc. Lett.* 28 (1995) 983–995. doi:10.1080/00387019508009934
- [52] K. Lee, W. Wagermaier, A. Masic, K.P. Kommareddy, M. Bennet, I. Manjubala, S.W. Lee, S.B. Park, H. Cölfen, P. Fratzl, Self-assembly of amorphous calcium carbonate microlens arrays, *Nat. Commun.* 3 (2012). doi:10.1038/ncomms1720.
- [53] R.A. Van Santen, The Ostwald step rule, *J. Phys. Chem.* 88 (1984) 5768–5769. doi:<https://doi.org/10.1021/j150668a002>.
- [54] B. Cantaert, D. Kuo, S. Matsumura, T. Nishimura, T. Sakamoto, T. Kato, Use of Amorphous Calcium Carbonate for the Design of New Materials, *Chempluschem.* 82 (2017) 107–120. <https://doi.org/10.1002/cplu.201600457>.

- [55] K. Henzler, E.O. Fetisov, M. Galib, M.D. Baer, B.A. Legg, C. Borca, J.M. Xto, S. Pin, J.L. Fulton, G.K. Schenter, N. Govind, J.I. Siepmann, C.J. Mundy, T. Huthwelker, † James, J. De Yoreo, Supersaturated calcium carbonate solutions are classical, 2018. <http://advances.sciencemag.org/>.
- [56] R.A. Van Santen, The Ostwald step rule, *J. Phys. Chem.* 88 (1984) 5768–5769. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/j150668a002>.
- [57] HH Teng, PM Dove, C Orme, JJ DeYoreo JJ. The thermodynamics of calcite growth: A Baseline for understanding biomineral formation. *Science*, 282 (1998) 724-727 DOI: 10.1126/science.282.5389.724
- [58] R. Piovesan, C. Mazzoli, L. Maritan, P. Cornale, Fresco and lime-paint: An experimental study and objective criteria for distinguishing between these painting techniques, *Archaeometry*. 54 (2012) 723–736. doi:10.1111/j.1475-475

Capítol 5

El procés de carbonatació en una pintura al fresc amb morter dolomític



Gota d'aigua de calç dolomítica - Microscòpia òptica (transmissió, llum polaritzada)

5.1 INTRODUCCIÓ

La utilització de morters de calç aèria tant en monuments històrics com en pintura mural té un llarg recorregut temporal i geogràfic [1, 2]. La caracterització química dels seus components - aglutinants, agregats i possibles additius orgànics- ha estat objecte de nombrosos estudis per conèixer antigues tecnologies de producció, per establir procedències dels materials o per determinar-ne el seu estat de conservació [3, 4]. D'ençà que institucions com l'ICCROM o l'ICOMOS [5] recomanen l'ús de morters de restauració totalment compatibles i respectuosos amb els materials originals, hi ha hagut un increment en la utilització de morters de calç, desaconsellant totalment l'ús del ciment Portland i, en conseqüència, un gran interès per conèixer les característiques de comportament mecànic, físic i químic de la calç [6, 7, 8, [9]. Fins i tot, darrerament, es proposa la seva aplicació en construcció civil, ressaltant-ne beneficis com ara la durabilitat [10] i el seu menor impacte en les emissions de CO₂ atmosfèric. [11].

Morters dolomítics. Tradicionalment, per fabricar els morters de calç s'han emprat sorres i pedres calcàries de l'entorn, la qual cosa ha suposat una relativa extensa presència de calç dolomítica en diversos conjunts historicoartístics, fet que sembla més causat per raons de disponibilitat immediata que per una decisió expressa [12]. S'han identificat morters dolomítics, per exemple, a l'església de San Nicola a Pisa (Itàlia) [13]; al monestir de Santa Maria de Zamatze a Navarra (Espanya) [14]; a les Casas Pintadas de Vasco de Gama a Évora (Portugal) [15], a l'abadia postcistercenca de Kamienic Zabkowicki (Polònia) [16], a la cripta funerària de Palenque (Mèxic) [17] o al monestir benedictí de Riesa (Alemanya) [18]. Es considera calç dolomítica aquella que conté un percentatge de Mg determinat, regulat segons la norma European Standard EN-459-1:2015. La calç anomenada calcítica conté un 97-98% de CaCO₃ i la resta MgCO₃, Al₂O₃, Fe₂O₃ i SiO₂. La calç que conté un 35-45% de MgCO₃ es defineix com dolomítica [19]. La identificació de certs compostos de magnesi en el morter esdevé un indicatiu pel reconeixement de la utilització de calç dolomítica com aglutinant. Aquests compostos són habitualment la periclasi MgO i la brucita Mg(OH)₂ [20].

En escalfar pedra esmicolada de dolomita, CaMg(CO₃)₂, s'obtenen els òxids, CaO i MgO, que en contacte amb l'aigua formen els corresponents hidròxids, Ca(OH)₂ i Mg(OH)₂. Aquest procés de calcinació es desenvolupa a temperatures més baixes que en la calç calcítica, al voltant de 750 °C, en comptes de 900 °C [2, 21, 22, 23]. Segons com hagi estat efectuada la calcinació pot quedar algun percentatge de dolomita no transformada, però la seva identificació no és indicatiu inequívoc d'utilització de calç magnèsica perquè la dolomita també pot haver estat incorporada a un morter com a agregat. Aquest no és el cas de la periclasi MgO. La seva presència queda justificada perquè la velocitat d'hidratació del MgO a la calç de partida pot arribar a ser molt lenta, en funció de la temperatura de calcinació i/o mida de partícula de la pedra calcària [23, 24, 25]. La hidratació del MgO pot tenir lloc tant en aigua com en entorns humits, formant l'hidròxid de magnesi, Mg(OH)₂. L'hidròxid de magnesi ha estat identificat en pintura mural, per exemple, en els morters

del conjunt pictòric del Sant Sopar pintat per Leonardo da Vinci, el 1495-97, al Refectori del convent de Santa Maria delle Grazie, a Milà (Itàlia), en l'estudi analític del 1985 realitzat per Kühn [26], i en els morters gòtics de l'abadia de St. Johannes de Müstair (Suïssa), el 1986, a partir dels treballs de Maringer i Schreiner [27].

Els hidròxids, potencialment, poden reaccionar amb el CO_2 atmosfèric per tornar a formar carbonats, reacció que explica l'enduriment dels morters. En els morters calcítics, l'hidròxid de calci $\text{Ca}(\text{OH})_2$ forma CaCO_3 , però no hi ha gaires evidències que l'hidròxid de magnesi $\text{Mg}(\text{OH})_2$ dels morters dolomítics acabi reaccionant i formi magnesita, MgCO_3 [26, 28]. També es podrien formar, a priori, tot un conjunt de carbonats i hidroxicarbonats de magnesi hidratats (Figura 5.1) a partir de la reacció del $\text{Mg}(\text{OH})_2$ amb el CO_2 , en funció de quines siguin les condicions de l'entorn, temperatura, humitat relativa, pH i concentració de CO_2 [29, 30, 14, 31, 32], encara que no són molts els estudis de morters on se cita de la seva presència (Taula 5.1).

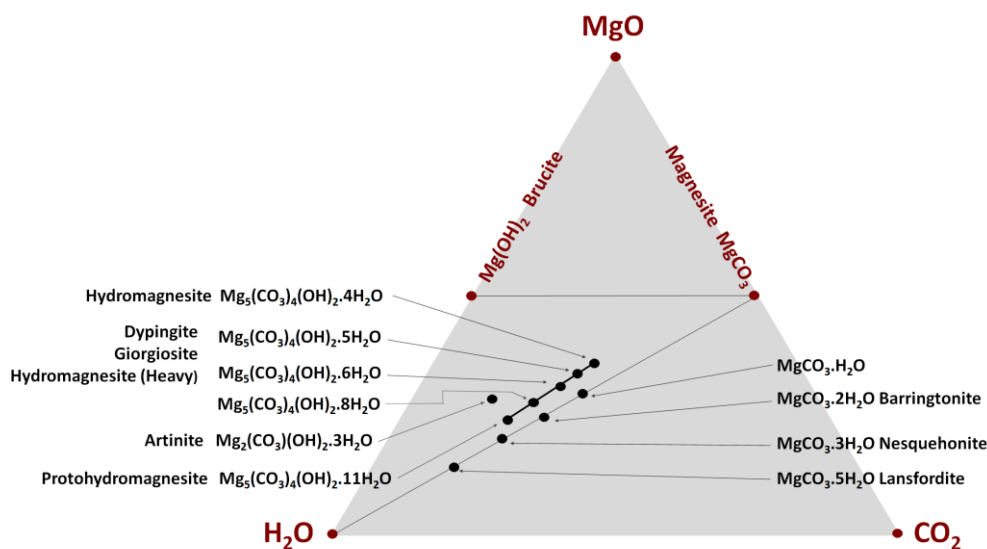


Figura 5.1. Compostos de magnesi en el sistema CO_2 - MgO - H_2O , adaptat de [33]

Carbonats/hidroxicarbonats de magnesi. De tots els possibles carbonats/hidroxicarbonats de magnesi, la hidromagnesita $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ és la fase mineral estable més abundant a la superfície terrestre, en condicions ambientals de temperatura i pressió parcial de CO_2 [33]. Una elevada relació $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ i valors alts de pH n'afavoreixen la formació [34, 35]. En general, s'obtenen més fàcilment els carbonats/hidroxicarbonats hidratats perquè la forta hidratació que presenten els ions magnesi Mg^{2+} en dissolució inhibeix cinèticament la precipitació del carbonat de magnesi anhidre MgCO_3 , magnesita, a temperatures inferiors de 60°C [36]. Quan les concentracions de CO_2 són relativament elevades, llavors s'afavoreix la formació de nesquehonita $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [31, 35].

Aquestes dues fases hidratades, hidromagnesita i nesquehonita, estan molt interrelacionades en els processos de carbonatació. S'ha observat que el carbonat de magnesi amorf, AMC (de l'anglès,

amorphous magnesium carbonate) en dissolucions aquoses es transforma en nesquehonita, compost al qual se li ha proposat la fórmula alternativa $Mg(OH)(HCO_3) \cdot 2H_2O$ [37] i aquesta, eventualment, evoluciona fins a formar hidromagnesita, passant per la fase de dypingita, $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 5H_2O$, a través de processos mediatos pel dissolvent [38]. La nesquehonita es considera, doncs, una fase precursora de la hidromagnesita i d'altres hidroxicarbonats similars amb hidratació variable $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot nH_2O$ [33]. Un cop formada la nesquehonita s'ha vist que en hores o dies es transforma a dypingita, fet que avala que les estructures tipus hidromagnesita són les més estables entre els carbonats de magnesi hidratats [39]. S'ha reportat que l'estabilitat dels carbonats de magnesi augmenta en disminuir la hidratació, en l'ordre: lansfordita < nesquehonita < dypingita < hidromagnesita < magnesita [41].

La complexitat química del sistema $CaO / MgO / H_2O / CO_2$ fa que el seu estudi tingui un interès rellevant, especialment per determinar quina és la influència del magnesi en el procés de carbonatació, sense considerar altres components del morter com els agregats, que generen reaccions paral·leles com les anomenades ACR (de l'anglès, alkali-carbonate reaction) que inclouen la dedolomitització [29, 41].

Influència del catió magnesi Mg^{2+} en la carbonatació del $Ca(OH)_2$. Com hem vist en el capítol anterior, la carbonatació del $Ca(OH)_2$, en condicions de sobresaturació, ja sigui en els processos de biomineralització [42, 43], en l'assecat dels morters de calç [44] o en la pintura mural al fresc [45], s'inicia sempre amb la formació de carbonat de calci amorf hidratat (ACC, de l'anglès Amorphous Calcium Carbonate) que evoluciona cap a la formació d'estructures d'ACC anhidres amb ordenacions de curt abast diverses [46]. Aquestes estructures poden formar diferents polimorfes de carbonat de calci cristal·lins, segons quines siguin les condicions de l'entorn: monohidrocalcita [47], carbonat de calci hemihidratat [48], ikaïta [49], vaterita [50], aragonita [51] i finalment calcita. La presència de diferents additius –entre ells, els ions Mg^{2+} – en les solucions on precipita el carbonat de calci influeix en el procés de carbonatació i pot determinar el tipus de polimorf obtingut.

D'ençà que el 1909 Leitmeier va suggerir que la presència de l'ió magnesi Mg^{2+} afavoreix la precipitació de la fase d'aragonita, hi ha hagut diversos estudis experimentals i teòrics que avalen aquesta observació, sobretot amb l'argument que la seva presència inhibeix la cristal·lització de la calcita [52]. Darrerament, s'ha apuntat la possibilitat, encara en discussió, que la interacció del catió magnesi Mg^{2+} hidratat amb l'ACC pot condicionar-ne la proto-estructura i determinar, així, el polimorf finalment obtingut [53].

Un requisit per a que precipiti un determinat polimorf metaestable és que la solució mare es trobi sobresaturada respecte a la formació d'aquest compost. Així doncs, la carbonatació presenta una forta dependència de les activitats iòniques/concentracions dels ions en dissolució, en especial de les proporcions relatives de Ca^{2+}/CO_3^{2-} , de CO_3^{2-}/HCO_3^- , de Mg^{2+}/CO_3^{2-} i de Mg^{2+}/Ca^{2+} [54], que a la vegada depenen de la concentració de CO_2 dissolt en l' H_2O i del pH del medi.

Els resultats experimentals d'alguns estudis apunten que és la concentració del catió magnesi Mg^{2+} en el medi aquós el que determina la seqüència dels polimorfs que es formen [55, 56, 57, 58]. Konrad *et al.* [55] han determinat que, en l'interval de pH de 8,9 a 10,4, s'obtenen seqüències de precipitació diferents segons quines siguin les concentracions d'ions magnesi Mg^{2+} . A baixes concentracions, es forma calcita i Mg-calcites, passant per la fase transitòria de vaterita. En canvi, en augmentar la concentració del catió magnesi Mg^{2+} s'obté l'aragonita, a través de la formació d'espècies intermèdies, en aquest cas, monohidrocalcita $CaCO_3 \cdot H_2O$ i nesquehonita $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ [55]. També hi ha estudis on les fases transitòries són la monohidrocalcita acompanyada d'hidromagnesita $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$ [59].

Hi ha força consens en constatar que la presència del catió magnesi Mg^{2+} en el medi prolonga el temps de vida de l'ACC [60, 61, 62]. La forta interacció del catió magnesi Mg^{2+} amb les molècules d'aigua estabilitza les espècies de prenucleació [63] i retarda la deshidratació de l'ACC, tot retardant també la consegüent cristal·lització dels polimorfs anhidres [64, 65, 66, 67].

S'han descrit estructures amorfes que incorporen el catió Mg^{2+} hidratat, donant lloc a un carbonat de calci i magnesi amorf (ACMC, de l'anglès, amorphous calcium magnesium carbonate), $Ca_xMg_{1-x}CO_3 \cdot nH_2O$ [64, 68, 69, 56]. En intervals d'alcalinitat més elevats, s'ha determinat la incorporació d'ions OH^- en l'estructura amorfa de l'ACMC, segons la fórmula proposada $Ca_{1-x}Mg_x(CO_3)_{1-0.32x}(OH)_{x0.64n}H_2O$ [61]. Pel que fa a estructures amorfes de carbonat de magnesi, AMC, a banda de la composició $MgCO_3 \cdot nH_2O$, s'ha proposat també la fórmula $Mg(CO_3)_{0.8}(HCO_3)_{0.1}(OH)_{0.3} \cdot 0.8 H_2O$ [70].

Així doncs, el ventall d'estructures amorfes i cristal·lines diferents que es poden obtenir en el procés d'assecat d'un morter de calç que conté magnesi, a priori, és divers i està molt condicionat per les condicions de reacció. Caldrà veure com la composició química de les dissolucions aquoses d'un morter dolomític, que presenten uns valors molt determinats de pH⁸⁶ i de proporció Mg^{2+}/Ca^{2+} ⁸⁷, poden condicionar els productes obtinguts. Caldrà veure si es formen compostos amorfs, si s'estabilitza l'obtenció de la fase d'aragonita, si s'obtenen Mg-calcites o si, ocasionalment, s'observa la formació de nesquehonita $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ o hidromagnesita $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$.

Compostos de magnesi identificats en morters dolomítics. D'entrada, en condicions ambientals, no hi ha gaires evidències de la formació de carbonats/hidroxicarbonats de magnesi hidratats en morters dolomítics de recent creació [28], però sí que s'ha reportat la presència d'alguns d'aquests compostos en morters de construccions antigues (Taula 5.1).

⁸⁶ La diferència de solubilitats entre la brucita i la portlandita, condiona que el pH d'un morter dolomític sigui molt proper al de un morter calcíic (al voltant de 12, 3 a 25 °C)

⁸⁷ Estimem que en la dissolució d'un morter dolomític, la proporció $[Mg^{2+}]/[Ca^{2+}]$ pot arribar a ser de l'ordre de 10^6 , a 25°C, segons els valors dels productes de solubilitat dels hidròxids de Ca i Mg (Taula 5.3) tot i variar segons les cotes de profunditat del morter, en funció a la proximitat de partícules de brucita $Mg(OH)_2$ o periclase MgO .

El procés de carbonatació en una pintura al fresc amb morter dolomític

Taula 5.1. Publicacions on s'analitzen i es caracteritzen morters dolomítics o la reactivitat de la brucita

Referència	Objecte d'estudi	Carbonats/hidroxicarbonats de magnesi identificats
Newton i Sharp, 1987 [78]	Morters decoratius de les mansions dels segles XVI i XVII del City Museum, Weston Park, Sheffield (Regne Unit)	Magnesita
Alessandrini, 1991 [79]	Morters de San Niccolo di Comelico, Belluno (nord d'Itàlia).	Dolomita
Caceres i Attiogbe, 1997 [80]	Nova carbonatació del Mg(OH) ₂ a partir de dolomita calcinada i atmosfera de CO ₂	Hidromagnesita
Bruni <i>et al.</i> , 1998 [81]	Morters del nord d'Itàlia dels s.VI-XV	Hidromagnesita i magnesita
Dheilly <i>et al.</i> , 1999 [82]	Morters amb Mg(OH) ₂ afegit i atmosfera de CO ₂	Hidromagnesita i dypingita
Siedel 2000 [83]	Morters del Augustusburg Castle, Saxony (Alemanya)	Hidromagnesita i nesquehonita molt poc cristal·lines, AMC
Botha and Strydom, 2001 [72]	Preparació de Mg(OH) ₂ al laboratori i atmosfera de CO ₂	Hidromagnesita, dypingita i nesquehonita
Montoya, <i>et al.</i> 2003 [14]	Morters de Santa María de Zamarce, Navarra (Espanya)	Dolomita i AMC
Lanas- Alvarez, 2004 [31]	Morter dolomític en atmosfera de CO ₂	Nesquehonita
Beruto <i>et al.</i> , 2005 [86]	Preparacions de laboratori de morters dolomítics	- (1)
Villaseñor i Price, 2008 [17]	Morters de la Cripta funerària de Palenque (Mèxic)	Hidromagnesita (1)
Kwon i Park, 2009 [87]	Tractament del Mg(OH) ₂ a 300°C	Mg(OH) ₂ → MgO → Magnesita
Santos Silva <i>et al.</i> , 2010 [88]	Morters d'edificis religiosos de la regió d'Alentejo (Portugal) s. XII-XX	Hidromagnesita, conjuntament amb dolomita i magnesita
Hartshorn, 2012 [28]	Morter dolomític, preparat al laboratori en condicions ambientals	-
Siedel <i>et al.</i> 2012 [91]	Morters del Monesteri Benedictí de Riesa, Saxony (Germany)	Hidromagnesita i magnesita (1)
Cardoso <i>et al.</i> , 2014 [89]	Morters de la torre Ammaia de la província romana de Luisitania (Portugal)	Nesquehonita i hidromagnesita (1)
Giustetto <i>et al.</i> , 2017 [22]	Morter dolomític de Santa Maria della Stella, Saluzzo, (Itàlia)	una barreja de nesquehonita, hidromagnesita i de forma subordinada dypingita.
Kirilovica, 2021 [90]	Morter hidràulic dolomític	Nesquehonita (identificada per SEM)
Ponce-Antón <i>et al.</i> , 2021 [75]	Morters del Castell Amaiur, Navarra (Espanya) del s.XII i remodelat al s.XVI i s. XVII	Magnesi calcita, dolomita i hidromagnesita

(1) També s'hi ha identificat el polimorf de CaCO₃ aragonita.

En els estudis de la Taula 5.1, entre d'altres, és recurrent identificar brucita $\text{Mg}(\text{OH})_2$ en els morters dolomítics durant llargs períodes de temps perquè se li atribueix una cinètica de carbonatació molt lenta [71]. S'ha constatat que el $\text{Mg}(\text{OH})_2$ no carbonata quan el pH és superior a 9,3 [72]. Així és que quan s'ha identificat hidromagnesita en morters antics, alguns autors la consideren un compost de neoformació, originat per carbonatacions de l'hidròxid de magnesi posteriors a la creació del morter [73, 74, 75]. De fet, la formació de nous compostos per recristal·litzacions en presència d'humitat en els morters ja secs, és un fet prou documentat, al qual certs autors s'hi han referit amb el concepte de capacitat autoreparadora dels morters de calç (self-healing capacity, en anglès) [76, 77]. Es considera que aquesta capacitat és millor en els morters dolomítics, per la possibilitat de neoformació de carbonats/hidroxicarbonats de magnesi.

Porositat i estabilitat dels morters dolomítics. Els diferents polimorfs que es formen durant el procés de carbonatació d'un morter, a curt termini, tenen influència en la seva porositat. Cal acotar, doncs, si els carbonats /hidroxicarbonats de magnesi poden condicionar la porositat d'un morter dolomític, encara que la porositat d'un morter és un sistema complex, originat per causes diverses, entre les quals cal tenir en compte també la quantitat d'agregats i la seva granulometria [92, 93, 17]. Arrizzi i Cultrone [94] han comparat la distribució dels porus de morters calcítics i dolomítics i han determinat que és molt més heterogeni en els morters dolomítics. La distribució del diàmetre de porus d'un morter calcític es caracteritza per un únic pic principal comprès entre 0,1 i 1 μm . Els morters dolomítics presenten dues tipologies de porus diferents: porus de radis d'entre 0,01 i 0,5 μm , i de radis entre 2 i 25 μm . La porositat d'un morter en determina les propietats mecàniques, el transport d'humitat i la durabilitat [95].

No hi ha un consens gaire generalitzat en comparar les propietats mecàniques entre els morters calcítics i dolomítics, en general, aquests darrers considerats menys resistents. S'atribueix als morters dolomítics un bon comportament en entorns humits [96] i se'ls descriu amb una bona plasticitat i retenció d'aigua [97]. Tanmateix, es desaconsella el seu ús per intervencions de restauració, a causa de la reactivitat química del magnesi, que en entorns industrials, pot formar sulfats hidratats com l'epsomita $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ i l'hexahidrita $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [98].

La reacció de carbonatació en els morters dolomítics. La reacció de carbonatació en presència de magnesi pot veure's influenciada per les diferències de comportament químic que hi ha entre el catió calci Ca^{2+} i el catió magnesi Mg^{2+} , causades per propietats com ara el radi iònic (Taula 5.2), que condiciona la capacitat de polarització del catió, que al seu torn, influeix en l'entalpia d'hidratació del catió. Aquest valor, juntament amb altres paràmetres, és un indicador de la força de les interaccions entre les molècules d'aigua i els cations [99], més elevada en el cas del catió magnesi Mg^{2+} . Clarament, la reacció de carbonatació està condicionada també per les diferències en la solubilitat dels compostos que formen el calci i el magnesi (Taula 5.3).

En comparar els valors dels productes de solubilitat dels carbonats i dels hidròxids de la Taula 5.3, observem que en el sistema $\text{Ca}^{2+}\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ el compost més soluble és el $\text{Ca}(\text{OH})_2$. En dissoldre's la

portlandita en un sistema aquós en contacte amb l'atmosfera, fàcilment s'arriba a les condicions de sobresaturació respecte a la precipitació de les diferents fases de carbonat de calci. En canvi, en el sistema Mg^{2+} - CO_2 - H_2O , la baixa solubilitat del $Mg(OH)_2$ no propicia obtenir dissolucions sobresaturades respecte a la formació de carbonats/hidroxicarbonats de magnesi [29].

Taula 5.2. Propietats comparades dels ions Ca^{2+} i Mg^{2+} [100, 112, 113]

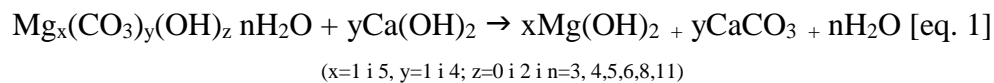
	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Referències	
Radi iònic, r (en Å)	CN=6 r=1,00 CN=8 r=1,12	CN=4 r= 0,57 CN=6 r= 0,72	[73]	
Segons el número de coordinació (CN de l'anglès coordination number)	CN=10 r=1,23 CN=12 r=1,34	CN=8 r=0,89		
Entalpia d'hidratació, $\Delta H^\circ_{hidratació}$ (en kJ/mol) Experimental	-1577 \pm 20	-1921 \pm 20		[99]
Entalpia d'hidratació, $\Delta H^\circ_{hidratació}$ (en kJ/mol) Teòrica, calculada segons $[930(z-0,2)^2/r+1-(1/2z)]$	-1560	-1920		[100]
Entalpia d'hidratació, $\Delta H^\circ_{hidratació}$ (en kJ/mol)	-1592	-1922	[101]	

Taula 5.3. Productes de solubilitats dels compostos de Ca i Mg

Compost		Ks (25°C)	Referències
Hidròxid de Magnesi	$Mg(OH)_2$	$10^{-11,251}$	[100]
Magnesita	$MgCO_3$	$10^{-5,166}$	[100]
Nesquehonita	$MgCO_3 \cdot 3H_2O$	$10^{-5,623}$	[100]
Lansfordita	$MgCO_3 \cdot 5H_2O$	$10^{-5,421}$	[100]
Hidromagnesita	$Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$	$10^{-38,47}$	[124]
Dypingita	$Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 5H_2O$	$10^{-34,94}$	[124]
-	$Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 8H_2O$	$10^{-34,93}$	[105]
Artinita	$Mg_2(CO_3)(OH)_2 \cdot 3H_2O$	$10^{-18,67}$	[124]
Hidròxid de calci	$Ca(OH)_2$	$10^{-5,299}$	[100]
Calcita	$CaCO_3$	$10^{-8,474}$	[100]
Aragonita	$CaCO_3$	$10^{-8,336}$	[101]
Vaterita	$CaCO_3$	$10^{-7,914}$	[101]
Monohidrocalcita	$CaCO_3 \cdot H_2O$	$10^{-7,6}$	[102]
Ikaita	$CaCO_3 \cdot 6H_2O$	$10^{-7,461}$	[102]
ACC anhidre	$CaCO_3$	$10^{-7,004}$	[101] [103]
ACC hidratat	$CaCO_3 \cdot nH_2O$	$10^{-6,398}$	[104]

Segons les constants de solubilitat de la Taula 5.3, en el sistema Ca^{2+} - Mg^{2+} - CO_2 - H_2O , els productes més insolubles són les diferents fases de $CaCO_3$ (vaterita, aragonita i calcita) conjuntament amb la brucita $Mg(OH)_2$. S'ha reportat que el parell $CaCO_3/Mg(OH)_2$ és molt més

estable que el parell $\text{MgCO}_3/\text{Ca}(\text{OH})_2$ [71]. Així, en presència de portlandita no es formen carbonats/hidroxicarbonats de magnesi, és a dir, està afavorida la següent reacció:



Un dels propòsits del nostre estudi és constatar si realment es dona aquest comportament durant el procés d'assecat d'una pintura al fresc amb morter dolomític. Els resultats poden aportar dades al debat sobre si la formació de carbonats/hidroxicarbonats de magnesi es produeix a curt termini, és a dir, durant els primers 30 dies de carbonatació del morter, o bé si, per contra, es formen durant l'evolució d'aquest a llarg termini, amb el pas del temps. En aquest darrer cas, es formaran inicialment només fases de carbonat de calci que condicionin la porositat del morter.

A priori, en iniciar-se l'assecat d'un morter dolomític, per la major solubilitat de la portlandita, el medi és ric en OH^- , cosa que no afavoreix la reacció de dissociació de la brucita $\text{Mg}(\text{OH})_2$, i en aquestes condicions cap de les reaccions de formació de carbonats/hidroxicarbonats tampoc es veu afavorida. A llarg termini, un cop el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ s'ha transformat en CaCO_3 , i el pH del medi disminueix des de 12,3 a valors per sota de 9,3 [72], si la humitat relativa és favorable, el $\text{Mg}(\text{OH})_2$ pot reaccionar donant lloc a diferents carbonats/hidroxicarbonats, segons quines siguin les condicions ambientals. Per exemple, una disminució de la temperatura afavoreix més quantitat de CO_2 dissolt en l'aigua i això promou la formació de nesquehonita $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Cal veure quina o quines fases de carbonat/hidroxicarbonat es formen en les condicions ambientals de T, HR i pCO_2 del laboratori i evidenciar si l'eventual carbonatació del $\text{Mg}(\text{OH})_2$ en un morter dolomític pot ser un procés continuat, similar al de la carbonatació del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ que passa per diferents fases transitòries (amorfes i cristal·lines) que es poden establir per determinades condicions de l'entorn.

Objectius

Pel que acabem d'exposar, per a l'estudi del procés d'assecat d'una pintura al fresc amb morter dolomític, cal determinar: (1) si en presència de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ es formen carbonats/hidroxicarbonats de magnesi; (2) quin és el grau de reacció del $\text{Mg}(\text{OH})_2$, a curt i llarg termini; (3) quines fases, amorfes i cristal·lines, es formen en la carbonatació del $\text{Mg}(\text{OH})_2$ i (4) quines fases es formen en una mescla de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Finalment, tenint en compte que el catió magnesi Mg^{2+} pot influir en la formació de partícules de CaCO_3 cal veure: (5) quines conseqüències té això en la porositat i la morfologia d'un morter i (6) en l'aspecte final i conservació d'una pintura mural al fresc amb morter dolomític.

5.2 MATERIALS I TÈCNIQUES D'ANÀLISI

Amb la finalitat de donar resposta als objectius plantejats, hem avaluat com les reactivitats de l'hidròxid de calci i de l'hidròxid de magnesi es condicionen mútuament en diferents preparacions de complexitat creixent, des de simples dissolucions de calç fins a maquetes de pintura al fresc. En aquestes preparacions analitzem l'evolució del procés de carbonatació en morters dolomítics sota la influència de determinats paràmetres experimentals (temps-pH-[Mg²⁺]-humitat).

Taula 5.4. Relació de les preparacions analitzades: 1-4 dissolucions saturades, 5-8 pastes, 9-13 dissolució saturada sobrenedant i tel d'una suspensió de pasta de calç deixada reposar, 14-17 maquetes de morters i de pintura mural.

	Referència	Descripció i preparació
1	GCa 1	Alíquota d'una dissolució aquosa saturada de Ca(OH) ₂ Merck 1.02047
2	GMg 1	Alíquota d'una dissolució aquosa saturada de Mg(OH) ₂ Panreac 141840
3	GCaMg 11	Alíquota d'una dissolució aquosa saturada de Mg(OH) ₂ i Ca(OH) ₂ en proporció molar 1/1 (2,2 g + 2,8 g dels respectius hidròxids en 15 ml d'aigua)
4	GMgCa 110	Alíquota d'una dissolució aquosa saturada de Mg(OH) ₂ i Ca(OH) ₂ en proporció molar 1/10 (0,36 g + 4,64 g dels respectius hidròxids en 15 ml d'aigua)
5	PCaMg 11	Pasta dels sòlids Mg(OH) ₂ i Ca(OH) ₂ en proporció molar 1/1
6	PCaMg 110	Pasta dels sòlids Mg(OH) ₂ i Ca(OH) ₂ en proporció molar 1/10
7	LCa	Calç calcítica comercial, en pasta, tipus CL90 S PL segons la norma EN 459-1
8	LCaMg	Calç dolomítica comercial, en pasta, tipus DL85 S segons la norma EN 459-1 >30% de MgO respecte MgO + CaO
9	DCa	Alíquota de l'aigua de calç saturada obtinguda a partir de la LCa (180 g de pasta de calç en 200 ml de suspensió aquosa, deixada reposar)
10	DCaMg	Alíquota de l'aigua de calç saturada obtinguda a partir de la LCaMg (180 g de pasta de calç en 200 ml de suspensió aquosa, deixada reposar)
11	TCa	Tel superficial format sobre la preparació d'aigua de calç de DCa, en recipient tancat, després d'un any.
12	TCaMg	Tel superficial format sobre la preparació d'aigua de calç de DCaMg, en recipient tancat, després d'un any.
13	TCaMg-S	Tel superficial format sobre la preparació d'aigua de DCaMg, deixada evolucionar posteriorment durant 1 any, en recipient obert.
14	MCa	Maqueta de morter amb calç calcítica LCa i sorres de diferent granulometria
15	MCaMg	Maqueta de morter amb calç dolomítica LCaMg i sorres de diferent granulometria
16	Fe2Ca	Maqueta de pintura mural realitzada dipositant una dispersió aquosa de pigment vermell de Fe Kremer 48651 sobre el morter humit MCa
17	Fe2CaMg	Maqueta de pintura mural realitzada dipositant una dispersió aquosa de pigment vermell de Fe Kremer 48651 sobre el morter humit MCaMg

Hem analitzat: (i) gotes de dissolucions saturades de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, (ii) mescles (gotes i pastes⁸⁸) de $\text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2$, (iii) gotes de suspensions de calç, dolomítica i calcítica, i els tels⁸⁹ formats al damunt (iv) maquetes de morters, i (v) maquetes de pintura al fresc.

Les preparacions s'han mantingut a una temperatura de 20 ± 2 °C, humitat relativa de 50 ± 5 % i una concentració de CO_2 de 665-680 ppm. Totes han carbonatat en les mateixes condicions ambientals però durant períodes de temps diferents. En les gotes i pastes, el seguiment de la carbonatació s'ha fet durant els primers minuts, i en les maquetes la carbonatació s'ha deixat evolucionar a llarg termini, i s'ha fet un seguiment des de les primeres hores fins a 4 anys.

Tècniques d'anàlisi. La microscòpia òptica ens ha servit per fer el seguiment i obtenir imatges de la nucleació i el creixement de fases cristal·lines i amorfes de les diferents preparacions de la Taula 5.4 i de seccions transversals de les maquetes. Hem emprat la microscòpia electrònica FESEM, per visualitzar morfologies i distribucions de partícules de diàmetre inferior a 1 μm , per obtenir-ne imatges, anàlisis EDS i línies de distribució d'elements. Les diferents fases de carbonat de calci i de carbonats/hidroxicarbonats de magnesi els hem identificat mitjançant microespectroscòpia d'infraroig, espectroscòpia RAMAN, i microdifracció de raigs X $\mu\text{SR-XRD}$. Gràcies a les anàlisis $\mu\text{SR-XRD}$ amb llum sincrotró hem pogut identificar també fases cristal·lines minoritàries i alhora obtenir mapes de localització d'aquestes fases en diferents tipologies de mostres: gotes i pastes de dissolucions saturades de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, un cop seques, i de seccions transversals de maquetes.

5.3 RESULTATS I DISCUSSIÓ

5.3.1 Influència del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en la reactivitat del $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Per visualitzar com la reactivitat de l'hidròxid de magnesi $\text{Mg}(\text{OH})_2$ es pot veure condicionada per la presència d'hidròxid de calci $\text{Ca}(\text{OH})_2$, hem seguit l'evolució de la carbonatació a través de gotes i pastes. En totes les gotes monitorades que contenen $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ⁹⁰, la carbonatació es desenvolupa de la mateixa manera que hem vist en la carbonatació de la portlandita (vegeu [Capítol 4: Apartat 4.3.1](#)). En el menisc de la gota es formen partícules esferulítiques amorfes, que s'agreguen en plans i cadenes, i a partir de les cadenes es formen fases cristal·lines. La primera zona a assecat-se és el perímetre de la gota, on s'hi mantenen les fases formades en els primers estadis de la reacció, en condicions de sobresaturació.

⁸⁸ Anomenem pastes a la barreja dels hidròxids humits.

⁸⁹ Es tracta del tel format sobre la suspensió de calç, amb el pas del temps. La definició de tel segons l'IEC és un agregat de partícules o de gotes finíssimes adherides formant una capa tenuíssima, que cobrint quelcom en lleva la transparència.

⁹⁰ En l'evolució de la carbonatació de les gotes de dissolucions saturades que només contenen $\text{Mg}(\text{OH})_2$ no observem la formació de partícules esferulítiques de carbonats amorfs en el menisc de la gota.

5.3.1.1 Dissolució saturada d'hidròxid de magnesi [ref. GMg de la Taula 5.4]

Fase amorfa. En el perímetre d'una gota de dissolució saturada de $Mg(OH)_2$ s'hi forma també una fase amorfa, com passa en les gotes de dissolucions saturades de $Ca(OH)_2$. Hi observem a través de la microscòpia òptica un gel no birefringent que presenta un comportament molt iridescent quan s'observa per reflexió amb camp clar. L'espectroscòpia d'infraroig ens revela que es tracta, en aquest cas, de **carbonat de magnesi amorf**, AMC, $MgCO_3 \cdot nH_2O$ (Figura 5.2 i Taula 5.5) [106, 70, 107]. Com hem vist amb el carbonat de calci amorf, ACC, la baixa simetria de les formes amorfes es constata per la presència en l'espectre d'infraroig d'una banda ampla de poca intensitat associada a la vibració ν_1 dels carbonats en les estructures no centrosimètriques (1096 cm^{-1} en l'AMC i 1074 cm^{-1} en l'ACC), i també perquè, comparat amb les formes cristal·lines, s'observa un eixamplament de la banda associada a la vibració ν_2 dels carbonats (860 cm^{-1} a l'AMC i 866 cm^{-1} a l'ACC). La banda a 1645 cm^{-1} (ν_{H_2O} , flexió) i la banda ampla centrada a 3350 cm^{-1} (ν_{H_2O} , tensió simètrica i antisimètrica) presenten en l'AMC més intensitat que les corresponents bandes de vibracions de l'aigua a l'ACC, d'acord amb una major presència d'aigua d'hidratació en l'AMC [70]. El Mg^{2+} tendeix a retenir més aigua d'hidratació que el Ca^{2+} i a l'AMC aquesta aigua presenta més mobilitat que a l'ACC⁹¹ [108].

Fases cristal·lines. A la zona central de la gota seca determinem per $\mu SR-XRD$, després de 50 dies de carbonatació, majoritàriament partícules discretes d'hidròxid de magnesi $Mg(OH)_2$, brucita, que no ha carbonatat, i també una petita proporció d'**hidromagnesita**, $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$ i **giorgiosita**, $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 5H_2O$, acompanyades de petites partícules de periclasi, MgO . La giorgiosita està present en les dues zones de la gota, central i perimetral (Figura 5.3).

En conclusió, si fem un paral·lelisme amb el que hem observat en les gotes de $Ca(OH)_2$, podem dir que, en condicions de sobresaturació, la carbonatació del $Mg(OH)_2$ s'inicia amb la formació de la fase amorfa AMC, que pot evolucionar i formar hidroxicarbonats, passant per fases com la giorgiosita.

⁹¹ A causa del radi iònic inferior del catió Mg^{2+} , la primera esfera de coordinació és més petita, el que condiciona que 1/3 de l'aigua d'hidratació de l'AMC no interaccioni directament amb el catió Mg^{2+} , sinó que estigui enllaçada per ponts d'hidrogen a altres molècules i anions [80].

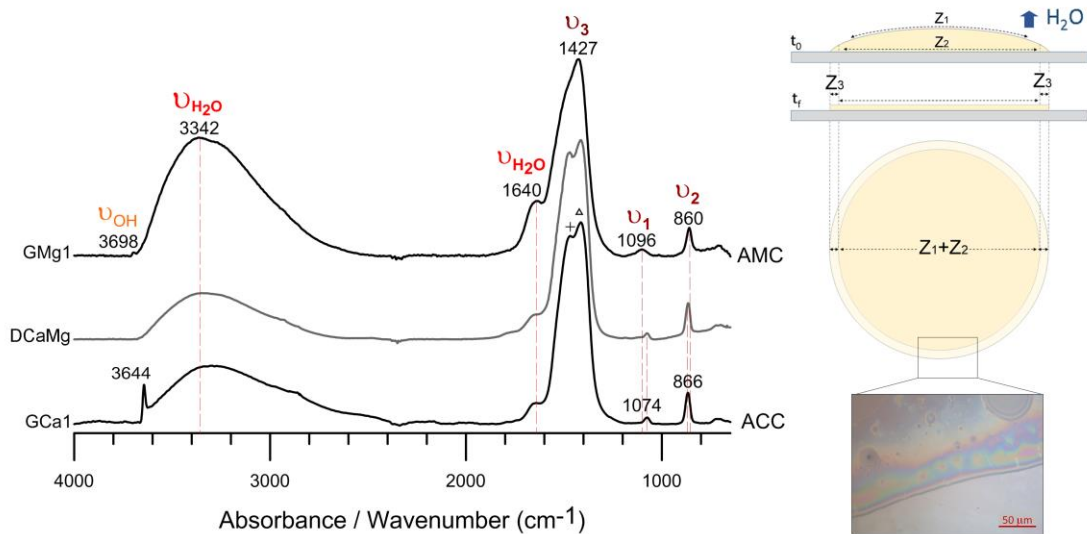


Figura 5.2. Espectres μ FTIR comparats del gel format en el perímetre de la gota de la dissolució saturada de $Mg(OH)_2$ [ref. GMg 1 de la Taula 5.4] de l'ACC format en la gota d'una dissolució saturada de $Ca(OH)_2$ [ref. GCa 1 de la Taula 5.4] i de la fase amorfa determinada en les gotes d'aigua de calç dolomítica [ref. DCaMg de la Taula 5.4]. L'espectre d'infraroig del carbonat de calci amorf ACC està caracteritzat per un desdoblament de bandes de la vibració asimètrica de l'ió carbonat (ν_3) a 1412 i 1470 cm^{-1} . En els respectius espectres també s'observen bandes de poca intensitat dels respectius hidròxids que no han reaccionat, a 3698 cm^{-1} el $Mg(OH)_2$ i a 3644 cm^{-1} el $Ca(OH)_2$.

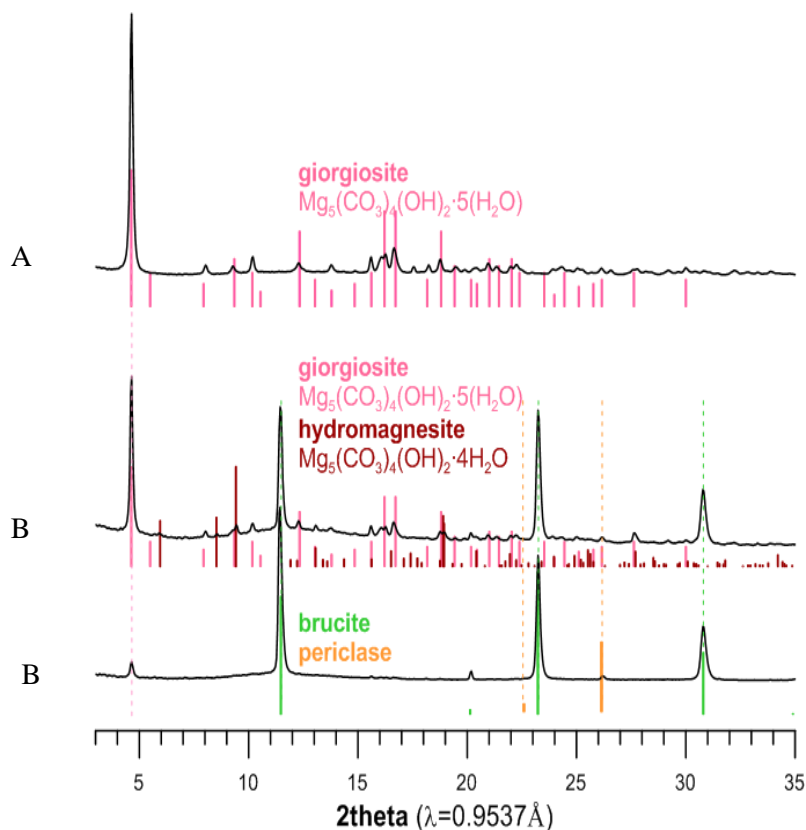


Figura 5.3. Difractogrames μ SR-XRD obtinguts d'una gota ja seca de dissolució saturada de $Mg(OH)_2$ [ref. GMg de la Taula 5.4] de la zona del perímetre (A) i de la part central de la gota (B)

5.3.1.2 Dissolucions saturades d'hidròxid de calci i d'hidròxid de magnesi [ref. GCaMg11 de la Taula 5.4]

Hem analitzat gotes d'una dissolució saturada de $Mg(OH)_2$ i $Ca(OH)_2$ en proporció 1:1 mitjançant $\mu FTIR$, 5 dies després de deixar-les evolucionar a l'ambient, i mitjançant $\mu SR-XRD$, 50 dies després (Taula 5.5).

Fase amorfa. Identifiquem ara carbonat de calci amorf, ACC en el perímetre de la gota. En els espectres $\mu FTIR$ observem sempre la vibració ν_1 de l'ACC centrada a 1074 cm^{-1} . Si hi hagués hagut incorporació del Mg^{2+} a l'estructura de l'ACC, aquesta banda es desplaçaria lleugerament cap a 1096 cm^{-1} (figures 3.2 i 3.4) [109].

Fases cristal·lines. Detectem una petita proporció d'hidròxid de calci $Ca(OH)_2$ per $\mu FTIR$, al cap de 5 dies, que ja no es detecta al cap de 50 dies de carbonatació, la qual cosa ens indica que ha reaccionat amb el CO_2 , probablement mediat per la presència d'aigua⁹² a la mostra. Identifiquem per $\mu SR-XRD$, als 50 dies, majoritàriament calcita, també brucita i unes poques partícules de giorgiosita.

En conclusió. La reacció de carbonatació de les dissolucions saturades que contenen $Mg(OH)_2 + Ca(OH)_2$ s'inicia amb la formació de **carbonat de calci amorf, ACC**. La presència del catió magnesi Mg^{2+} ha afavorit la retenció d'aigua a la mostra, el què ha facilitat la carbonatació dels hidròxids amb el pas del temps, primer de la portlandita i després de la brucita, que ha format giorgiosita, en absència de $Ca(OH)_2$.

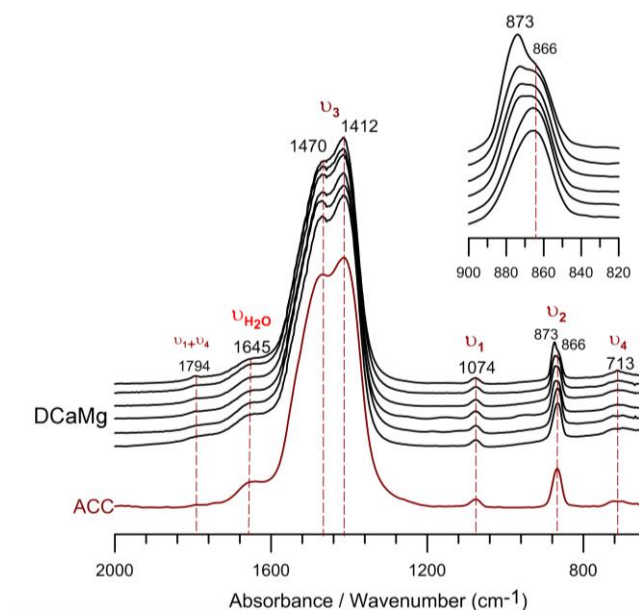


Figura 5.4. Espectres $\mu FTIR$ de les zones perimetrals de gotes de dissolucions saturades de calç dolomítica [ref. DCaMg de la Taula 5.4] comparats amb un espectre de la zona perimetral d'una gota de dissolució saturada de calç calcítica [ref. GCa1 de la Taula 5.4], on es forma carbonat de calci amorf, ACC. S'observa en els espectres de DCaMg un desdoblament en la vibració ν_2 : apareix una banda estreta a 873 cm^{-1} , que indica transformació d'estructures amorfes a cristal·lines.

⁹² Calen 4 capes de molècules d'aigua sobre les partícules dels hidròxids per a que pugui tenir lloc la carbonatació [116].

5.3.1.3 Pastes d'hidròxid de magnesi i d'hidròxid de calci [ref. PCaMg11 i PCaMg110 de la Taula 5.4]

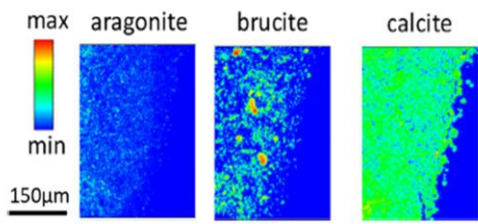
Fases amorfes i cristal·lines. Al cap de 5 dies de preparar la mostra, per μ FTIR, també identifiquem en les pastes una petita proporció d'hidròxid de calci $\text{Ca}(\text{OH})_2$ que acaba reaccionat amb el CO_2 , i que ja no es detecta al cap de 50 dies (Taula 5.5). Per μ SR-XRD determinem **calcita** com compost majoritari i **aragonita**, acompanyades de **brucita** que no ha carbonatat (Figura 5.5). Els espectres μ FTIR mostren les vibracions característiques de l'ACC, conjuntament amb vibracions característiques de l'aragonita, ν_2 a 856 cm^{-1} i ν_4 a 700 cm^{-1} , i la vibració $\nu(\text{OH})$ de la brucita a 3598 cm^{-1} . També hi determinem la calcita sense incorporació de catió magnesi Mg^{2+} a la seva estructura, és a dir, la vibració ν_2 centrada a 874 cm^{-1} acompanyada d'una banda de poca intensitat a 848 cm^{-1} i la vibració ν_4 centrada a 713 cm^{-1} . No identifiquem cap dels possibles productes de reacció del catió magnesi Mg^{2+} amb el CO_2 (Figura 5.6).

En conclusió, independentment de la proporció de portlandita/brucita, la presència d'ions Mg^{2+} en la dissolució aquosa de les pastes condiciona la cristal·lització del CaCO_3 de manera que, conjuntament amb la calcita, es forma aragonita.

Taula 5.5. Resultats d'anàlisi μ FTIR i μ SR-XRD

Mostra	Anàlisi μ FTIR	Anàlisi SR- μ XRD
	(5 dies després de la preparació de la mostra)	(50 dies després de la preparació de la mostra)
G Mg1-perímetre	Amorphous Magnesium Carbonate, AMC, $\text{MgCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Giorgiosita, $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
G Mg1-centre	$\text{Mg}(\text{OH})_2$ Hidroxicarbonats de magnesi	Brucita, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ Hidromagnesita, $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Giorgiosita, $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ Periclase, MgO
GCaMg 11	Amorphous Calcium Carbonate, ACC, $\text{CaCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ Calcita, CaCO_3 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ >> $\text{Ca}(\text{OH})_2$	Calcita, CaCO_3 Brucita, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ >> Giorgiosita, $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
P CaMg 11	Calcita, CaCO_3 Aragonita, CaCO_3 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ >>> $\text{Ca}(\text{OH})_2$	Calcita, CaCO_3 Aragonita, CaCO_3 Brucita, $\text{Mg}(\text{OH})_2$
P CaMg 110	Calcita, CaCO_3 Aragonita, CaCO_3 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ >>> $\text{Ca}(\text{OH})_2$	Calcita, CaCO_3 Aragonita, CaCO_3 Brucita, $\text{Mg}(\text{OH})_2$

PCaMg11



PCaMg110

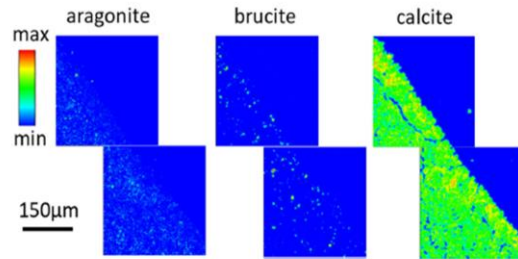


Figura 5.5. Mapes de distribució de les fase cristal·lines identificades per μ SR-XRD en les pastes ja seques PMgCa11 i PMgCa110. S'observa que l'aragonita es localitza preferentment a l'interior del preparat de pasta ja seca.

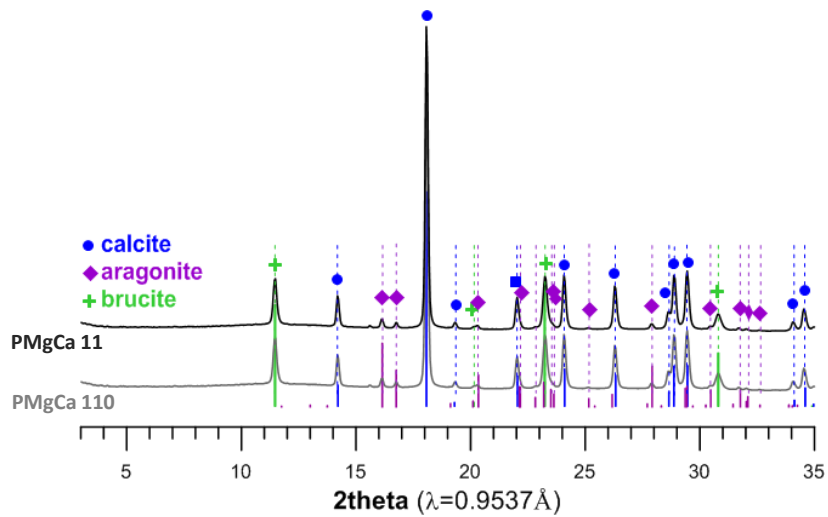


Figura 5.6a. Difractogrames μ SR-XRD de les pastes ja seques formades per les barreges de $Mg(OH)_2$ i $Ca(OH)_2$ en diferents proporcions [ref. P MgCa 11 i P MgCa 110 de la Taula 5.4].

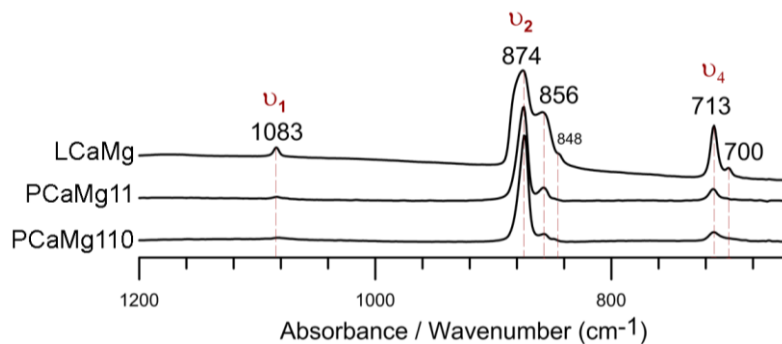


Figura 5.6b. Espectres μ FTIR de les pastes P MgCa 11 i PMgCa 110, comparats amb l'espectre d'una pasta de calç dolomítica [ref. LCaMg de la Taula 5.4]. En els espectres μ FTIR, el pic a 856 cm^{-1} de la vibració ν_2 dels carbonats i el pic desdoblada a 700 cm^{-1} de la vibració ν_4 indiquen la presència d'aragonita.

(3.1) En resum. Constatem que la presència de portlandita $\text{Ca}(\text{OH})_2$ inhibeix la reacció de la brucita $\text{Mg}(\text{OH})_2$ amb el CO_2 , de manera que el procés de carbonatació d'una mescla de $\text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2$ s'inicia amb la formació de carbonat de calci amorf, ACC, i evoluciona cap a la formació de les fases cristal·lines de CaCO_3 , calcita i aragonita. En absència de portlandita $\text{Ca}(\text{OH})_2$, la carbonatació de la brucita $\text{Mg}(\text{OH})_2$, en condicions de sobresaturació, comença amb la formació de la fase amorfa de carbonat de magnesi amorf, AMC i evoluciona cap a la formació de fases com la giorgiosita i la hidromagnesita.

5.3.2 Comparació del creixement cristal·lí entre calç calcítica i calç dolomítica

5.3.2.1 Dissolució sobrenedant d'una suspensió de pasta de calç deixada reposar [comparació entre ref. DCa i DCaMg de la Taula 5.4]

La carbonatació en les gotes d'aigua de calç dolomítica s'inicia en el menisc, igual que en les gotes de calç calcítica, amb la formació de partícules esferulítiques de carbonat de calci amorf, ACC (Figura 5.7). En el perímetre de la gota s'hi localitza i manté l'ACC tal com ja hem vist en les gotes de dissolucions saturades dels hidròxids GCaMg11 (figures 3.2 i 3.4).

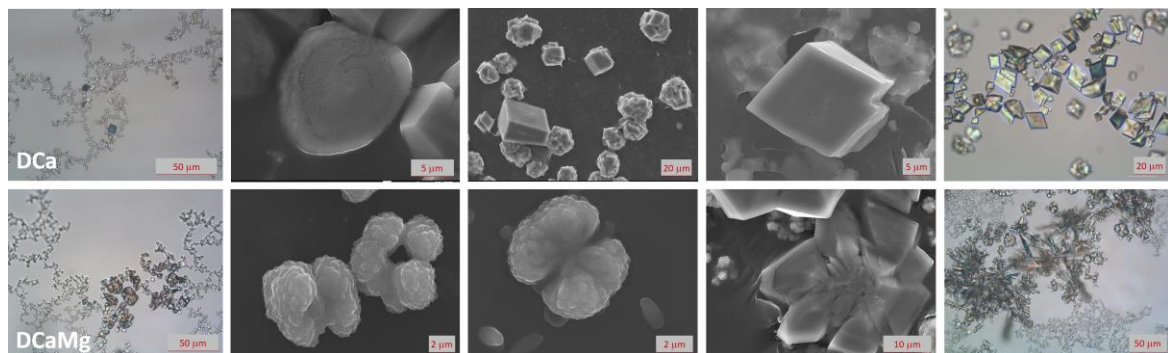


Figura 5.7. Imatges del monitoratge amb microscòpia òptica i microscòpia electrònica de les gotes d'aigua de calç calcítica i calç dolomítica [ref. DCa i DCaMg de la Taula 5.4, respectivament].

A partir de les cadenes d'ACC en el menisc de la gota, la carbonatació evoluciona cap a la formació de cristalls birefringents de morfologies identificades com vaterita i calcita, com s'observa en l'espectre RAMAN de la Figura 5.8. Pel que fa a les estructures de vaterita, són més abundants i presenten major variabilitat morfològica en les gotes d'aigua de calç dolomítica que en les gotes de calç calcítica. Algunes vaterites, transitòries, donen lloc a estructures dendrítiques aciculars [110]. En les imatges SEM s'observa la morfologia d'aquestes estructures en forma d'agulla i ramificades. L'espectre μFTIR d'un dels cristalls aciculars mostra les bandes característiques de l'aragonita: ν_3 (1083 cm^{-1}), ν_2 (856 cm^{-1}), i ν_4 (712 cm^{-1} i 700 cm^{-1}),

conjuntament amb una banda de poca intensitat a 3690 cm^{-1} , relacionada amb la νOH de l'hidròxid de magnesi $\text{Mg}(\text{OH})_2$ que es manté sense carbonatar (Figura 5.9).

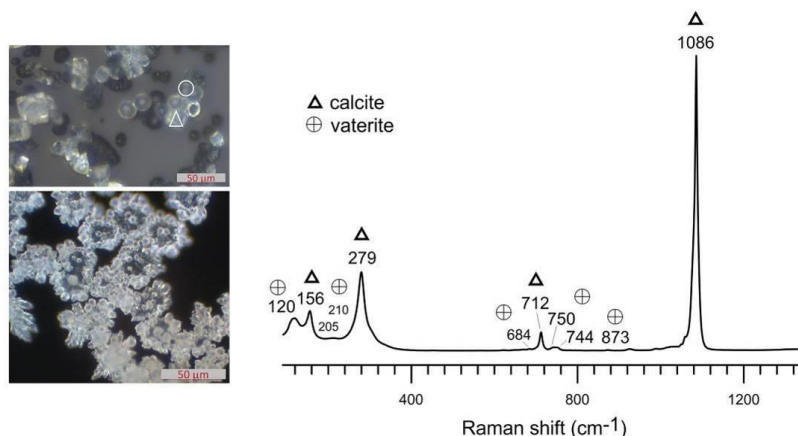


Figura 5.8. Imatges de microscòpia òptica (per reflexió amb camp fosc) i espectre RAMAN de la zona Z₁ d'una gota de dissolució saturada de calç dolomítica [ref. DCaMg de la Taula 5.4].

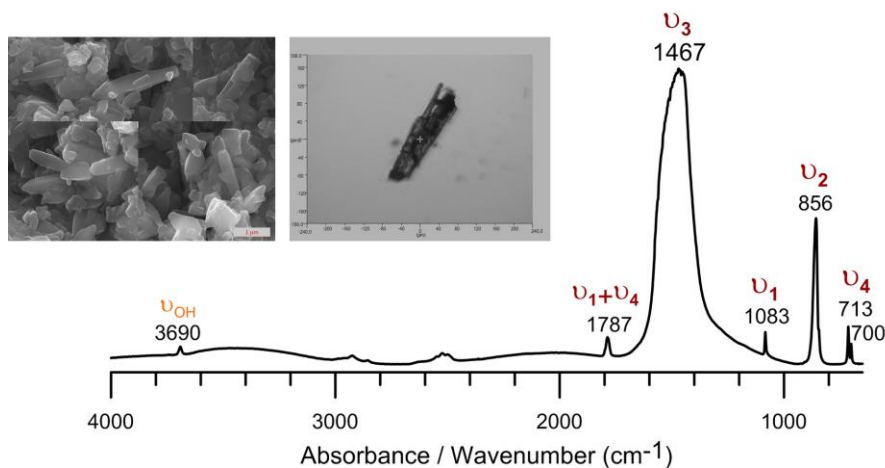


Figura 5.9. Espectre μFTIR d'un cristall acicular identificat com aragonita obtingut en la carbonatació de la calç dolomítica [ref. DCaMg de la Taula 5.4]

La vibració νOH del $\text{Mg}(\text{OH})_2$ en els espectres de les preparacions amb calç dolomítica apareix a 3690 cm^{-1} , en comptes de 3698 cm^{-1} (figures 3.9 i 3.10). En la calç dolomítica, el $\text{Mg}(\text{OH})_2$ s'ha format per hidratació de l'òxid de magnesi, MgO , i un cop format ha estat permanentment en medi aquós ($\gg 1$ any) el que pot haver afavorit les interaccions entre els grups OH de l'hidròxid i altres molècules a través de la formació de ponts d'hidrogen. Això pot explicar els desplaçaments observats $\nu(\text{OH})$ ⁹³ cap a freqüències de vibració més baixes. Una altra variació entre l'aigua de

⁹³ Quan es troben reportats desplaçaments de la vibració $\nu(\text{OH})$ de la brucita a freqüències més baixes, aquests es justifiquen per: (i) interaccions dels grups OH amb MgO ; (ii) per la formació d'ions complexos i (iii) per la coprecipitació de l'hidròxid de magnesi amb altres metalls divalents [Oliveira i Hase, 2003] [114]. Per altra banda, en el cas de l'aigua, la vibració $\nu(\text{OH})$ es desplaça cap a freqüències més baixes quan es formen interaccions fortes a través de ponts d'hidrogen, que provoquen una augment de la distància entre oxígens O-O. Aquest efecte és conegut com relació de Novak-Mikenda [Mikenda, 1986; Jetsen et al, 2018] [115]. Una plausible justificació del desplaçament observat en els nostres espectres seria que la brucita podria contenir aigües d'hidratació enllaçades a través de ponts d'hidrogen als grups OH, que afectarien a la distància del propi enllaç i, per tant, a la vibració del grup OH.

calç i les dissolucions saturades dels hidròxids és que el contacte prolongat amb aigua, és a dir l'envelliment de la calç, afavoreix la formació de partícules col·loïdals⁹⁴ [111].

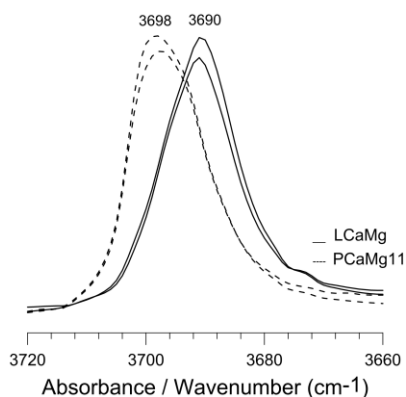


Figura 5.10. Espectres μ FTIR en l'interval de freqüències de la vibració VOH del $Mg(OH)_2$ de gotes d'aigua de calç [LCaMg de la Taula 5.4] i de gotes de dissolucions saturades dels hidròxids [ref. PCaMg11 de la Taula 5.4] on s'observa el desplaçament de la banda VOH).

En definitiva, la seqüència de carbonatació observada en una gota d'aigua de calç dolomítica és: ACC hidratat \rightarrow ACC anhidre \rightarrow vaterita \rightarrow aragonita + calcita. Així doncs, entre una gota d'aigua de calç calcítica i una dolomítica hi ha poques diferències. Una d'elles, és que en la calç dolomítica hi ha un creixement d'estructures molt més heterogeni en mida i forma de partícula (Figura 5.11). Una altra diferència és que en les proves amb calç dolomítica hem constatat que les estructures cristal·lines es mantenen envoltades de líquid durant més temps (Figura 5.11). Aquest líquid pot contenir un complex aquós amb ions CO_3^{2-} i Mg^{2+} , cosa que ha estat assenyalada com una possible causa que es retardi la deshidratació de l'ACC, allargant-se el seu temps de vida [47].

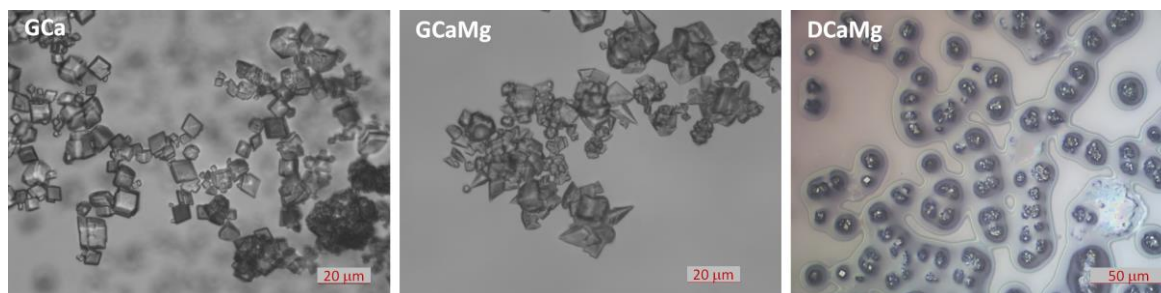


Figura 5.11. Imatges de microscòpia òptica (per transmissió) que mostren les diferències en les morfologies dels cristalls formats a partir de calç calcítica [ref. GCa de la Taula 5.4] i dolomítica [ref. GCaMg11 de la Taula 5.4]. Dreta: imatge de microscòpia òptica (per reflexió amb camp clar) d'una gota d'aigua de calç dolomítica [ref. DCaMg de la Taula 5.4], després de 6 dies d'evolució de la carbonatació, on s'observa la presència d'una fase líquida al voltant de les estructures cristal·lines.

⁹⁴ L'envelliment de la calç causa una divisió basal de les partícules de portlandita que genera plaquetes hexagonals col·loïdals, el que fa augmentar la superfície específica de la calç.

5.3.2.2 Tel superficial format sobre la dissolució sobrenedant d'una suspensió de pasta de calç. [comparació entre ref. TCa, TCaMg i TCaMg-S de la Taula 5.4]

Per veure els efectes que té sobre la carbonatació l'aportació continuada d'ions, s'han deixat evolucionar durant un any, en recipient tancant, els tels formats sobre les dissolucions saturades de calç calcítica i dolomítica. Hem identificat ACC, calcita, vaterita i monohidrocalcita $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en el tel de la calç calcítica, i ACC, calcita, aragonita i també brucita $\text{Mg}(\text{OH})_2$ en el tel de la calç dolomítica (Figura 5.12). L'aragonita es forma preferentment en la cara del tel en contacte amb la dissolució saturada.

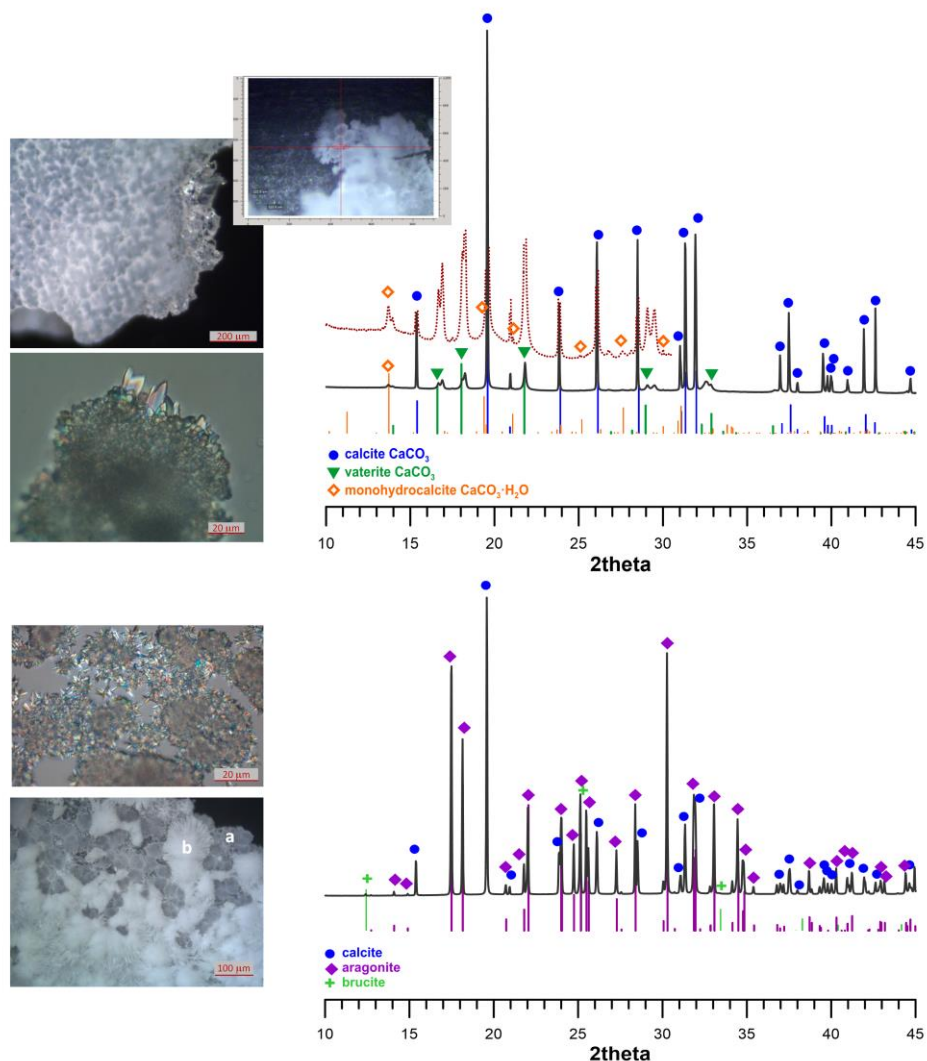


Figura 5.12. A la dreta, difractogrames $\mu\text{SR-XRD}$ ($\lambda=1.0333\text{\AA}$) dels tels formats sobre les dissolucions saturades de calç [ref. TCa i TCaMg de la Taula 5.4]. A l'esquerre, imatges de microscòpia òptica amb llum polaritzada (2 i 3) que mostren la barreja de fases amorfes (sense birefringència) i cristal·lins (amb birefringència) en els tels. A la imatge de microscòpia òptica amb camp fosc (4) del revers del tel TCaMg, s'observa a la zona **b** els cristalls aciculars d'aragonita formats en contacte amb la dissolució saturada, i a la zona **a**, les fases amorfes d'ACC formades a la cara més superficial.

Aquests tels formats en un recipient tancat carbonaten en contacte prolongat i constant amb l'aigua (Figura 5.13). Per tallar aquest contacte i l'aportació continuada d'ions i així simular unes condicions d'assecat semblants a les dels morters a llarg termini, hem deixat evolucionar el tel dolomític durant un any més, a l'aire⁹⁵. En analitzar-lo, hi determinem la formació d'una nova fase cristal·lina. Es tracta de la hidromagnesita $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$, com es pot veure a l'espectre d'infraroig de la Figura 5.14.

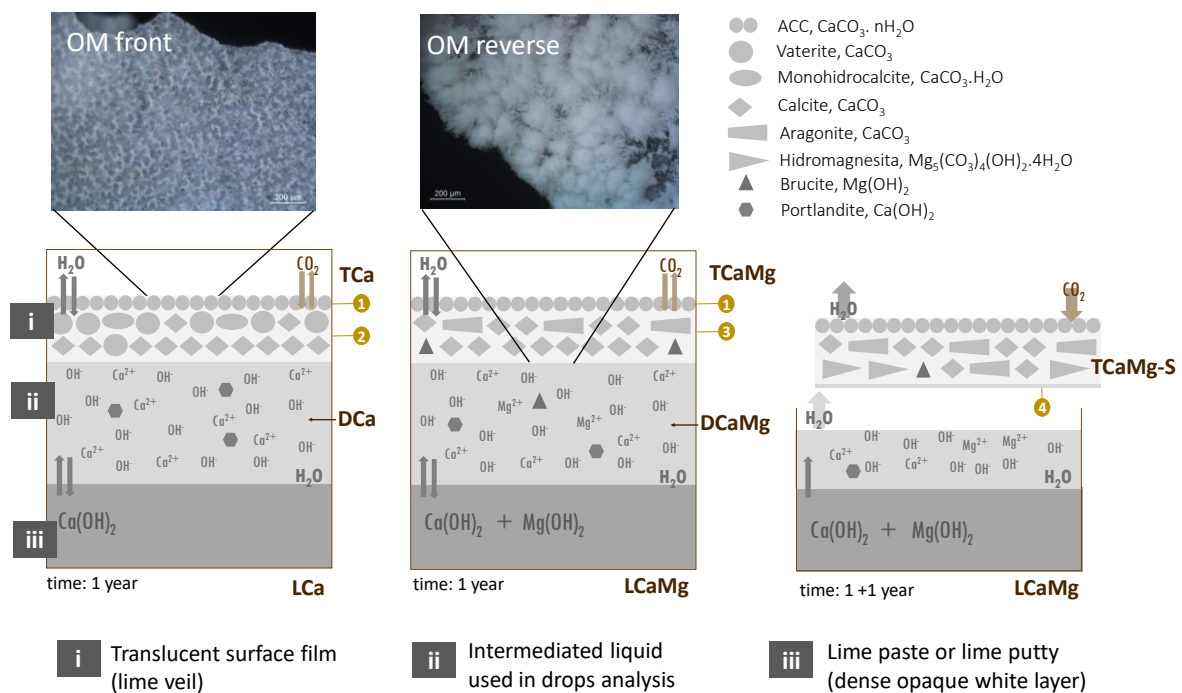


Figura 5.13. Esquema de les condicions en les quals s'han format i evolucionat els diferents tels analitzats. En els recipients tancats, tan de calç calcítica com dolomítica, s'han format els tels [ref. TCa i TCaMg de la Taula 5.4] que contenen fases amorfes i cristal·lines. En deixar evolucionar el tel TCaMg en un recipient obert, aquest se separa de la dissolució aquosa saturada i obtenim el tel TCaMg-S.

- (1) La formació d'ACC, implica una disminució local de $[Ca^{2+}]$ i de $[OH^-]$.
- (2) La disminució local del pH afavoreix la formació de vaterita que es transforma en calcita. Alhora la presència d'aigua no afavoreix la deshidratació del $CaCO_3 \cdot nH_2O$ i es produeix la cristal·lització de monohidrocalcita.
- (3) La disminució local de $[Ca^{2+}]$ implica un augment local de la proporció $[Mg^{2+}]/[Ca^{2+}]$ que facilita la formació d'aragonita conjuntament amb calcita.
- (4) En separar-se el tel de la dissolució aquosa, queden impedides noves aportacions d'ions Ca^{2+} al tel TCaMg-S i la brucita $Mg(OH)_2$, encara present, pot reaccionar amb el CO_2 i formar hidromagnesita.

⁹⁵ Transcorregut aquest temps, veiem que el tel se separa i no queda adherit al morter, cosa que evidencia que la capacitat aglutinant del $CaCO_3$ rau en la formació de cadenes d'ACC que es transformen en fases cristal·lines, com ja hem il·lustrat en el capítol 4, i no en el simple contacte de cristalls.

L'espectre obtingut mostra una sèrie de bandes assignades a les vibracions del grup carbonat en aquest compost: 1116 cm^{-1} (ν_1 , tensió simètrica); 798 , 855 i 884 cm^{-1} (ν_2 , flexió), 1430 i 1482 cm^{-1} (ν_3 , tensió antisimètrica). L'absorció feble que apareix al voltant de 1650 cm^{-1} ($\nu_{\text{H}_2\text{O}}$ flexió) és també compatible amb la hidromagnesita, així com la banda ampla centrada a 3416 cm^{-1} ($\nu_{\text{H}_2\text{O}}$ tensió). També són característics dels espectres d'hidromagnesita els pics $\nu(\text{OH})$ observats a 3510 i 3649 cm^{-1} [112]. La $\nu(\text{OH})$ que apareix a 3690 cm^{-1} la relacionem amb la presència de $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Les altres bandes a 1083 , 875 i 713 cm^{-1} s'associen al CaCO_3 .

La hidromagnesita s'ha format, un cop tots els ions Ca^{2+} han quedat incorporats a les fases de carbonat de calci, i els ions CO_3^{2-} de la solució han pogut reaccionar amb els ions Mg^{2+} .

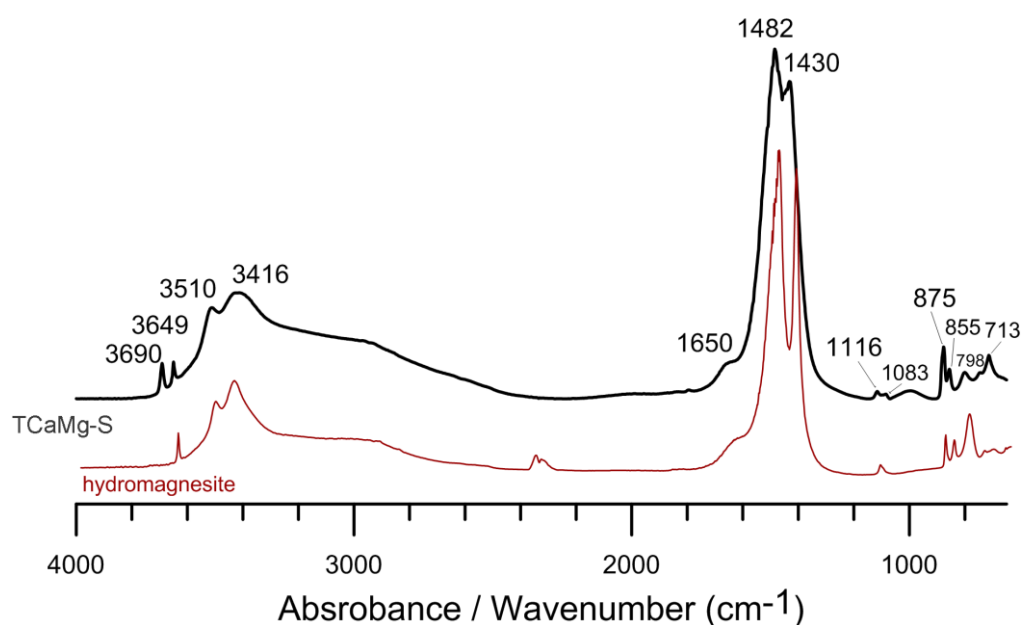


Figura 5.14. Espectre μFTIR d'una zona del tel [ref. T CaMg-S de la Taula 5.4] on s'identifica hidromagnesita.

(3.2) En resum. Les suspensions i dissolucions saturades de calç dolomítica formen CaCO_3 seguint el mateix procés que la calç calcítica, amb algunes diferències causades per la presència del catió magnesi Mg^{2+} : (i) es forma aragonita conjuntament amb la calcita; (ii) la forma i mida de les partícules de CaCO_3 és més heterogènia i (iii) queda aigua retinguda al voltant de les partícules durant més temps. Per altra banda, només identifiquem productes de reacció del $\text{Mg}(\text{OH})_2$ amb el CO_2 a llarg termini, és a dir, quan ja no hi ha Ca^{2+} accessible per reaccionar. En les condicions que han carbonatat les nostres preparacions, aquest producte de reacció és la hidromagnesita.

5.3.3 Monitoratge de la carbonatació en maquetes de morters

En un morter dolomític o en una pintura sobre calç dolomítica, les proporcions relatives de $[\text{Ca}^{2+}]/[\text{CO}_3^{2-}]$, $[\text{Mg}^{2+}]/[\text{CO}_3^{2-}]$, $[\text{Ca}^{2+}]/[\text{OH}^-]$, $[\text{Mg}^{2+}]/[\text{OH}^-]$ i $[\text{Mg}^{2+}]/[\text{Ca}^{2+}]$ no són constants, sinó que varien amb la distància a les interfícies morter/aire (ja sigui a la mateixa superfície o ja sigui a possibles esquerdes formades) i en funció de la distància entre partícules de portlandita i brucita. En les maquetes, la màxima concentració de CO_3^{2-} s'assoleix a la superfície humida, donat que és allà on es dissol el CO_2 provinent de l'atmosfera. També a la superfície és on s'evapora l'aigua de les dissolucions saturades de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ provinents de l'interior del morter, aportant-hi la concentració màxima d'ions. Així, a la superfície es donen persistentment en el temps les condicions de sobresaturació respecte a la formació de carbonat de calci, afavorint la precipitació de les formes més solubles, amorfes (ACC).

5.3.3.1 Evolució de la carbonatació [comparació entre MCa i MCaMg de la Taula 5.4]

Capa superficial. 1 mes. Durant 28 dies, hem monitorat mitjançant l'espectroscòpia μFTIR l'evolució temporal de la reacció de la carbonatació en les primers micres del gruix del morter de les maquetes MCa i MCaMg amb morter calcíctic i dolomític, respectivament (figura 5.15).

En els dos tipus de morters determinem que: (i) la fase inicialment formada és ACC hidratat; (ii) la intensitat dels pics de la vibració $\nu(\text{OH}^-)$ del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ disminueix a mesura que augmenta la intensitat de les bandes (ν_1 , ν_2 , ν_3 i ν_4) del CaCO_3 i (iii) la intensitat dels pics característics de la calcita (ν_2 874 cm^{-1} i ν_4 713 cm^{-1}) augmenten amb el temps.

En el morter dolomític la intensitat del pic $\nu(\text{OH})$ relacionada amb el $\text{Mg}(\text{OH})_2$ no disminueix en el transcurs del temps (Figura 5.12). En el conjunt d'espectres μFTIR obtinguts durant el procés d'assecat de 28 dies, només s'observen bandes de vibració dels carbonats relacionades amb el CaCO_3 , i cap banda dels productes de reacció del $\text{Mg}(\text{OH})_2$ amb el CO_2 .

Capa superficial. 4 anys. Tampoc detectem la formació de productes de reacció del Mg amb el CO_2 , després de 4 anys d'evolució en l'assecat del morter. Els espectres μFTIR mostren encara la presència de la vibració $\nu(\text{OH})$ a 3690 cm^{-1} del $\text{Mg}(\text{OH})_2$ que no ha reaccionat. Identifiquem a la superfície carbonat de calci amorf, ACC i calcita (Figura 5.16).

Interior del morter. 4 anys. En els espectres μFTIR de l'interior del morter hi observem, conjuntament amb els pics característics de la calcita, un pic de poca intensitat a 856 cm^{-1} corresponent a la vibració ν_2 de l'aragonita. Hi determinem, igual que a la superfície, la presència de la vibració $\nu(\text{OH})$ a 3690 cm^{-1} del $\text{Mg}(\text{OH})_2$ que no ha reaccionat (Figura 5.16).

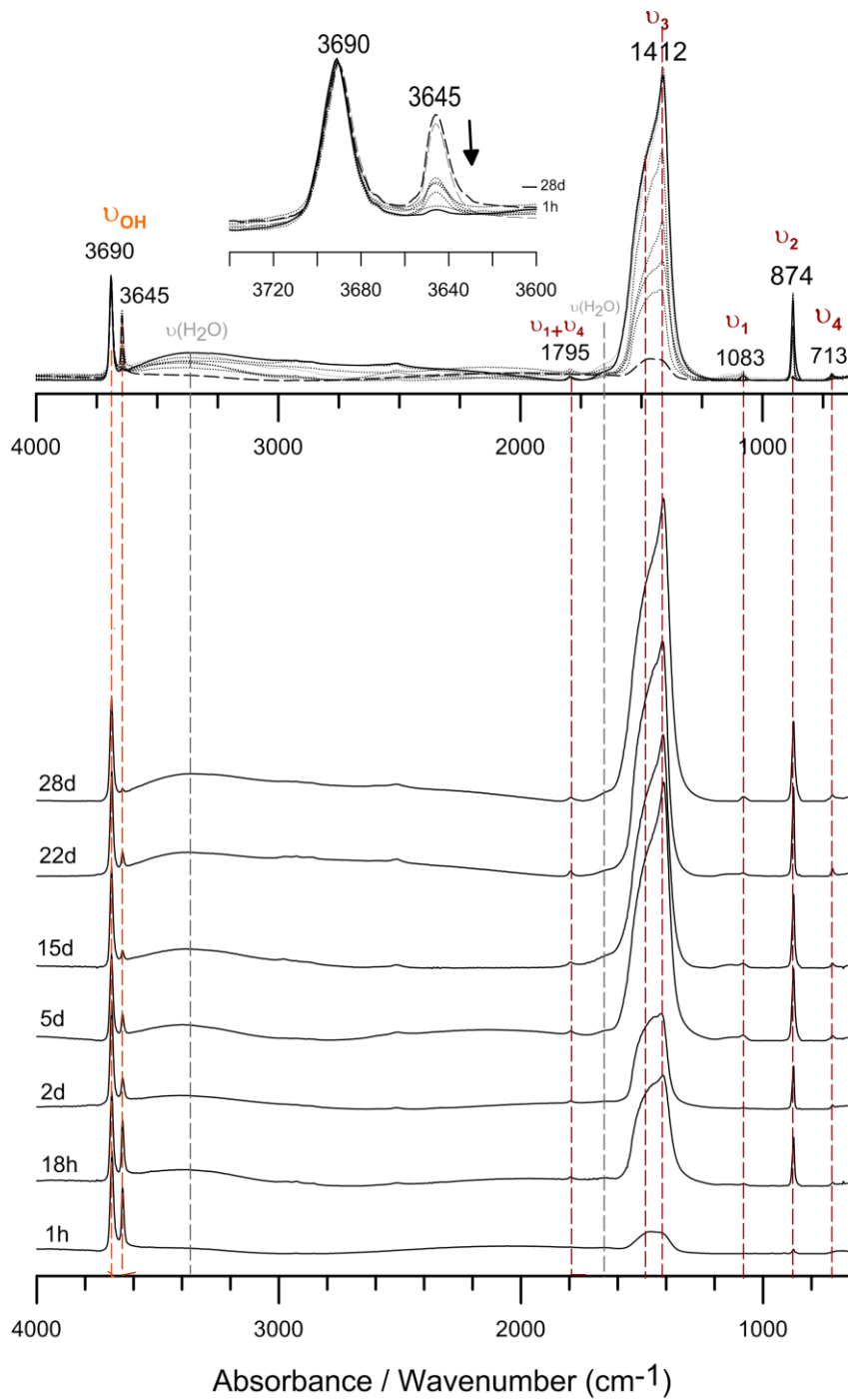


Figura 5.15. Espectres μ FTIR de la capa superficial d'un morter dolomític [ref. MCaMg de la Taula 5.4] durant els primers 28 dies de carbonatació.

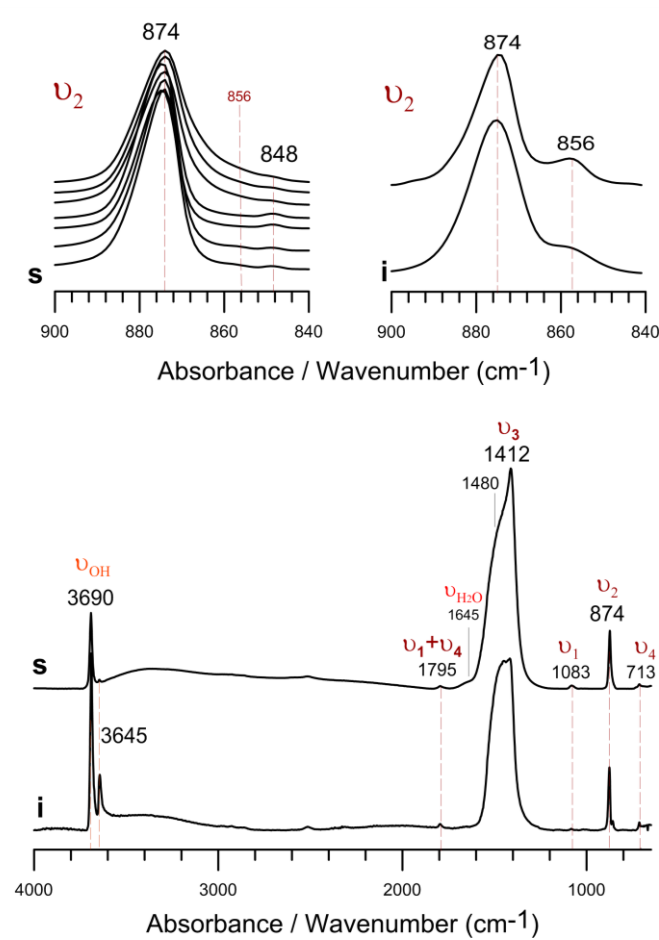


Figura 5.16. Espectres μ FTIR de les capes internes (i) i superficials (s) de la maqueta de morter MCaMg, 4 anys després de la seva elaboració. En les capes internes encara s'hi determina la presència de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sense carbonatar (ν_{OH} a 3645 cm^{-1}) conjuntament amb el $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (ν_{OH} a 3690 cm^{-1}). A la superfície s'identifica ACC (bandes a 1480 i 1412 cm^{-1}) i calcita amb les vibracions característiques a 1795 , 874 , 848 i 713 cm^{-1} .

Veiem a la **Figura 5.16** que a l'interior del morter dolomític, a banda de brucita $\text{Mg}(\text{OH})_2$ hi queda encara portlandita $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Durant els primers 4 anys de carbonatació, aquesta presència de portlandita ha estat inhibint la reacció dels ions Mg^{2+} amb el CO_2 , perquè constitueix una font contínua d'ions Ca^{2+} . Tal com hem vist en el tel TCaMg-S, quan queda interrompuda aquesta aportació, llavors es poden formar compostos com ara la hidromagnesita. Les previsions de quan això s'esdevindrà depenen de moltes casuístiques. En morters calcítics medievals, per exemple, s'hi determina sovint un cert percentatge de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ encara sense carbonatar [1, 113, 114, 115]. Els carbonats/hidroxicarbonats de magnesi es poden arribar a formar, amb el pas del temps, en zones dels morters allunyades de partícules de portlandita quan la humitat ambiental afavoreix la dissolució del CO_2 .

5.3.4 Carbonatació en la pintura al fresc amb morter dolomític [comparació entre ref. Fe2Ca i Fe2CaMg de la Taula 5.4]

Fins ara, en determinar diferències entre els morters calcítics o dolomítics de les maquetes ens hem centrat en la seva composició. Els morters presenten també clares diferències en la forma i mida de les partícules que contenen, tal com es veu a les imatges de SEM (figures 3.17 i 3.18).

Mida de partícula. Com hem vist en el Capítol 4, el CaCO_3 en els morters i en les capes pictòriques d'un fresc actua d'aglutinant gràcies a la formació de cadenes de partícules interconnectades. La mida d'aquestes partícules en les maquetes dels morters dolomítics és $< 1 \mu\text{m}$ i en les maquetes dels morters calcítics és d' $1-2 \mu\text{m}$. Constatem a través d'altres estudis que és freqüent que els morters dolomítics estiguin formats per partícules de CaCO_3 de menor diàmetre [116, 117]. Proposem que la causa d'aquesta particularitat és la presència de Mg^{2+} en el medi que, com fan altres electròlits fortament hidratats, allarga el temps de vida de les espècies de prenucleació i l'ACC acaba desenvolupant mides de partícula més petites [63], que repercuteix en una mida inferior dels cristalls de calcita. Una conseqüència d'aquesta mida més reduïda és que l'empaquetament de les partícules deixa uns buits també més petits i, per tant, un tipus de porositat de menor diàmetre en els morters dolomítics (Figura 5.17), fet que explica, entre d'altres, les diferències de porositat dels morters dolomítics comparats amb els calcítics [2, 29, 94, 118].

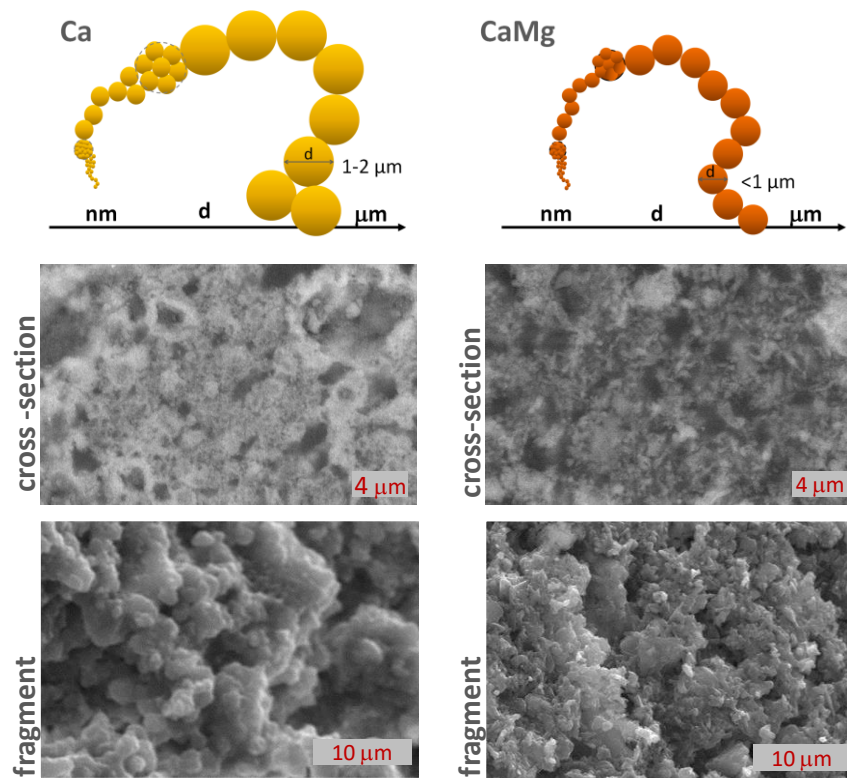


Figura 5.17. Imatges SEM de mostres de les maquetes de pintura amb morter calcíctic [ref. Fe2Ca de la Taula 5.4] i amb morter dolomític [ref. Fe2CaMg de la Taula 5.4]. Observem que la mida de les partícules de carbonat de calci connectades formant cadenes és més petita en el morter dolomític. Les partícules dels hidròxids queden envoltades per partícules de CaCO_3 . Aquest efecte és més visible en el morter calcíctic, per dimensió més gran de les partícules de calcita.

Condicions de formació d'aragonita. La presència dels ions Mg^{2+} condiciona també el creixement cristal·lí, com hem vist, de manera que es forma aragonita conjuntament amb la calcita, donant lloc a partícules de $CaCO_3$ amb morfologies més heterogènies (Figura 5.18).

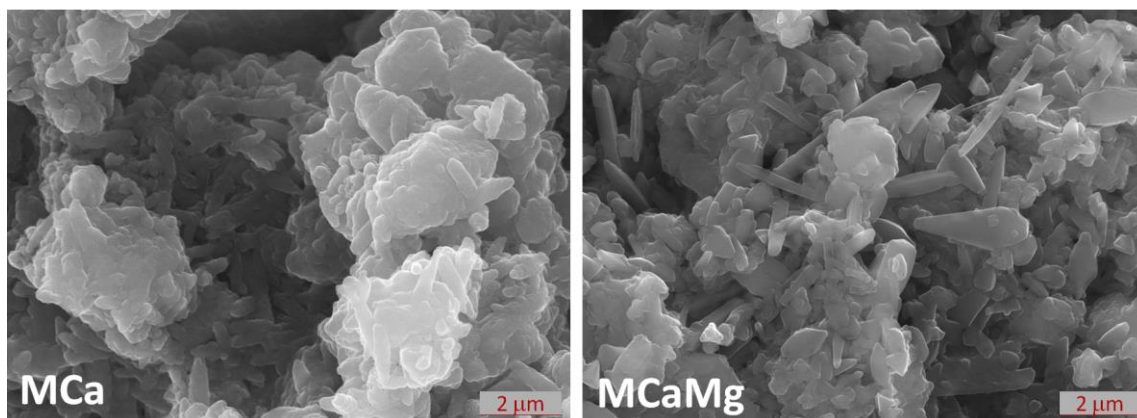


Figura 5.18. Imatges SEM de fragments de morter calcíctic [ref. M Ca de la Taula 5.4] i de morter dolomític [ref. M CaMg de la Taula 5.4]. En el morter dolomític s'observa la presència de partícules de morfologia diversa, algunes d'elles aciculars.

En les maquetes de pintura hem constatat que l'aragonita només es forma en cotes del morter situades a certa profunditat. A la superfície no n'hi detectem, ni tampoc al llarg d'una profunditat de l'ordre de 100 μm quan fem l'anàlisi focalitzada amb $\mu SR-XRD$ (Figura 5.19).

El tipus de polimorf de $CaCO_3$ que es forma depèn de la proporció $[Mg^{2+}]/[Ca^{2+}]$ en solució, i precipita la fase aragonita quan aquesta proporció és elevada ($[Mg^{2+}]/[Ca^{2+}] > 4,5$ segons els treballs de Konrad *et al.* [55]).

La proporció $[Mg^{2+}]/[Ca^{2+}]$ en la dissolució aquosa que es forma dins l'estructura porosa d'un morter dolomític pot ser molt variable, a diferents cotes de profunditat. En una pintura mural, l'aigua es desplaça seguint un flux des de l'interior del morter fins a la superfície, on s'evapora. En el moviment per capil·laritat, l'aigua en contacte amb diverses partícules de portlandita i de brucita es va concentrant amb ions Ca^{2+} i Mg^{2+} en proporció a la solubilitat dels respectius hidròxids. A prop de la superfície, el recorregut que ha pogut fer l'aigua és el màxim, per la qual cosa la concentració d'ions Ca^{2+} i d'ions Mg^{2+} serà també màxima. Aquests valors màxims s'acostaran als que determinen les respectives solubilitats i, per tant, a un valor de proporció $[Mg^{2+}]/[Ca^{2+}]$ al voltant de 10^{-6} , molt allunyat dels valors que semblen afavorir la formació d'aragonita (Figura 5.20).

A l'interior del morter, amb un recorregut menor de l'aigua i quan aquesta presenta ja menys mobilitat dins del procés d'assecat, localment, a prop de MgO o a prop de $Mg(OH)_2$ la proporció $[Mg^{2+}]/[Ca^{2+}]$ pot ser més elevada i afavorir la formació d'aragonita, identificada mitjançant l'anàlisi $\mu SR-XRD$ a la part interna del morter (Figura 5.21).

El procés de carbonatació en una pintura al fresc amb morter dolomític

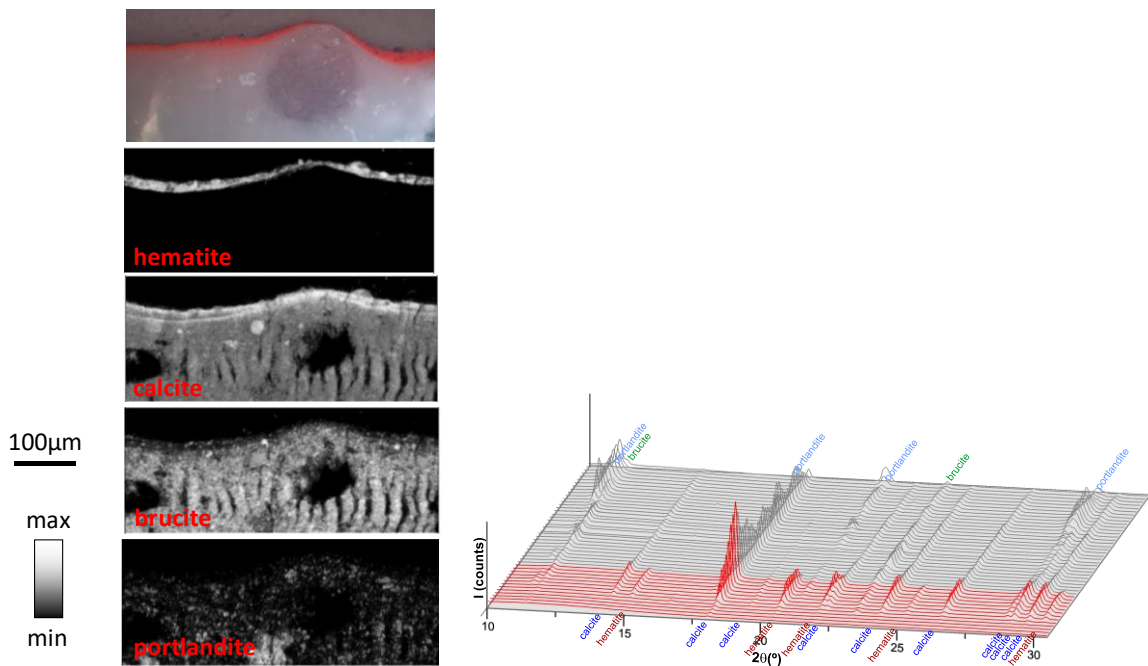


Figura 5.19. Esquerra: Mapa μ SR-XRD de distribució de fases cristal·lines en una secció transversal de 26 μ m de gruix d'una mostra de maqueta de pintura al fresc amb morter dolomític [ref. Fe2CaMg de la Taula 5.4]. Dreta: Representació estratigràfica dels difractograms obtinguts en la mateixa anàlisi.

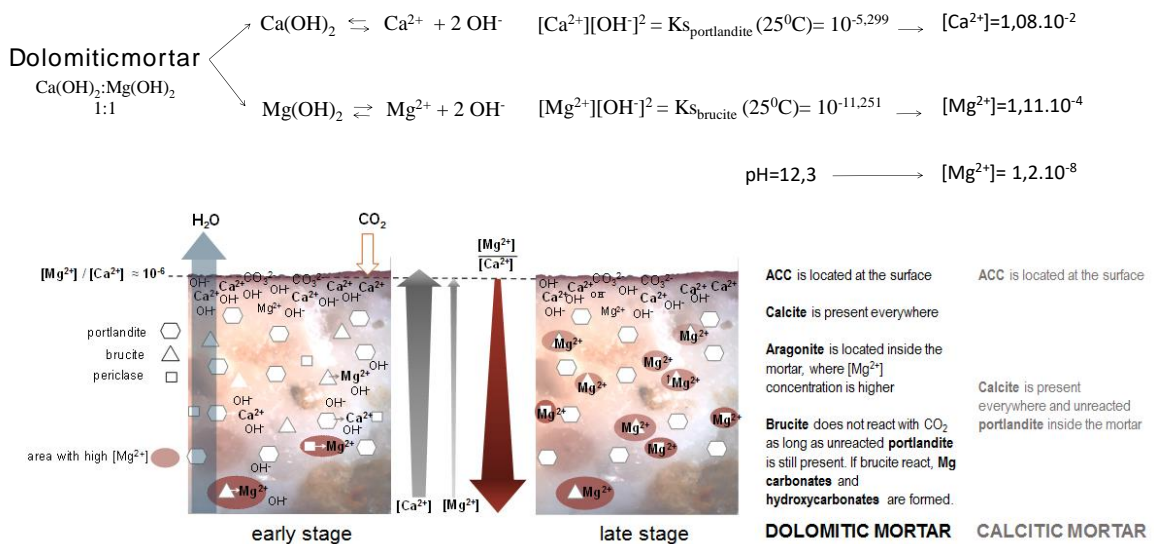


Figura 5.20. Esquema de la distribució de la proporció $[\text{Mg}^{2+}]/[\text{Ca}^{2+}]$ en la secció transversal d'una pintura al fresc amb morter dolomític i comparació de la distribució de compostos amb un morter calcític. Esquerra (early stage): la mobilitat per capil·laritat de l'aigua cap a la superfície, en el procés d'assecat, comporta que entri en contacte de forma successiva amb partícules de portlandita i brucita. A causa de la diferència de solubilitats, es dona un enriquiment desigual d'ions Ca^{2+} i Mg^{2+} . Mig (late stage): conseqüència d'això, és que hi hagi un gradient en la proporció $[\text{Mg}^{2+}]/[\text{Ca}^{2+}]$ tot augmentant cap a l'interior del morter. Localment, la proporció $[\text{Mg}^{2+}]/[\text{Ca}^{2+}]$ pot ser elevada al voltant de partícules de brucita o periclasa.

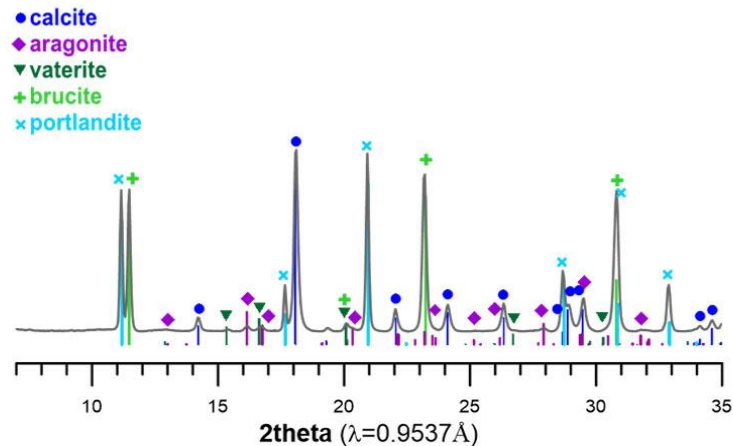


Figura 5.21. Diffractogrames μ SR-XRD de la part interna del morter d'una mostra de la maqueta de pintura al fresc amb morter dolomític [ref. Fe2CaMg de la Taula 5.4].

Grau de carbonatació de la brucita. Després de 4 anys, tant a la superfície de la pintura (Figura 5.19) com a l'interior del morter (Figura 5.21), hi determinen la presència de brucita i cap dels possibles productes de reacció amb el CO_2 , igual que en les mostres anteriors de morters. La Figura 5.19 ens permet visualitzar el comportament diferenciat dels hidròxids pel que fa a la carbonatació. Mentre que la intensitat dels pics de portlandita $\text{Ca}(\text{OH})_2$ va disminuint des de l'interior de la capa de morter fins a arribar a la superfície de la pintura, la intensitat dels pics de brucita $\text{Mg}(\text{OH})_2$ es manté constant. A l'interior d'aquests morters de pintura també queda portlandita que no ha reaccionat amb el CO_2 i que inhibeix, per tant, la carbonatació de la brucita.

Característiques de la capa superficial. A la superfície de la pintura al fresc amb morter dolomític s'hi localitza una capa similar a la que hem identificat a les pintures al fresc amb morter calcíctic, que conté ACC (vegeu Capítol 4:Figura 4.20). A la Figura 5.22a podem veure la presència d'un fi estrat d'aspecte amorf i continu (de gruix 1-3 μm) a la interfície pintura-aire. En aquest estrat superficial, la proporció Mg/Ca és molt baixa, per sota de 0,1. Just sota l'estrat pictòric, la proporció Mg/Ca augmenta fins a valors propers a 2, mentre que la proporció general Mg/Ca en el conjunt del morter s'apropa a 1. En aquest fi estrat de la interfície pintura/aire s'hi concentra l'element Ca (Figura 5.22b) i conté ACC, evidenciat per la vibració ν_3 característica del carbonat de calci amorf en els espectres μ FTIR.

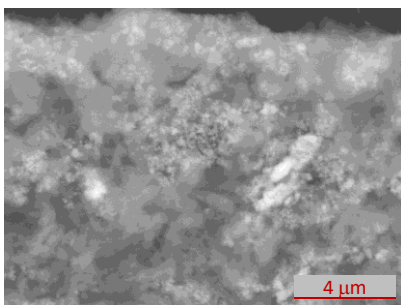
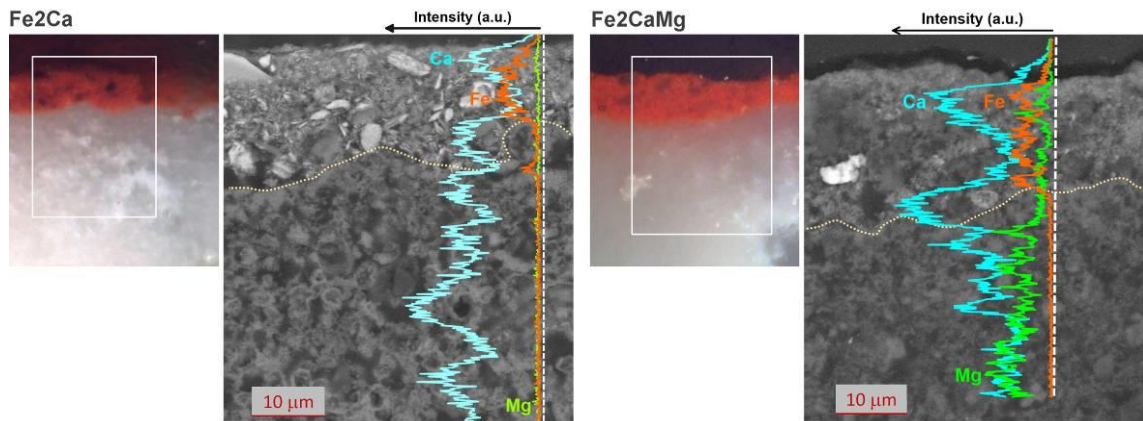


Figura 5.22a. Imatge SEM-SE d'una secció transversal de la mostra de pintura [ref. Fe2MgCa de la Taula 5.4] on s'observa l'aspecte amorf del fi estrat superficial.



P1 superfície → Mg/Ca=0,04	P2 interior → Mg/Ca=1,90
P3 superfície → Mg/Ca=0,08	P4 interior → Mg/Ca=1,08
Proporció global del morter Mg/Ca=0,93	24,1% Mg / 25,9% Ca / 50% O

Figura 5.22b. Imatges OM, SEM-BSE i perfil de distribució dels elements Ca, Mg i Fe obtingut per SEM-EDX en seccions transversals de mostres de pintura al fresc sobre morter calcíctic i dolomític [ref. Fe₂Ca i Fe₂MgCa de la Taula 5.4, respectivament]. A la superfície de les seccions estratigràfiques s'hi concentra el Ca tant si el morter és dolomític com calcíctic. El Mg, en el morter dolomític, es localitza preferentment en la capa de morter, per sota l'estrat pictòric.

La formació d'ACC a la superfície d'un morter o d'una pintura es veu afavorida pels nivells de sobresaturació prolongats en el temps que s'hi donen. En el cas dels morters dolomítics, a més a més, el Mg²⁺ pot contribuir a allargar-ne el temps de vida. La isotropia característica dels materials amorfs explicaria el bon comportament òptic d'aquest fi estrat superficial, per igual, tant si el morter és calcíctic com dolomític.

Estructura estratificada amb diferències de porositat. El conjunt dels resultats obtinguts ens permet visualitzar l'estructura estratificada que presenta una pintura al fresc sobre morter dolomític. Es formen estrats de diferent morfologia situats a diferents cotes de profunditat (**Figura 5.23**).

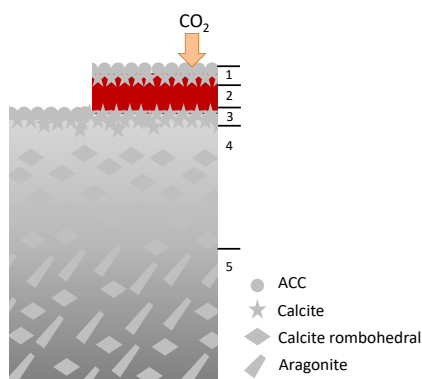


Figura 5.23. Esquema de l'estructura estratificada d'una pintura al fresc sobre morter dolomític. Es diferencien 5 estrats per la seva composició/morfologia:

1. Capa superficial amb acumulació de carbonat de calci: ACC i calcita.
2. Capa pictòrica.
3. Capa d'interfície pintura/morter amb acumulació de carbonat de calci.
4. Capa de morter amb presència majoritària de calcita.
5. Capa de morter amb presència de calcita i aragonita.

Cada una de les capes esquematitzades en la **Figura 5.23** presenta variacions en les fases i hàbits de CaCO₃ i en la seva morfologia global, que alhora repercuteixen en la porositat de la capa. Per exemple, a la **Figura 5.24** veiem l'estructura poc porosa que forma el carbonat de calci a la capa

superficial d'un morter dolomític. Aquesta porositat superficial, totalment diferent de la porositat de l'interior, és conseqüència de la formació de l'estrat continu amb ACC, i esdevé una barrera a la difusió del CO_2 . La formació de diferents fases de carbonat de calci durant la carbonatació a curt termini genera una **porositat que varia estratigràficament**, oferint resistències diferents a la difusió del CO_2 . En les condicions del nostre estudi, no hem determinat la formació de cap fase de carbonats/hidroxicarbonats de magnesi que tingui la mateixa influència en la porositat.

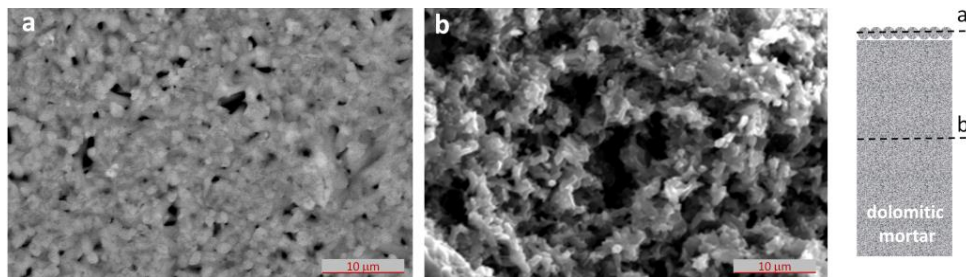


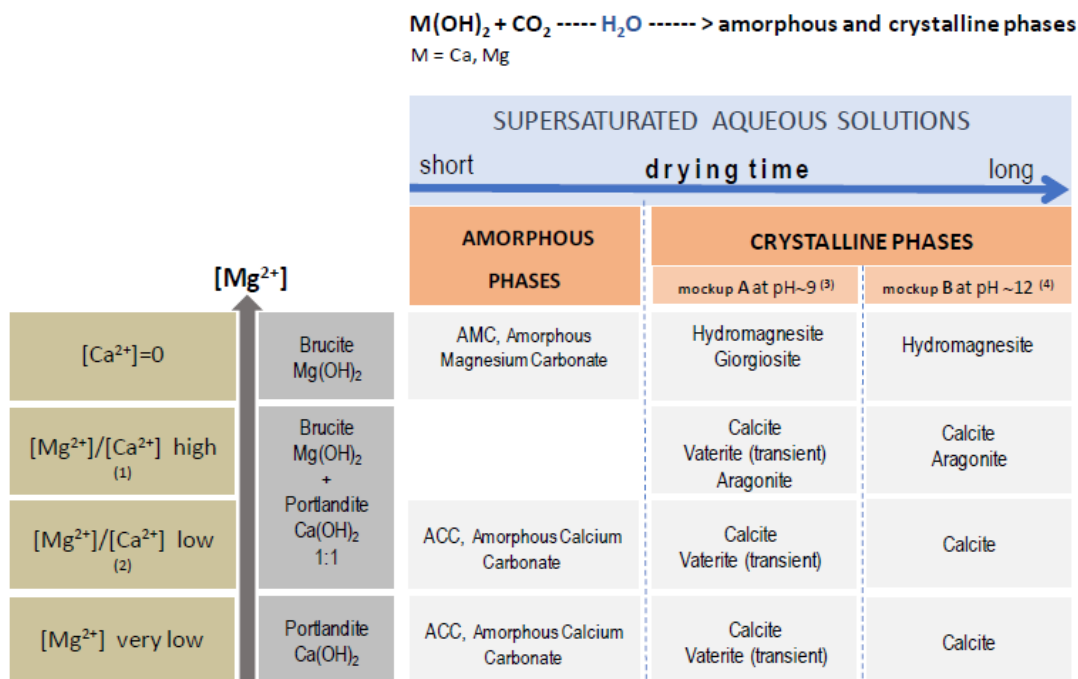
Figura 5.24. Imatges SEM-BSE de dos nivells de profunditat d'un morter dolomític: a, nivell superficial i b, ~300 μm de profunditat.

Carbonatació a llarg termini. Finalment, cal considerar que la brucita, encara present en els morters dolomítics, pot acabar reaccionant amb el CO_2 que es difongui a través de l'estructura porosa del morter i formar carbonats/hidroxicarbonats de magnesi. Perquè això succeeixi, les condicions d'humitat han de ser adequades i no hi ha d'haver portlandita accessible a l'entorn per reaccionar amb el CO_2 , tal com resumim a la **Figura 5.25**. Aquesta reactivitat potencial a llarg termini s'ha de tenir en compte en la conservació de les pintures amb morters dolomítics.

(3.3 i 3.4) En resum. A curt termini (i) la carbonatació d'una pintura al fresc amb morter dolomític és un **procés continuat** que s'inicia amb la formació d'ACC i finalitza amb l'obtenció de calcita i d'**aragonita**; (ii) les condicions que influeixen en la carbonatació, com ara les proporcions $[\text{Ca}^{2+}]/[\text{CO}_3^{2-}]$ i $[\text{Ca}^{2+}]/[\text{Mg}^{2+}]$ no són constants o homogènies en tot el morter/pintura sinó que varien en funció de la cota de profunditat, distribució local dels hidròxids, presència d'esquerdes, etc. És per això que es crea una estructura estratificada, amb diferents polimorfs de carbonat de calci estabilitzats en cada estrat: ACC a la interfície pintura-aire, aragonita a l'interior i calcita atot arreu. Això condiona que la porositat variï segons el nivell estratigràfic i influeixi en la difusió del CO_2 . A llarg termini, la **brucita $\text{Mg}(\text{OH})_2$** que es manté sense carbonatar, pot acabar transformant-se en carbonats/hidroxicarbonat de magnesi, segons quines siguin les condicions de l'entorn.

Taula 5.6. Resum dels resultats en les diferents preparacions analitzades: 1-4 dissolucions saturades, 5-8 pastes, 9-13 dissolució saturada sobrenedant i tel d'una suspensió de pasta de calç deixada reposar, 14-17 maquetes de morters i de pintura mural.

	Referència	FASES AMORFES	FASES CRISTAL.LINES	PRODUCTES DE REACCIÓ DEL Mg(OH) ₂
1	GCa 1	ACC	Calcita, vaterita	-
2	GMg 1	AMC	Giorgiosita, hidromagnesita, brucita	Giorgiosita, hidromagnesita
3	GCaMg 11	ACC	Calcita, vaterita, aragonita, brucita	Giorgiosita
4	GMgCa 110	ACC	Calcita, vaterita, brucita	No es detecten
5	PCaMg 11	-	Calcita, aragonita, brucita	No es detecten
6	PCaMg 110	-	Calcita, aragonita, brucita	No es detecten
7	LCa	ACC	calcita	-
8	LCaMg	ACC	Calcita, aragonita, brucita	No es detecten
9	DCa	ACC	Calcita, vaterita	-
10	DCaMg	ACC	Calcita, vaterita, aragonita, brucita	No es detecten
14	MCa	ACC, a la superfície	Calcita, portlandita	-
15	MCaMg	ACC, a la superfície	Calcita, aragonita, brucita, portlandita	No es detecten
16	Fe2Ca	ACC, a la superfície	Calcita, portlandita	-
17	Fe2CaMg	ACC, a la superfície	Calcita, aragonita, brucita, portlandita	No es detecten
11	TCa	ACC	Calcita, vaterita, monohidrocalcita	-
12	TCaMg	ACC	Calcita, aragonita, brucita	No es detecten
13	TCaMg-S	ACC	Calcita, aragonita, hidromagnesita, brucita	hidromagnesita



(1) A partir d'una relació de concentracions de 4,5 [55] (2) la relació de concentracions és definida per les respectives solubilitats de la portlandita ($K_s=10^{-5,2999}$) i de la brucita ($10^{-11,251}$) (3) Condicions en el centre de les gotes (4) Condicions durant el procés d'assecat dels morters de calç.

Figura 5.25. Esquema resum de la influència de la presència d'ions magnesi Mg^{2+} en la carbonatació d'una pintura mural al fresc.

5.4 CONCLUSIONS

En les dissolucions saturades de $Mg(OH)_2$ es forma AMC, amorphous magnesium carbonate, que evoluciona cap a la precipitació de formes cristal·lines d'hidroxicarbonats. En canvi, en les mescles de $Ca(OH)_2 + Mg(OH)_2$ en proporció 1:1 i en la calç dolomítica, la presència de portlandita inhibeix la carbonatació de la brucita i només es forma ACC, amorphous calcium carbonate, i fases cristal·lines de carbonat de calci.

La presència de Mg^{2+} en les dissolucions aquoses de l'estructura porosa d'un morter dolomític té un doble efecte sobre el procés de carbonatació. Per una banda, a l'interior del morter, localment, allà on la proporció $[Mg^{2+}]/[Ca^{2+}]$ pot ser més elevada, facilita la formació d'aragonita conjuntament amb la calcita. Per altra banda, retarda la deshidratació de les cadenes d'ACC i prolonga el seu temps de vida, el que té repercussió en les dimensions de les partícules de calcita que es formen, més petites en els morters dolomítics. Aquest doble efecte provoca la presència a l'interior del morter de partícules de morfologies i dimensions diverses, que explica la porositat heterogènia típicament determinada en els morters dolomítics.

Hem determinat que l'hidròxid de magnesi $Mg(OH)_2$, brucita, d'un morter dolomític, durant 4 anys de procés d'assecat, no ha format cap dels possibles compostos de reacció amb el CO_2 . S'ha constatat que amb absència d'ions Ca^{2+} a l'entorn, la brucita pot formar hidroxicarbonats de magnesi i que, per tant, aquests compostos es poden formar en un morter dolomític, a llarg termini, quan la portlandita ja s'ha consumit en la reacció de carbonatació.

Per tot això, la influència d'un morter dolomític en el resultat final d'una pintura al fresc, comparativament als morters calcítics, es pot resumir en tres aspectes: (i) sobre la capa pictòrica es forma un fi estrat d'ACC, tant si el morter és calcític com dolomític, amb el mateix comportament òptic, en tots dos casos, pel que fa a transparència i saturació dels colors; (ii) la porositat és molt més heterogènia en els morters dolomítics; i (iii) la presència de $Mg(OH)_2$ confereix més reactivitat química a les pintures amb morter dolomític, que poden experimentar, per efecte de la humitat, noves dissolucions de l'hidròxid de magnesi que acabi reaccionant amb el CO_2 formant compostos com ara la hidromagnesita, la qual cosa determina que siguin més sensibles als canvis de les condicions ambientals de conservació.

Hem constatat també que els morters de calç dolomítica presenten una porositat amb variabilitat estratigràfica, generada a partir de les diferents morfologies de les fases de carbonat de calci formades durant la carbonatació. Aquestes variacions en la porositat poden influir en la difusió del CO_2 , especialment, la capa superficial que conté ACC.

5.5 BIBLIOGRAFIA

- [1] C. Rodríguez-Navarro, Binders in historical buildings: Traditional lime in conservation, Seminario SEM 09 Depósito legal: CA-602-2004 / ISSN: 1698-5478
- [2] R. Veiga, Air lime mortars: What else do we need to know to apply them in conservation and rehabilitation interventions? A review, *Constr. Build. Mater.* 157 (2017) 132–140. doi:10.1016/j.conbuildmat.2017.09.080.
- [3] J. Válek, J.J. Hughes, C.J.W.P. Groot, Historic mortars: Characterisation, assessment and repair. A state-of-the-art summary, 2013. doi:10.1007/978-94-007-4635-0_1.
- [4] J. Elsen, Microscopy of historic mortars-a review, *Cem. Concr. Res.* 36 (2006) 1416–1424. doi:10.1016/j.cemconres.2005.12.006.
- [5] ICOMOS, Venice Charter, *Int. Chart. Conserv. Restor. Monum. Sites.* (1964).
- [6] E.F. Hansen, C. Rodríguez-Navarro, K. Balen, Lime Putties and Mortars, *Stud. Conserv.* 53 (2014) 9–23. doi:10.1179/sic.2008.53.1.9.
- [7] O. Cazalla, C. Rodriguez-Navarro, E. Sebastian, G. Cultrone, M.J. De la Torre, Aging of lime putty: Effects on traditional lime mortar carbonation, *J. Am. Ceram. Soc.* (2000). doi:10.1111/j.1151-2916.1900.tb01332.x.
- [8] P. Faria, F. Henriques, V. Rato, Comparative evaluation of lime mortars for architectural conservation, *J. Cult. Herit.* 9 (2008) 338–346. doi:10.1016/j.culher.2008.03.003.
- [9] M. Vyšvařil, T. Žižlavský, P. Bayer, Influence of the aggregate type on the properties of dolomitic lime-based mortars, in: *Key Eng. Mater.*, 2017. doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.722.343.

- [10] J.J. Hughes, J. Válek, C.J.W.P. Groot Editors, *Historic Mortars Advances in Research and Practical Conservation*, 2019. doi:<https://doi.org/10.1007/978-3-319-91606-4>.
- [11] A.M. Forster, J. Válek, J.J. Hughes, N. Pilcher, Lime binders for the repair of historic buildings: Considerations for CO₂ abatement, *J. Clean. Prod.* 252 (2020). doi:10.1016/j.jclepro.2019.119802.
- [12] R. Vecchiattini. The use of dolomitic lime in historical buildings: History, technology and science, *Proceedings of the First International Congress on Construction History, Madrid, 20th-24th January 2003*, ed. S. Huerta, Madrid: I. Juan de Herrera, SEDHC, ETSAM, A. E. Benvenuto, COAM, F. Dragados, (2003) [en línia] disponible a : http://www.sedhc.es/biblioteca/actas/CIHC1_193_Vecchiattini%20R.pdf
- [13] M. Lezzerini, S. Legnaioli, G. Lorenzetti, V. Palleschi, M. Tamponi, Characterization of historical mortars from the bell tower of St. Nicholas church (Pisa, Italy), *Constr. Build. Mater.* 69 (2014) 203–212. doi:10.1016/j.conbuildmat.2014.07.051.
- [14] C. Montoya, J. Lanas, M. Arandigoyen, I. Navarro, P.J. García Casado, J.I. Alvarez, Study of ancient dolomitic mortars of the church of Santa Maña de Zamarce in Navarra (Spain): Comparison with simulated standards, *Thermochim. Acta.* 398 (2003) 107–122. doi:10.1016/S0040-6031(02)00321-0.
- [15] M. Gil, T. Rosado, I. Ribeiro, J.A. Pestana, A.T. Caldeira, M.L. Carvalho, L. Dias, J. Mirão, A. Candeias, Are they fresco paintings? Technical and material study of casas pintadas of vascos da gama house in Évora (Southern Portugal), *X-Ray Spectrom.* 44 (2015) 154–162. doi:10.1002/xrs.2593.
- [16] W. Bartz, J. Kierczak, M. Gąsior, P. Wanat, Historical materials from the post-Cistercian abbey in Kamieniec Żąbkowski (southwestern Poland)—application of mineralogical methods for identification of source of raw materials, *Archaeol. Anthropol. Sci.* 9 (2017) 279–291. doi:10.1007/s12520-015-0283-y.
- [17] I. Villaseñor, C.A. Price, Technology and decay of magnesian lime plasters: the sculptures of the funerary crypt of Palenque, Mexico, *J. Archaeol. Sci.* 35 (2008) 1030–1039. doi:10.1016/j.jas.2007.07.006.
- [18] [18] H. Siedel, Characterisation of dolomitic lime mortars from the benedictine monastery in riesa, saxony (Germany), *Hist. Mortars Characterisation, Assess. Repair.* 7 (2013) 115. <http://mendeley.csuc.cat/fitxers/202089bf089c1a1f96153997b2b38092> (accessed December 13, 2020).
- [19] J. Hormes, Q. Xiao, Y. Hu, C. Bläuer, A. Diekamp, J. Goll, G.L. Bovenkamp, Mortar samples from the Abbey of Saint John at Müstair: A combined spatially resolved X-ray fluorescence and X-ray absorption (XANES) study, *J. Anal. At. Spectrom.* 30 (2015) 702–706. doi:10.1039/c4ja00401a.
- [20] E.J. C. Bläuer, E. Jaegers, Analysis and recognition of dolomitic lime mortars, in: D.P. H. Béarat, M. Fuchs, M. Maggetti (Ed.), *Int. Work. Rom. Wall Paint. Mater. Tech. Anal. Conserv. Fribourg*, (1996) 223–235.
- [21] [21] B. Oppermann, P. Esser, *Lime und Limestone*. J.A.H. Oates Wiley-VCH, Weinheim 1998, 455 Seiten, 79 Abbildungen, 86 Tabellen, geb. DM 298,- ISBN 3-527-29527-5, *Chemie Ing. Tech. - CIT.* 71 (1999) 889–889. doi:10.1002/cite.330710828.
- [22] R. Giustetto, E.M. Moschella, M. Cristellotti, E. Costa, Deterioration of building materials and artworks in the ‘Santa Maria della Stella’ church, Saluzzo (Italy): Causes of decay and possible remedies, *Stud. Conserv.* 62 (2017) 474–493. doi:10.1080/00393630.2016.1317694.
- [23] V.S.S.B.S.D.F.R. and V.S.T. Ciminelli, The effect of magnesite calcination conditions on magnesia hydration, *Miner. Eng.* Vol. 13. 13 (2000) 1629–1633.
- [24] J. Lanas, J.I. Alvarez, Dolomitic limes: Evolution of the slaking process under different conditions, *Thermochim. Acta.* 423 (2004) 1–12. doi:10.1016/j.tca.2004.04.016.
- [25] C. Kuenzel, F. Zhang, V. Ferrándiz-Mas, C.R. Cheeseman, E.M. Gartner, The mechanism of hydration of MgO-hydromagnesite blends, *Cem. Concr. Res.* 103 (2018) 123–129. doi:10.1016/j.cemconres.2017.9.003.
- [26] Kühn, H. *Naturwissenschaftliche Untersuchung von Leonardos “Abendmahl” in Santa Maria della Grazie in Mailand*, *Maltechnik Restaurom.* 91/4 (1985) 24–25

- [27] F. Mairinger & M. Schreiner Deterioration and preservation of Carolingian and mediaeval mural paintings in the Müstair Convent (Switzerland) Part II: Materials and rendering of the Carolingian wall paintings, *Studies in Conservation*, 31:sup1, (1986) 195-196, DOI: 10.1179/sic.1986.28.Supplement-1.195
- [28] H. Hartshorn, Dolomitic Lime Mortars: Carbonation Complications and Susceptibility to Acidic Sulfates, (2012).[consulta 21-12-21] disponible a <https://core.ac.uk/download/pdf/161440629.pdf>
- [29] J. Lanás, J.L. Pérez Bernal, M.A. Bello, J.I. Alvarez, Mechanical properties of masonry repair dolomitic lime-based mortars, *Cem. Concr. Res.* 36 (2006) 951–960. doi:10.1016/j.cemconres.2005.10.004.
- [30] M. Hänchen, V. Prigiobbe, R. Baciocchi, M. Mazzotti, Precipitation in the Mg-carbonate system-effects of temperature and CO₂ pressure, *Chem. Eng. Sci.* 63 (2008) 1012–1028. doi:10.1016/j.ces.2007.09.052.
- [31] J. Lanás, J.I. Alvarez, Dolomitic lime: Thermal decomposition of nesquehonite, *Thermochim. Acta.* 421 (2004) 123–132. doi:10.1016/j.tca.2004.04.007.
- [32] Z. Zhang, Y. Zheng, Y. Ni, Z. Liu, J. Chen, X. Liang, Temperature- And pH-dependent morphology and FT-IR analysis of magnesium carbonate hydrates, *J. Phys. Chem. B.* 110 (2006) 12969–12973. doi:10.1021/jp061261j.
- [33] L. Hopkinson, P. Kristova, K. Rutt, G. Cressey, Phase transitions in the system MgO-CO₂-H₂O during CO₂ degassing of Mg-bearing solutions, *Geochim. Cosmochim. Acta.* 76 (2012) 1–13. doi:10.1016/j.gca.2011.10.023.
- [34] R.L. Frost, Raman spectroscopic study of the magnesium carbonate mineral hydromagnesite (Mg₅[(CO₃)₄(OH)₂]·4H₂O), *J. Raman Spectrosc.* 42 (2011) 1690–1694. doi:10.1002/jrs.2917.
- [35] Q. Gautier, P. Bénézech, V. Mavromatis, J. Schott, Hydromagnesite solubility product and growth kinetics in aqueous solution from 25 to 75°C, *Geochim. Cosmochim. Acta.* 138 (2014) 1–20. doi:10.1016/j.gca.2014.03.044.
- [36] G. Montes-Hernandez, F. Renard, R. Chiriac, N. Findling, F. Toche, Rapid precipitation of magnesite microcrystals from Mg(OH)₂-H₂O-CO₂ slurry enhanced by NaOH and a heat-aging step (from ~20 to 90 °C), *Cryst. Growth Des.* 12 (2012) 5233–5240. doi:10.1021/cg300652s.
- [37] H. Dong, C. Unluer, E.H. Yang, F. Jin, A. Al-Tabbaa, Microstructure and carbon storage capacity of hydrated magnesium carbonates synthesized from different sources and conditions, *J. CO₂ Util.* 34 (2019) 353–361. doi:10.1016/j.jcou.2019.07.016.
- [38] J.Y. Tanaka, J. Kawano, T. Nagai, H. Teng, Transformation process of amorphous magnesium carbonate in aqueous solution, *J. Mineral. Petrol. Sci.* 114 (2019) 105–109. doi:10.2465/jmps.181119b.
- [39] G. ichiro Yamamoto, A. Kyono, S. Okada, Temperature dependence of amorphous magnesium carbonate structure studied by PDF and XAFS analyses, *Sci. Rep.* 11 (2021) 1–8. doi:10.1038/s41598-021-02261-8.
- [40] Langmuir, 1965; 56 Canterford et al., 1984, Harrisson et al, 2019
- [41] G. Ponce-Antón, M.C. Zuluaga, L.A. Ortega, J.A. Mauleon, Multi-analytical approach for chemical-mineralogical characterization of reaction rims in the lime mortars from Amaiur Castle (Navarre, Spain), *Microchem. J.* 152 (2020). doi:10.1016/j.microc.2019.104303.
- [42] L. Addadi, S. Raz, S. Weiner, Taking advantage of disorder: Amorphous calcium carbonate and its roles in biomineralization, *Adv. Mater.* 15 (2003) 959–970. doi:10.1002/adma.200300381.
- [43] A. Declat, E. Reyes, O.M. Suárez, Calcium carbonate precipitation: A review of the carbonate crystallization process and applications in bioinspired composites, *Rev. Adv. Mater. Sci.* 44 (2016) 87–107.
- [44] Ö. Cizer, C. Rodríguez-Navarro, E. Ruiz-Agudo, J. Elsen, D. Van Gemert, K. Van Balen, Phase and morphology evolution of calcium carbonate precipitated by carbonation of hydrated lime, *J. Mater. Sci.* 47 (2012) 6151–6165. doi:10.1007/s10853-012-6535-7.
- [45] N. Oriols, N. Salvadó, T. Pradell, S. Butí, Amorphous calcium carbonate (ACC) in fresco mural paintings, *Microchem. J.* 154 (2020) 104567. doi:10.1016/j.microc.2019.104567.

- [46] J.H.E. Cartwright, A.G. Checa, J.D. Gale, D. Gebauer, C.I. Sainz-Díaz, Calcium carbonate polyamorphism and its role in biomineralization: How many amorphous calcium carbonates are there?, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 51 (2012) 11960–11970. doi:10.1002/anie.201203125.
- [47] J.D. Rodriguez-Blanco, S. Shaw, P. Bots, T. Roncal-Herrero, L.G. Benning, The role of Mg in the crystallization of monohydrocalcite, *Geochim. Cosmochim. Acta.* 127 (2014) 204–220. doi:10.1016/j.gca.2013.11.034.
- [48] Z. Zou, W.J.E.M. Habraken, G. Matveeva, A.C.S. Jensen, L. Bertinetti, M.A. Hood, C. Sun, P.U.P.A. Gilbert, I. Polishchuk, B. Pokroy, J. Mahamid, Y. Politi, S. Weiner, P. Werner, S. Bette, R. Dinnebier, U. Kolb, E. Zolotoyabko, P. Fratzl, A hydrated crystalline calcium carbonate phase: Calcium carbonate hemihydrate, *Science* (80-.). 363 (2019) 396–400. doi:10.1126/science.aav0210.
- [49] B. Purgstaller, M. Dietzel, A. Baldermann, V. Mavromatis, Control of temperature and aqueous Mg²⁺/Ca²⁺ ratio on the (trans-)formation of ikaite, *Geochim. Cosmochim. Acta.* 217 (2017) 128–143. doi:10.1016/j.gca.2017.08.016.
- [50] J.D. Rodriguez-Blanco, S. Shaw, L.G. Benning, The kinetics and mechanisms of amorphous calcium carbonate (ACC) crystallization to calcite, via vaterite., *Nanoscale.* 3 (2011) 265–271. doi:10.1039/c0nr00589d.
- [51] Z. Zhang, Y. Xie, X. Xu, H. Pan, R. Tang, Transformation of amorphous calcium carbonate into aragonite, *J. Cryst. Growth.* 343 (2012) 62–67. doi:10.1016/j.jcrysgro.2012.01.025.
- [52] B. Jones, Review of calcium carbonate polymorph precipitation in spring systems, *Sediment. Geol.* 353 (2017) 64–75. doi:10.1016/j.sedgeo.2017.03.006.
- [53] D. Gebauer, P.N. Gunawidjaja, J.Y.P. Ko, Z. Bacsik, B. Aziz, L. Liu, Y. Hu, L. Bergström, C.W. Tai, T.K. Sham, M. Edén, N. Hedin, Proto-calcite and proto-vaterite in amorphous calcium carbonates, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 49 (2010) 8889–8891. doi:10.1002/anie.201003220.
- [54] C.R. Blue, P.M. Dove, Chemical controls on the magnesium content of amorphous calcium carbonate, *Geochim. Cosmochim. Acta.* 148 (2015) 23–33. doi:10.1016/j.gca.2014.08.003.
- [55] F. Konrad, B. Purgstaller, F. Gallien, V. Mavromatis, P. Gane, M. Dietzel, Influence of aqueous Mg concentration on the transformation of amorphous calcium carbonate, *J. Cryst. Growth.* 498 (2018) 381–390. doi:10.1016/j.jcrysgro.2018.07.018.
- [56] B. Purgstaller, K.E. Goetschl, V. Mavromatis, M. Dietzel, Solubility investigations in the amorphous calcium magnesium carbonate system, *CrystEngComm.* 21 (2019) 155–164. doi:10.1039/c8ce01596a.
- [57] Ettina, F. Gallien, V. Mavromatis, P. Gane, F. Dietzel, MaKonrad, B. Purgstaller, Influence of aqueous Mg concentration on the transformation of amorphous calcium carbonate, *J. Cryst. Growth.* 498 (2018) 381–390. doi:10.1016/j.jcrysgro.2018.07.018.
- [58] H. Tomono, H. Nada, F. Zhu, T. Sakamoto, T. Nishimura, T. Kato, Effects of Magnesium Ions and water molecules on the structure of amorphous Calcium Carbonate: A molecular dynamics study, *J. Phys. Chem. B.* 117 (2013) 14849–14856. doi:10.1021/jp407721x.
- [59] C.R. Blue, A. Giuffre, S. Mergelsberg, N. Han, J.J. De Yoreo, P.M. Dove, Chemical and physical controls on the transformation of amorphous calcium carbonate into crystalline CaCO₃ polymorphs, *Geochim. Cosmochim. Acta.* 196 (2017) 179–196. doi:10.1016/j.gca.2016.09.004.
- [60] E. Loste, R.M. Wilson, R. Seshadri, F.C. Meldrum, The role of magnesium in stabilising amorphous calcium carbonate and controlling calcite morphologies, *J. Cryst. Growth.* 254 (2003) 206–218. doi:10.1016/S0022-0248(03)01153-9.
- [61] A.C.S. Jensen, I. Rodriguez, W.J.E.M. Habraken, P. Fratzl, L. Bertinetti, Mobility of hydrous species in amorphous calcium/magnesium carbonates, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 20 (2018) 19682–19688. doi:10.1039/c8cp01782d.
- [62] G. Cobourne, G. Mountjoy, J.D. Rodriguez-Blanco, L.G. Benning, A.C. Hannon, J.R. Plaisier, Neutron and X-ray diffraction and empirical potential structure refinement modelling of magnesium stabilised amorphous calcium carbonate, *J. Non. Cryst. Solids.* 401 (2014) 154–158. doi:10.1016/j.jnoncrsol.2013.12.023.

- [63] A. Burgos-Cara, C. Putnis, C. Rodriguez-Navarro, E. Ruiz-Agudo, Hydration Effects on the Stability of Calcium Carbonate Pre-Nucleation Species, *Minerals*. 7 (2017) 126. doi:10.3390/min7070126.
- [64] J. Zhang, X. Zhou, C. Dong, Y. Sun, J. Yu, Investigation of amorphous calcium carbonate's formation under high concentration of magnesium: The prenucleation cluster pathway, *J. Cryst. Growth*. 494 (2018) 8–16. doi:10.1016/j.jcrysgro.2018.05.001.
- [65] P. Raiteri, J.D. Gale, Water is the key to nonclassical nucleation of amorphous calcium carbonate, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 17623–17634. doi:10.1021/ja108508k.
- [66] A. V. Radha, A. Fernandez-Martinez, Y. Hu, Y.S. Jun, G.A. Waychunas, A. Navrotsky, Energetic and structural studies of amorphous $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($0 \leq x \leq 1$), *Geochim. Cosmochim. Acta*. 90 (2012) 83–95. doi:10.1016/j.gca.2012.04.056.
- [67] A. V. Radha, A. Navrotsky, Direct experimental measurement of water interaction energetics in amorphous carbonates MCO_3 ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Mn}, \text{and Mg}$) and implications for carbonate crystal growth, *Cryst. Growth Des.* 15 (2015) 70–78. doi:10.1021/cg500878w.
- [68] B. Purgstaller, V. Mavromatis, A. Immenhauser, M. Dietzel, Transformation of Mg-bearing amorphous calcium carbonate to Mg-calcite - In situ monitoring, *Geochim. Cosmochim. Acta*. 174 (2016) 180–195. doi:10.1016/j.gca.2015.10.030.
- [69] M. Albéric, L. Bertinetti, Z. Zou, P. Fratzl, W. Habraken, Y. Politi, The Crystallization of Amorphous Calcium Carbonate is Kinetically Governed by Ion Impurities and Water, *Adv. Sci.* 5 (2018). doi:10.1002/advs.201701000.
- [70] S. Leukel, M. Mondeshki, W. Tremel, Hydrogen Bonding in Amorphous Alkaline Earth Carbonates, *Inorg. Chem.* 57 (2018) 11289–11298. doi:10.1021/acs.inorgchem.8b02170.
- [71] L. Hopkinson, K. Rutt, G. Cressey, The transformation of nesquehonite to hydromagnesite in the system $\text{CaO-MgO-H}_2\text{O-CO}_2$: An experimental spectroscopic study, *J. Geol.* 116 (2008) 387–400. doi:10.1086/588834.
- [72] A. Botha, C.A. Strydom, Preparation of a magnesium hydroxy carbonate from magnesium hydroxide, *Hydrometallurgy* Volume 62, Issue 3, 2001, Pages 175-183, ISSN 0304-386X, [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(01\)00197-9](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(01)00197-9).
- [73] J. Adams, D. Dollimore, D.L. Griffiths, Thermal analytical investigation of unaltered $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in dated mortars and plasters, *Thermochim. Acta*. 324 (1998) 67–76. doi:10.1016/s0040-6031(98)00524-3.
- [74] B. Marchese, Non-crystalline $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in ancient non-hydraulic lime mortars, *Cem. Concr. Res.* 10 (1980) 861. <http://mendeley.csuc.cat/fitxers/83ddcadfd3953267ce003ae1b666b5c2> (accessed December 10, 2020).
- [75] G. Ponce-Antón, A. Arizzi, G. Cultrone, M.C. Zuluaga, L.A. Ortega, J.A. Mauleon, Investigating the manufacturing technology and durability of lime mortars from Amaur Castle (Navarre, Spain): A chemical–mineralogical and physical study, *Constr. Build. Mater.* 299 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.123975>.
- [76] Anderegg, F.O. Autogeneous healing in mortars containing lime, *ASTM Bulletin*, 1042
- [77] Boynton, R.S. Chemistry and technology of lime and limestone, 2nd edition, New York: J. Wiley and Sons, Inc. 1980.
- [78] R. G. Newton & J. H. Sharp (1987) An investigation of the chemical constituents of some renaissance plasters, *Studies in Conservation*, 32:4, 163-175, DOI:10.1179/sic.1987.29.4.163
- [79] Alessandrini, G. & Bugini, R. & Negrotti, R. & Toniolo, Lucia. (1991). Characterization of plasters from the church of San Niccolo di Comelico (Belluno - northern Italy). 3. 619-627.
- [80] P.G. Caceres, E.K. Attiogbe, Thermal decomposition of dolomite and the extraction of its constituents, *Miner. Eng.* 10 (1997) 1165–1176. [https://doi.org/10.1016/s0892-6875\(97\)00101-5](https://doi.org/10.1016/s0892-6875(97)00101-5).
- [81] S. Bruni, F. Cariati, P. Fermo, A. Pozzi, L. Toniolo, Characterization of ancient magnesian mortars coming from northern Italy, *Thermochim. Acta*. 321 (1998) 161–165. doi:10.1016/S0040-6031(98)00455-9.

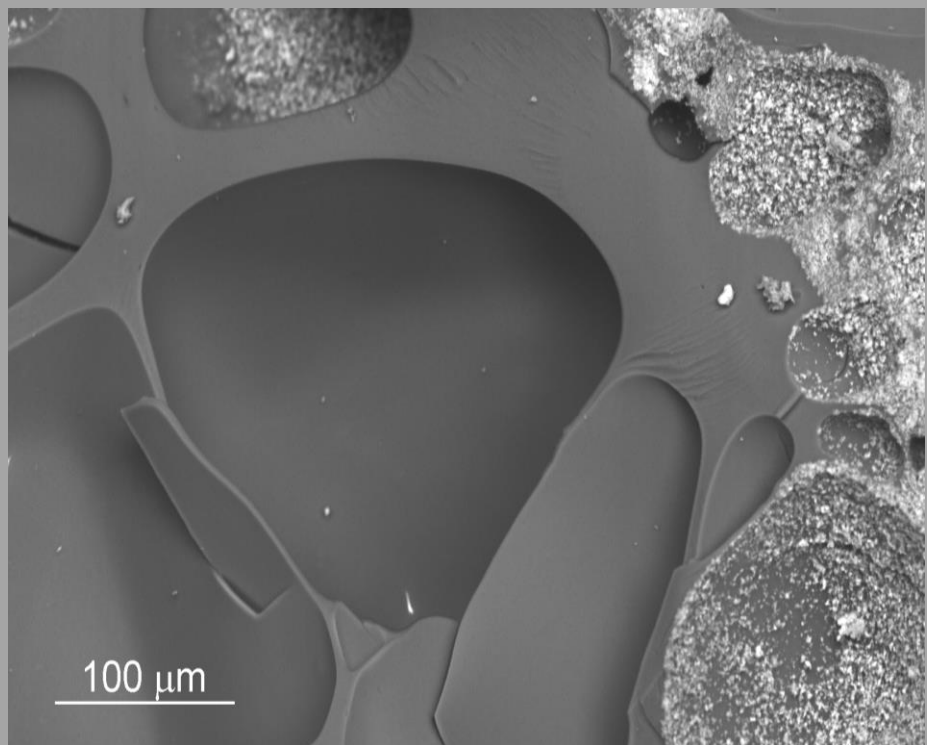
- [82] R.M. Dheilily, A. Bouguerra, B. Beaudoin, J. Tudo, M. Queneudec, Hydromagnesite development in magnesian lime mortars (1999). DOI [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(99\)00085-4](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(99)00085-4)
- [83] Siedel H (2000) Effects of salts on wall paintings and rendering in the Augustusburg Castle (Saxony). In: Proceedings of the 6th international congress on applied mineralogy, Goettingen, vol 2. Balkema, Rotterdam, pp 1035–1038 [consulta 21-12-2021] [disponible a <https://www.yumpu.com/en/document/read/4118741/effects-of-salts-on-wall-paintings-and-rendering-in-the-augustusburg>]
- [84] R.M. Lawrence, T.J. Mays, S.P. Rigby, P. Walker, D. D’Ayala, Effects of carbonation on the pore structure of non-hydraulic lime mortars, *Cem. Concr. Res.* 37 (2007) 1059–1069. doi:10.1016/j.cemconres.2007.04.011.
- [85] A. Arizzi, R. Hendrickx, G. Cultrone, K. Van Balen, Diferencias en las propiedades reológicas de suspensiones de cal calcítica y dolomítica: influencia de las características de las partículas e implicaciones prácticas en la fabricación de morteros de cal, *Mater. Construcción.* 62 (2012) 231–250. doi:10.3989/mc.2011.00311.
- [86] D.T. Beruto, F. Barberis, R. Botter, Calcium carbonate binding mechanisms in the setting of calcium and calcium-magnesium putty-limes, *J. Cult. Herit.* 6 (2005) 253–260. doi:10.1016/j.culher.2005.06.003.
- [87] H. Kwon, D.G. Park. Infra-red study of surface carbonation on polycrystalline magnesium hydroxide. *Bull. Korean Chem. Soc.* 30 (2009).2567–2573
- [88] A.S. Silva, P. Adriano, A. Magalhães, J. Pires, A. Carvalho, A.J. Cruz, J. Mirão, A. Candeias, Characterization of historical mortars from Alentejo’s religious buildings, *Int. J. Archit. Herit.* 4 (2010) 138–154. <https://doi.org/10.1080/15583050903046322>.
- [89] I.Cardoso, M.F. Macedo, F. Vermeulen, C. Corsi, A. Santos Silva, L. Rosado, A. Candeias, J. Mirao, A multidisciplinary approach to the study of archaeological mortars from the town of Ammaia in the Roman Province of Lusitania (Portugal), *Archaeometry.* 56 (2014) 1–24. <https://doi.org/10.1111/arc.12020>.
- [90] I. Kirilovica, I. Vitina, Liga Grase, Structural investigation of carbonation and hydration process of hydraulic dolomitic binder, *Construction and Building Materials*, Volume 275, 2021, 122050, ISSN 0950-0618, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.122050>.
- [91] H. Siedel, S. Michalski, B. Ullrich. Characterisation of Dolomitic Lime Mortars from the Benedictine Monastery in Riesa, Saxony (Germany). Jan Válek, John J. Hughes, Caspar J.W.P. Groot Editors *Historic Mortars. Characterisation, Assessment and Repair.* Springer, 2012 DOI 10.1007/978-94-007-4635-0
- [92] M. Singh, S. Vinodh Kumar, S.A. Waghmare, P.D. Sabale, Aragonite-vaterite-calcite: Polymorphs of CaCO₃ in 7th century CE lime plasters of Alampur group of temples, India, *Constr. Build. Mater.* 112 (2016) 386–397. doi:10.1016/j.conbuildmat.2016.02.191.
- [93] M.B. Toffolo, E. Boaretto, Nucleation of aragonite upon carbonation of calcium oxide and calcium hydroxide at ambient temperatures and pressures: A new indicator of fire-related human activities, *J. Archaeol. Sci.* 49 (2014) 237–248. doi:10.1016/j.jas.2014.05.020
- [94] A. Arizzi, G. Cultrone, The difference in behaviour between calcitic and dolomitic lime mortars set under dry conditions: The relationship between textural and physical-mechanical properties, *Cem. Concr. Res.* 42 (2012) 818–826. doi:10.1016/j.cemconres.2012.03.008.
- [95] M.L. Thomson, J.-E. Lindqvist, J. Elsen, C.J.W.P. Groot, Chapter 2.5, Porosity of historic mortars. A C.Groot, G.Ashall, J.Hughes (ed.). *Characterisation of Old Mortars with Respect to their Repair.* RILEM publications SARL (2007) 75-103 [en línia] disponible a https://www.researchgate.net/publication/319470227_Chapter_25_Characterisation_Porosity_of_mortars
- [96] A.S. Silva, Cal dolomítica: o passado e o presente, *Ambient. Construído.* 18 (2018) 63–73. doi:10.1590/s1678-86212018000400293.
- [97] K. Elert, C. Rodriguez-navarro, E. Sebastia, E. Hansen, O. Cazalla, Lime Mortars for the Conservation of Historic Buildings Author (s): Kerstin Elert , Carlos Rodriguez-Navarro , Eduardo Sebastian Pardo , Eric Hansen and Olga Cazalla Published by : Taylor & Francis , Ltd . on behalf of the International Institute for Co, 47 (2002) 62–75.

- [98] G. Cultrone, A. Arizzi, E. Sebastián, C. Rodriguez-Navarro, Sulfation of calcitic and dolomitic lime mortars in the presence of diesel particulate matter, *Environ. Geol.* 56 (2008). doi:10.1007/s00254-008-1379-9.
- [99] Morris D.F.C. Ionic radii and enthalpies of hydration of ions. In: *Structure and Bonding. Structure and Bonding*, vol 4. Springer, Berlin, Heidelberg (1968). doi.org/10.1007/BFb0119185
- [100] W.M. Haynes, *CRC Handbook Chemistry and Physics*, 97th Edition, CRC Press. (2016). ProQuest Ebook Central, <http://ebookcentral.proquest.com/lib/upcatalunya-ebooks/detail.action?docID=4711508>. Created from upcatalunya-ebooks on 2021-01-23 10:45:09.
- [101] C. Rodriguez-Navarro, K. Kudłacz, Ö. Cizer, E. Ruiz-Agudo, Formation of amorphous calcium carbonate and its transformation into mesostructured calcite, *CrystEngComm.* 17 (2015) 58–72. doi:10.1039/c4ce01562b.
- [102] L. Brecevic, D. Kralj, *ChemInform Abstract: On Calcium Carbonates: From Fundamental Research to Application*, *ChemInform.* 39 (2008). doi:10.1002/chin.200805226.
- [103] A. V. Radha, T.Z. Forbes, C.E. Killian, P.U.P.A. Gilbert, A. Navrotsky, Transformation and crystallization energetics of synthetic and biogenic amorphous calcium carbonate, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 107 (2010) 16438–16443. doi:10.1073/pnas.1009959107.
- [104] L. Brecevic, A.E. Nielsen, Solubility of amorphous calcium carbonate, *Cell.* 98 (1989) 504–510.
- [105] Anna L. Harrison, Vasileios Mavromatis, Eric H. Oelkers, Pascale Bénézech, Solubility of the hydrated Mg-carbonates nesquehonite and dypingite from 5 to 35 °C: Implications for CO₂ storage and the relative stability of Mg-carbonates, *Chemical Geology*, 504 (2019) 123-135 <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2018.11.003>.
- [106] J.Y. Tanaka, J. Kawano, T. Nagai, H. Teng, Transformation process of amorphous magnesium carbonate in aqueous solution, *J. Mineral. Petrol. Sci.* 114 (2019) 105–109. doi:10.2465/jmps.181119b.
- [107] C.E. White, N.J. Henson, L.L. Daemen, M. Hartl, K. Page, Uncovering the true atomic structure of disordered materials: The structure of a hydrated amorphous magnesium carbonate (MgCO₃·3D₂O), *Chem. Mater.* 26 (2014) 2693–2702. doi:10.1021/cm500470g.
- [108] A.C.S. Jensen, S. Imberti, W.J.E.M. Habraken, L. Bertinetti, Small Ionic Radius Limits Magnesium Water Interaction in Amorphous Calcium/Magnesium Carbonates, *J. Phys. Chem. C.* (2020) 9–12. doi:10.1021/acs.jpcc.9b11594.
- [109] B. Purgstaller, K.E. Goetschl, V. Mavromatis, M. Dietzel, Solubility investigations in the amorphous calcium magnesium carbonate system, *CrystEngComm.* 21 (2019) 155–164. doi:10.1039/c8ce01596a.
- [110] J.M. Walker, B. Marzec, F. Nudelman, Solid-State Transformation of Amorphous Calcium Carbonate to Aragonite Captured by CryoTEM, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 56 (2017). doi:10.1002/anie.201703158.
- [111] Rodriguez-Navarro, Carlos Hansen, Eric Ginell, William S. Calcium Hydroxide Crystal Evolution upon aging of Lime Putty. *Journal of the American Ceramic Society* 81,11 (2005) DOI 10.1111/j.1151-2916.1998.tb02735
- [112] D.W. Smith, Ionic hydration enthalpies, *Journal of Chemical Education*, 54, 9 (1977) 540-542 doi.org/10.1021/ed054p540
- [113] J. Burgess, Ion–solvent interactions, in: *Ions Solut.*, Elsevier, 1999: pp. 45–61. doi:10.1533/9781782420569.45.
- [114] E.F. de Oliveira and Y. Hase Infrared study of magnesium-nickel hydroxide solid solutions. *Vibrational Spectroscopy Volume 31, Issue 1, 15 January 2003, Pages 19-24*
- [115] S. Leukel, M. Mondeshki, W. Tremel, Hydrogen Bonding in Amorphous Alkaline Earth Carbonates, *Inorg. Chem.* 57 (2018) 11289–11298. doi:10.1021/acs.inorgchem.8b02170.
- [116] D. Beruto, R. Botter, L. Fieni, C. La Rosa, T. Mannoni, R. Vecchiattini, A. Casarino, L. Fieni, M. Giordani, C. La Rosa, T. Mannoni, R. Vecchiattini, New laboratory researches to produce lime putty with controlled microstructure, in: *Compat. Mater. Prot. Eur. Cult. Herit.* 2 (1998).

- [117] C. Giordani, A.B. Masuero, Blended mortars: Influence of the constituents and proportioning in the fresh state, *Constr. Build. Mater.* 210 (2019) 574–587. doi:10.1016/j.conbuildmat.2019.02.077.
- [118] L. Chever, S. Pavía, R. Howard, Physical properties of magnesian lime mortars, *Mater. Struct. Constr.* 43 (2010) 283–296. doi:10.1617/s11527-009-9488-9.
- [119] G. C. Jones, B. Jackson. *Infrared Transmission Spectra of Carbonate Minerals*. Springer-Science+Business Media, B.V: Chapman&Hall (1993) DOI 10.1007/978-94-011-2120-0
- [120] J. Ihli, W.C. Wong, E.H. Noel, Y.-Y. Kim, A.N. Kulak, H.K. Christenson, M.J. Duer, F.C. Meldrum, Dehydration and crystallization of amorphous calcium carbonate in solution and in air., *Nat. Commun.* 5 (2014) 3169. doi:10.1038/ncomms4169.
- [121] S. Gunasekaran, G. Anbalagan, S. Pandi, Raman and infrared spectra of carbonates of calcite structure, *J. Raman Spectrosc.* 37 (2006) 892–899. doi:10.1002/jrs.1518.
- [122] Wehrmeister, D. E. Jacob, A. L. Soldati, N. Loges, a T. Hägerb and W. Hofmeister. Amorphous, nanocrystalline and crystalline calcium carbonates in biological materials. *J. Raman Spectrosc.* 2011, 42, 926–935
- [123] Sánchez-Pastor, N.; Oehlerich, M.; Astilleros, J.M.; Kaliwoda, M.; Mayr, C.C.; Fernández-Díaz, L.; Schmahl, W.W. Crystallization of ikaite and its pseudomorphic transformation into calcite: Raman spectroscopy evidence. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 175, (2016) 271-281.
- [124] H. Nguyen, H. Santos, H. Sreenivasan, W. Kunther, V. Carvelli, M. Illikainen, P. Kinnunen, On the carbonation of brucite: Effects of Mg-acetate on the precipitation of hydrated magnesium carbonates in aqueous environment, *Cem. Concr. Res.* 153 (2022) 106696. doi:10.1016/j.cemconres.2021.106696.

Capítol 6

Influència de la caseïna en el procés de carbonatació



Gota de caseïnat de calci – Microscòpia SEM-SE

6.1 INTRODUCCIÓ

Més enllà de magnesi, al voltant de la pintura mural hi ha una altra substància que pot tenir influència en el procés de carbonatació i que ens interessa estudiar. Es tracta de la caseïna, proteïna utilitzada per elaborar morters d'intervenció amb propietats adhesives.

Caseïna i art. La relació entre la caseïna i els objectes artístics ve de lluny. La llet o el formatge s'han utilitzat, des de ben antic, sigui com aglutinants de pigments o com adhesius. En la pintura mural, trobem diferents rastres documentals que n'avalen el seu ús [1]. Per pintar al fresc, Vitruvi ja esmentava la barreja de llet amb el color porpra obtingut de les mores [2]. En textos medievals, d'autors diversos, la llet es recomana sobretot per aglutinar pigments blaus, en substitució de l'ou, que es considerava que podia fer virar el color. A l'obra *El Museo Pictórico y Escala Óptica* (1715-1724) [3], Palomino aconsella, en particular, llet de cabra per retocar el fresc, perquè és menys greixosa que altres tipus de llet. Ara bé, tot i aquests exemples de llet usada com aglutinant, és en l'elaboració d'adhesius on la caseïna és esmentada de forma recurrent, com ara en la recepta de la cola de formatge per encolar fustes descrita en el tractat de Teòfil, del segle XII [4]:

Després cal enganxar-les amb cola de caseïna, que es fa d'aquesta manera. Es talla un formatge tendre a trossos i es renta amb aigua calenta en un morter amb una mà de morter el temps que calgui, fins que l'aigua en surti neta després d'haver-la canviada moltes vegades. Tot seguit, un cop esmicolat aquest mateix formatge amb la mà, es fica en aigua freda fins que s'endureixi. Després d'això, es tritura a trossos molt petits sobre una taula de fusta llisa amb una altra fusta i d'aquesta manera es fica una altra vegada al morter i, havent-hi afegit aigua, mesclada amb calç viva, s'aixafa amb cura amb la mà de morter fins que es torni tan espès com els pòsits. Les taules unides amb aquesta cola, després d'assecar-se, es queden fixades de tal manera que no poden ser separades ni per la humitat ni per la calor.⁹⁶

De fet, els materials artístics s'entrellacen amb els materials per a usos domèstics i industrials, i tenim evidències de què la caseïna i els caseïnats han estat emprats al llarg de tota la història fins arribar als nostres dies. Als Estats Units, per exemple, fins al 1916-1917, es va usar el caseïnat de calci per a obtenir adhesius resistents a l'aigua en la construcció d'avions militars [6]. Al Regne Unit, unes dècades abans, al voltant de 1890, en un context d'incorporació de nous materials per imitar-ne de nobles, com l'ivori, es van ampliar els usos de la caseïna cap a la fabricació de materials plàstics⁹⁷. El *galalith* usat per a la manufactura de botons, n'és un exemple [7]. Actualment, els caseïnats s'utilitzen sobretot com additius alimentaris i la recerca que se'n fa persegueix diferents finalitats, des d'aplicacions biomèdiques fins a proposar-los com a alternativa “verda” als plàstics d'embalatge d'aliments [8 i 9].

Durant el segle XIX, el restaurador italià Secco Suardo (1798-1873) va començar a utilitzar una barreja de formatge i calç, molt semblant a la que descrivia Teòfil, per formular l'adhesiu usat per

⁹⁶ Traducció de text de Teòfil De diversis artibus de Marta Segarrés [Segarrés, 2015 p. 33] [5].

⁹⁷ En un article titulat 'Artificial Ivory' publicat en el número 72 de la revista *The Engineer*, amb data 16 d'octubre de 1891, hi trobem escrit: Tota persona que hagi vist alguns formatges durs de fabricació rural podrà apreciar el grau de tenacitat, resistència a l'erosió, o, de fet, qualsevol altra propietat mecànica que pugui presentar la caseïna sota les condicions adequades i, per tant, s'adonarà de les possibilitats que té com a material d'ús [7].

traspasar pintura mural que havia estat arrencada del seu lloc d'origen a un nou suport de fusta i tela. Durant la primera meitat del segle XX, aquesta tècnica italiana es va exportar a Europa a través de la família Steffanoni, especialitzats en arrencaments a *strappo*⁹⁸. La seva activitat, conjuntament amb la creació de tallers locals hereus de la seva tècnica, ha provocat que un percentatge elevat dels reversos de la pintura mural arrencada i traspassada, que actualment es conserva en museus i altres institucions europees, continguin capes de caseïnat de calci.

Una bona conservació de les obres no es pot fer sense dissenyar les condicions ambientals òptimes que afavoreixen l'estabilitat dels seus materials i, per fer-ho, és imprescindible conèixer el comportament químic d'aquests. És per això que el propòsit d'aquest capítol és estudiar la reactivitat de la caseïna en una dissolució aquosa d'hidroxid de calci i determinar, fins a quin punt, la presència de caseïna pot condicionar el procés de carbonatació de la calç.

Caseïna i carbonatació. Són pocs els treballs publicats que fan referència a morters de calç i caseïna, i als que hem accedit estan focalitzats en determinar les modificacions de les propietats físicoquímiques que comporta l'ús de la caseïna com additiu [10]. A banda dels morters, pel que fa al procés de carbonatació del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en general, s'ha observat que la presència de caseïna té influència en la morfologia de les partícules de carbonat de calci formades i que promou l'estabilització de la vaterita [11, 12 i 13]. Aquest resultat s'atribueix a la interacció dels aminoàcids amb càrrega negativa de la caseïna (l'àcid aspàrtic, l'àcid glutàmic i sobretot les fosfoferines) amb el catió calci Ca^{2+} . En estudiar l'efecte individual de certs aminoàcids sobre la carbonatació, s'ha determinat, per exemple, que amb l'àcid aspàrtic es forma un cristall de calcita allargat [14] i que amb l'àcid glutàmic s'estabilitza la vaterita [15]. També s'ha constatat que la fosfoferina o la fosfotreonina afavoreixen la formació d'un carbonat de calci amorf, ACC, altament estable *in vitro* [16]. S'ha vist que els aminoàcids amb càrregues positives i aquells que tenen cadenes laterals polars també poden influir en la morfologia, composició i fase cristal·lina del precipitat de CaCO_3 [17].

La caseïna conté també aminoàcids amb càrrega positiva: l'arginina, la histidina i la lisina. Certes proteïnes amb aquests aminoàcids fan augmentar la velocitat de nucleació dels cristalls de CaCO_3 , a causa de la formació d'una doble capa d'anions carbonat CO_3^{2-} disposats recobrint la superfície proteica i interactuant amb els aminoàcids amb càrrega positiva a través de ponts d'hidrogen [18,19]. En general, les proteïnes controlen la precipitació del carbonat de calci a quatre nivells diferents -nucleació, creixement, polimorfisme i morfologia- i aquest control es manifesta de forma diferent segons quin sigui el punt isoelèctric de les proteïnes [20]. En el cas de la caseïna, de punt isoelèctric 4,6, cal veure si es comporta igual que altres proteïnes amb càrregues negatives que condicionen el procés de nucleació del carbonat de calci de tal manera que aquest té lloc en dues etapes: primer es produeix l'enllaç entre la proteïna i els cations calci Ca^{2+} i, seguidament, els

⁹⁸ *Strappo* és una paraula italiana que significa esquinçat, i que defineix la tècnica d'arrencament de pintura mural basada en aplicar teles de cotó impregnades de cola animal calenta sobre la superfície pictòrica, per tal d'aprofitar la tensió que crea la cola en assecar-se i facilitar la separació del mur d'una fina capa de policromia superficial.

anions carbonat CO_3^{2-} es difonen i s'associen a l'estructura anterior de manera que es crea una cadena polimèrica constituïda per fases d'ACC, de mida cada cop més gran [21].

Així doncs, per tal d'abordar el nostre propòsit, cal conèixer quines característiques de la caseïna poden determinar la seva reactivitat química quan l'entorn en què es troba és una dissolució aquosa que conté hidròxid de calci, $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

6.1.1 Descripció de la caseïna i de la seva reactivitat amb ions Ca^{2+}

Estructura de la caseïna. La caseïna pertany al grup de les IUP; de l'anglès Intrinsically Unstructured Proteins, és a dir, proteïnes que en el seu estat natural presenten conformacions obertes i no adopten estructures plegades. En solucions aquoses esdevenen desordenades i flexibles i poden canviar la seva conformació amb facilitat. Aquesta naturalesa no estructurada de la caseïna li facilita poder respondre de forma ràpida i acurada als canvis de l'entorn, com requereixen les seves funcionalitats. Si bé la principal funció de la caseïna és el transport de nutrients des de la mare a la cria lactant, també presenta altres funcions no nutricionals que determinen el seu comportament químic: el control de la calcificació ectòpica⁹⁹, la prevenció de l'amiloïdosi¹⁰⁰ a la glàndula mamària i la necessitat de formar un gel fàcilment digerible a l'estómac del nou nat [22].

Les cadenes de caseïna contenen seqüències riques en prolina i glutamina que condicionen un tipus de conformació (poli L-prolina tipus II, PPII) amb certa rigidesa estructural que inhibeixi la formació d'altres ordenaments (hèlices α , làmines β o girs). Aquesta ha estat una de les causes probables de la controvèrsia que hi ha hagut a l'hora de definir la seva estructura secundària [23]. Alguns models recents, basats en el concepte de tensegritat¹⁰¹, proposen una estructura amb dominis rígids (làmines β i girs β centrats en seqüències amb prolines) que s'enllacen a elements més flexibles [24]. En tot cas, la caseïna és una proteïna amb estructura essencialment oberta, amb un elevat grau d'hydratació, que presenta interaccions locals entre certes parts del polímer, la qual cosa li confereix un cert grau d'estructura secundària.

Composició de la caseïna. La caseïna, a la llet, està composta per un 40% de α 1-caseïna, un 10% de α 2-caseïna, un 38% de β -caseïna i la resta és κ -caseïna. Les anomenades γ -caseïnes són simplement fragments de la caseïna β produïts per proteòlisis. Cada una d'aquestes caseïnes presenta dominis hidrofòbics i hidròfils definits per les respectives seqüències d'aminoàcids en l'estructura primària del polímer (**Figura 6.1 i Taula 6.1**). Els diferents tipus de caseïnes tendeixen a l'auto associació i formen espècies oligomèriques, però també s'associen entre si per formar

⁹⁹ La calcificació ectòpica és la deposició de sals de calci en teixits extra-esquelètics, és a dir en teixits connectius tous [definició del DEMCAT, consulta: 10-2-2022 disponible a: <https://www.demcat.cat/ca>].

¹⁰⁰ L'amiloïdosi és una malaltia caracteritzada perquè es depositen substàncies inerts, majoritàriament de naturalesa proteica, en l'espai extracel·lular de diversos òrgans i teixits i es provoca l'engrandiment i l'alteració funcional dels òrgans i teixits afectats [definició del DEMCAT, consulta: 10-2-2022 disponible a: <https://www.demcat.cat/ca>].

¹⁰¹ Aquest concepte és manllevat de l'àmbit de l'arquitectura i es refereix a estructures en les que es combinen elements comprimits (com barres o tubs) amb elements tensionats (com cables o tendons).

micel·les, uns agregats constituïts per l'associació de les caseïnes α i β , que estabilitzats per la κ -caseïna, no precipiten. A la llet, les micel·les s'encarreguen de transportar el calci i el fòsfor que els nous nats requereixen pel creixement dels ossos, en concentracions superiors al nivell al qual els fosfats de calci precipitarien, si aquestes proteïnes no hi fossin, cosa que provocaria patologies [25].

Taula 6.1. Composició (nombre d'aminoàcids) de les caseïnes individuals segons la seva estructura primària [30]

aminoàcid	α 1-caseïna	α 2-caseïna	β -caseïna	κ -caseïna
Asp, àcid aspàrtic	7	4	4	3
Asn, asparagina	8	14	5	8
Thr, treonina	5	15	9	14
Ser, serina	8	6	11	12
SerP, fosfoserina	8	11	5	1
Glu, àcid glutàmic	25	24	19	12
Gln, glutamina	14	16	20	14
Pro, prolina	17	10	35	20
Gly, glicina	9	2	5	2
Ala, alanina	9	8	5	15
1/2 Cys, cisteïna	0	2	0	2
Val, valina	11	14	19	11
Met, metonina	5	4	6	2
Ile, Isoleucina	11	11	10	13
Leu, leucina	17	13	22	8
Tyr, tirosina	10	12	4	9
Phe, fenilalanina	8	6	9	4
Trp, triptòfan	2	2	1	1
Lys, lisina	14	24	11	9
His, histidina	5	3	5	3
Arg, arginina	6	6	4	5
RESIDUS TOTALS	199	207	209	169
PES MOLECULAR	23.623	25.238	23.988	19.006

α -casein

H-Arg-Pro-Lys-His-Pro-Ile-Lys-His-Gln-Gly-Leu-Pro-Gln-Glu-Val-Leu-Asn-Glu-Asn-Leu-Leu-Arg-Phe-Phe-Val-Ala-Pro-Phe-Pro-Glu-Val-Phe-Gly-Lys-Glu-Lys-Val-Asn-Glu-Leu-Ser-Lys-Asp-Ile-Gly-SeP-Glu-SeP-Thr-Glu-Asp-Gln-Ala-Met-Glu-Asp-Ile-Lys-Gln-Met-Glu-Ala-Glu-SeP-Ile-SeP-SeP-SeP-Glu-Glu-Ile-Val-Pro-Asn-SeP-Val-Glu-Gln-Lys-His-Ile-Gln-Lys-Glu-Asp-Val-Pro-Ser-Glu-Arg-Tyr-Leu-Gly-Tyr-Leu-Glu-Gln-Leu-Leu-Arg-Leu-Lys-Lys-Tyr-Lys-Val-Pro-Gln-Leu-Glu-Ile-Val-Pro-Asn-SeP-Ala-Glu-Glu-Arg-Leu-His-Ser-Met-Lys-Glu-Gly-Ile-His-Ala-Gln-Gln-Lys-Glu-Pro-Met-Ile-Gly-Val-Asn-Gln-Glu-Leu-Ala-Tyr-Phe-Tyr-Pro-Glu-Leu-Phe-Arg-Gln-Phe-Tyr-Gln-Leu-Asp-Ala-Tyr-Pro-Ser-Gly-Ala-Trp-Tyr-Tyr-Val-Pro-Leu-Gly-Thr-Gln-Tyr-Thr-Asp-Ala-Pro-Ser-Phe-Ser-Asp-Ile-Pro-Asn-Pro-Ile-Gly-Ser-Glu-Asn-Ser-Glu-Lys-Thr-Thr-Met-Pro-Leu-Trp-OH

β -casein

H-Arg-Glu-Leu-Glu-Glu-Leu-Asn-Val-Pro-Gly-Glu-Ile-Val-Glu-SeP-Leu-SeP-SeP-SeP-Glu-Glu-SeP-Ile-Yhr-Arg-Ile-Asn-Lys-Lys-Ile-Glu-Lys-Phe-Gln-SeP-Glu-Glu-Gln-Gln-Gln-Thr-Glu-Asp-Glu-Leu-Gln-Asp-Lys-Ile-His-Pro-Phe-Ala-Gln-Thr-Gln-Ser-Leu-Val-Tyr-Pro-Phe-Pro-Gly-Pro-Ile-Pro-Asn-Ser-Leu-Pro-Gln-Asn-Ile-Pro-Pro-Leu-Thr-Gln-Thr-Pro-Val-Val-Val-Pro-Pro-Phe-Leu-Gln-Pro-Glu-Val-Met-Gly-Val-Ser-Lys-Val-Lys-Glu-Ala-Met-Ala-Pro-Lys-His-Lys-Glu-Met-Pro-Phe-Pro-Lys-Tyr-Pro-Val-Glu-Pro-Phe-Thr-Glu-Ser-Gln-Ser-Leu-Thr-Leu-Thr-Asp-Val-Glu-Asn-Leu-His-Leu-Pro-Leu-Pro-Leu-Leu-Gln-Ser-Trp-Met-His-Gln-Pro-His-Gln-Pro-Leu-Pro-Pro-Thr-Val-Met-Phe-Pro-Pro-Gln-Ser-Val-Leu-Ser-Leu-Ser-Gln-Ser-Lys-Val-Leu-Pro-Val-Pro-Gln-Lys-Ala-Val-Pro-Tyr-Pro-Gln-Arg-Asp-Met-Pro-Ile-Gln-Ala-Phe-Leu-Leu-Tyr-Gln-Glu-Pro-Val-Leu-Gly-Pro-Val-Arg-Gly-Pro-Phe-Pro-Ile-Val-OH

κ -casein

H-Glu-Glu-Gln-Asn-Gln-Glu-Gln-Pro-Ile-Arg-Cys-Glu-Lys-Asp-Glu-Arg-Phe-Phe-Ser-Asp-Lys-Ile-Ala-Lys-Tyr-Ile-Pro-Ile-Gln-Tyr-Val-Leu-Ser-Arg-Tyr-Pro-Ser-Tyr-Gly-Leu-Asn-Tyr-Tyr-Gln-Gln-Lys-Pro-Val-Ala-Leu-Ile-Asn-Asn-Gln-Phe-Leu-Pro-Tyr-Pro-Tyr-Tyr-Ala-Lys-Pro-Ala-Ala-Val-Arg-Ser-Pro-Ala-Gln-Ile-Leu-Gln-Trp-Gln-Val-Leu-Ser-Asn-Thr-Val-Pro-Ala-Lys-Ser-Cys-Gln-Ala-Gln-Pro-Thr-Thr-Met-Ala-Arg-His-Pro-His-Pro-His-Leu-Ser-Phe-Met-Ala-Ile-Pro-Pro-Lys-Lys-Asn-Gln-Asp-Lys-Thr-Glu-Ile-Pro-Thr-Ile-Asn-Thr-Ile-Ala-Ser-Gly-Glu-Pro-Thr-Ser-Thr-Pro-Thr-Thr-Glu-Ala-Val-Glu-Ser-Thr-Val-Ala-Thr-Leu-Glu-Asp-SeP-Pro-Glu-Val-Ile-Glu-Ser-Pro-Pro-Glu-Ile-Asn-Thr-Val-Gln-Val-Thr-Ser-Thr-Ala-Val-OH

Figura 6.1. Estructura primària de les diferents caseïnes. En la seqüència peptídica dels aminoàcids ressaltem la posició d'aquells que més fàcilment poden interactuar amb el catió calci Ca^{2+} : serines fosforilades, SeP, àcid glutàmic, Glu, i àcid aspàrtic, Asp. També es mostren les ubicacions de les tirosines, Tyr, que ionitzades, Tyr-O⁻, també poden interactuar amb el catió calci Ca^{2+} .

La α 2-caseïna i la κ -caseïna poden formar agregats insolubles, en forma de corda, molt estructurats en làmina β , que presenten una estructura fibrosa no ramificada i que s'anomenen fibril·les amiloides, encara que a la llet, *in vivo*, la presència conjunta amb les altres caseïnes (α 1 i β) inhibeix la seva formació [26 i 27]. En una barreja de caseïna amb calç no descartem que se'n puguin formar. Aquestes fibril·les acostumen a tenir una llargada de l'ordre de 600 nm [28], tot i que s'han detectat fibres molt més curtes, de 7 a 10 nm, associades a estructures intermèdies en la formació de les fibril·les [26].

Els agregats oligomèrics o les micel·les es formen a partir de les interaccions intermoleculares de les regions hidrofòbiques de les diferents caseïnes en solució. Les regions hidrofòbiques, en els processos d'autoassociació, es distribueixen de manera diferent segons les caseïnes siguin α o β . Les associacions de β -caseïna formen un cor central hidrofòbic, més o menys rígid, envoltat de pèptids hidròfils que creen un recobriment extern amb forma d'eriçó¹⁰² perquè l'estructura primària de la β -caseïna presenta un extrem hidrofòbic i l'altre extrem és hidròfil i conté fosfoferines. En canvi, la α -caseïna que té els dos extrems hidròfils i la part central hidròfuga, s'agrega en cadenes en forma de cuc [23]. A la **Figura 6.2** i, més endavant a la **Figura 6.15**, podem veure una representació d'aquestes conformacions. El grau d'autoassociació i la mida de les agrupacions formades a partir de les interaccions de les regions hidrofòbiques queda limitat per la repulsió electroestàtica que es produeix entre les regions hidròfiles, polars. Aquesta mateixa repulsió electroestàtica és la que controla la dimensió de les micel·les quan s'agreguen caseïnes diferents. Les micel·les no només contenen cadenes polimèriques de les caseïnes individuals sinó també petites inclusions nanomètriques de fosfat de calci amorf, col·loidal.

Formació de micel·les. Pensem que els mecanismes químics que es posen en joc en la construcció de micel·les poden ser molt semblants als que regeixen les interaccions que es puguin donar entre la caseïna i els components d'una dissolució aquosa d'hidròxid de calci. Per això, ens basem en el model de Horne, un dels models proposats per explicar la formació i l'estructura de les micel·les de caseïna, per poder interpretar els nostres resultats. Aquest model suggereix una via de creixement a través de dos mecanismes de polimerització diferents (**Figura 6.2**) [25]. El primer es produeix a través de les interaccions intermoleculares de les regions hidrofòbiques de les caseïnes α i β . El segon té lloc a través de la formació d'enllaços pont entre els nuclis de fosfat de calci i les regions hidròfiles que contenen fosfoferines. El paper que desenvolupa la κ -caseïna en la formació de les micel·les en aquest model és clau i és coherent amb les observacions experimentals: en limita el creixement i les estabilitza. Com que la κ -caseïna presenta un extrem hidrofòbic que no interactua amb el calci¹⁰³, atura el doble mecanisme de creixement i ella mateixa acaba convertint-se en el final del procés de polimerització. Així és que les κ -caseïnes se situen en la capa més externa de les micel·les, orientant les seves regions hidròfiles cap a l'exterior, mentre que les seves

¹⁰² Hedgehog-like external coating, en anglès.

¹⁰³ El número de fosfoferines que presenta la κ -caseïna és molt baix. A la literatura es troba reportat, en alguns casos, que en conté només 1 i en altres s'afirma que no n'hi ha cap.

parts hidròfugues interactuen amb regions semblants de les altres caseïnes α i β situades a l'interior. Les regions hidròfiles de la κ -caseïna contenen càrregues netes. La repulsió que es produeix entre elles evita que les micel·les de caseïna s'agreguin i les manté com partícules col·loïdals en suspensió. De fet, en variar el pH i aproximar-lo al punt isoelèctric de les caseïnes (al voltant de 4,6) es produeix una reducció de la repulsió entre micel·les i aquestes s'agreguen i formen un quall.

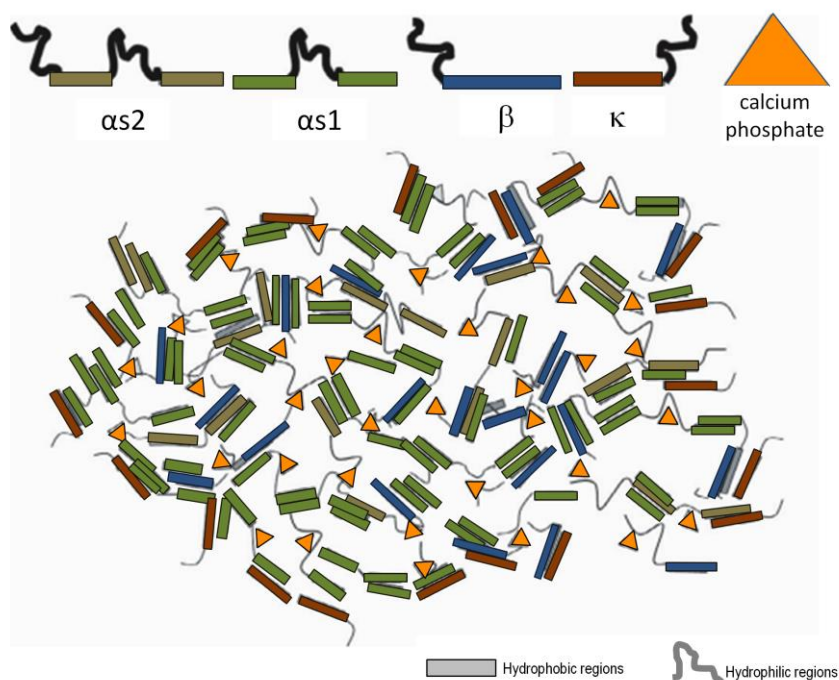


Figura 6.2. Esquema del model proposat per Horne per descriure l'estructura, organització i interaccions de les diferents caseïnes en una micel·la. Es fa evident les interaccions intermoleculares de les parts hidrofòbiques i les interaccions amb els nuclis de fosfat de calci de les part hidròfiles. Adaptat de [25].

Fosfats de les micel·les de caseïna. Diferents autors distingeixen a les micel·les dues fraccions o tipus de fosfat que anomenen orgànic i inorgànic. El primer tipus de fosfat es refereix als grups enllaçats covalentment a l'aminoàcid serina i, molt ocasionalment, a la treonina, a través d'un enllaç èster [29]. El catió Ca^{2+} present a les micel·les pot enllaçar-se a aquests fosfats èster fent de pont entre fosfoferines de caseïnes diferents [30]. S'ha detectat, però, un enllaç calci-fòsfor que no involucra a les fosfoferines i que evidencia, per tant, la presència de fosfats inorgànics a les micel·les [30]. S'ha provat que el calci s'intercanvia entre les dues fraccions, orgànica i inorgànica, amb més o menys facilitat [31]. Així doncs, el fosfat de calci de les micel·les de la llet es defineix com una barreja de caseïnat de calci -amb el calci enllaçat a les fosfoferines- i de fosfat de calci inorgànic [32].

A la **Taula 6.2**, en resum, presentem els diferents fosfats que poden estar presents a la llet. A partir de la relació Ca/P s'han fet diferents propostes sobre l'estequiometria del fosfat de calci de les micel·les. Quan no s'ha tingut en compte la participació en el compost dels grups fosfat de la

caseïna, l'estequiometria proposada és $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (TCP). En canvi, si es considera que hi tenen participació, llavors la relació Ca/P s'aproxima a 1 i l'estequiometria proposada és tipus brushita, hidrogenfosfat de calci dihidratat $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (DCPD) [33]. A partir de càlculs del producte de solubilitat aparent, Holt [28] ha proposat una estequiometria modificada pel fosfat de calci de les micel·les: $\text{Ca}(\text{HPO}_4)_{0.7}(\text{PO}_4)_{0.2} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (MCP). En general, diversos estudis constaten la naturalesa amorfa del fosfat de calci micel·lar [34, 35].

Taula 6.2. Denominació i composició dels possibles fosfats de la llet [32]

Nom del compost	Abreviació*	Formula	Relació Ca/P
Hidrogen fosfat de calci anhidre (monetita)	DCPA Dicalcium phosphate anhydrous	CaHPO_4	1
Hidrogen fosfat de calci dihidratat (brushita)	DCPD Dicalcium phosphate dihydrate	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1
Fosfat octo càlcic	OCP Octocalcium phosphate	$\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1,33
Fosfat de calci	TCP Tricalcium phosphate	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	1,5
Hidroxiapatita	HAP Hydroxyapatite	$\text{Ca}_{10}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6$	1,67
Fosfat de calci micel·lar	MCP Micellar calcium phosphate	$\text{Ca}(\text{HPO}_4)_{0.7}(\text{PO}_4)_{0.2} \cdot n\text{H}_2\text{O}$	1,1
Fosfat de calci amorf	ACP Amorphous calcium phosphate	$\text{Ca}_x(\text{HPO}_4)_y(\text{PO}_4)_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$	1,2-2,2
Hidrogen fosfat de magnesi anhidre	DMPA Dimagnesium phosphate	MgHPO_4	-

*Les abreviacions corresponen a acrònims en anglès relacionats amb nomenclatures tradicionals, no normatives (IUPAC) però àmpliament utilitzades.

Els fosfats de calci d'origen biològic, amb poques excepcions, són molt poc cristal·lins i moltes vegades estan formats per una mescla de fases. Cada component de la mescla es pot descriure fent referència a un model cristal·lí d'estequiometria perfecte, com són els minerals hidroxiapatita, brushita o monetita o també s'acostuma a fer referència al fosfat octo càlcic [36]. En la mineralització del col·lagen, per exemple, s'ha observat que primer es forma fosfat de calci amorf, ACP. Aquest fosfat evoluciona tot passant per fases intermèdies de brushita i de fosfat octo càlcic per, finalment, transformar-se en hidroxiapatita, la fase més estable i menys soluble dels ortofosfats de calci.

Cal considerar que l'èster de fosfat de la serina ($\text{H}_2\text{O}_3\text{P-O-CH}_2\text{-CH}(\text{NH}_2)\text{-COOH}$) pot formar diferents complexos amb el catió calci Ca^{2+} segons presenti una forma dianiònica (Ser-O-PO_3^{2-}) o monoaniònica (Ser-O-HPO_3^-). Fins a arribar a aquesta conclusió, hi ha hagut però certa controvèrsia respecte a la naturalesa dels àtoms de fòsfor de la caseïna. S'havia considerat que

també podia ser un di èster o fins i tot un pirofosfat [37]. Sánchez-Ruiz i Martínez-Carrión [38] han determinat que la fosfoserina presenta estats d'ionització dianionics, quan el pH se situa per sobre de 8, i monoanionics, quan el pH és inferior a 5. En l'interval de pH 5-8 es produeix una barreja dels dos estats d'ionització.

En els caseïnats, quan la caseïna es barreja amb l'hidròxid de calci $\text{Ca}(\text{OH})_2$ és possible que els èsters de fosfat de les fosfoserines arribin a experimentar reaccions d'hidròlisi potenciades per l'alcalinitat del medi¹⁰⁴. Els grups OH poden catalitzar i participar en reaccions de transferència del grup fosforil, a través de mecanismes com els que es representen en la **Figura 6.3**, i alliberar així anions HPO_4^{2-} i PO_4^{3-} que poden formar fosfats de calci lliures, similars als fosfats inorgànics que contenen les micel·les de la llet.

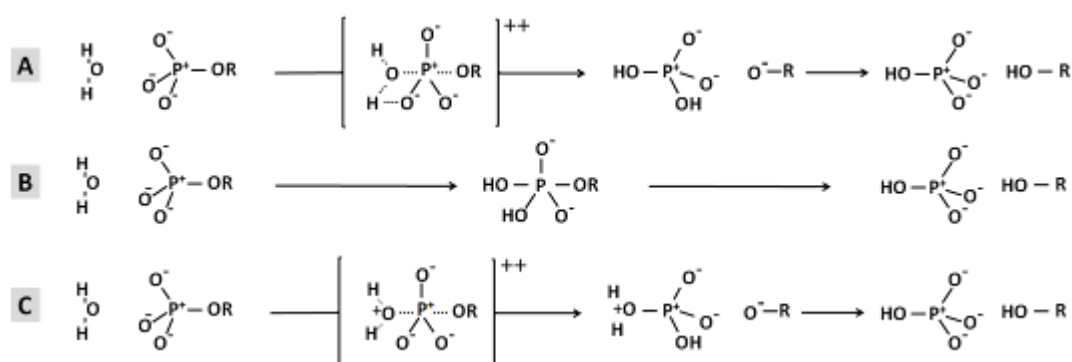


Figura 6.3. Esquema dels hipotètics mecanismes per a la hidròlisi dels èsters de fosfat, adaptat de la referència [39].

Motiu àcid. L'habilitat de les caseïnes per mantenir els fosfats de calci solubles i accessibles biològicament depèn de les interaccions que mantenen amb els cations calci Ca^{2+} . Aquestes interaccions es donen sobretot a través de les regions hidròfiles, amb càrrega negativa, que contenen principalment l'associació de tres fosfoserines seguides de dos àcids glutàmics [-Ser(P)-Ser(P)-Ser(P)-Glu-Glu-], associació que s'ha anomenat "motiu àcid" o també "calcium-binding motif" [40]. Les diferents caseïnes, $\alpha\text{S}2$, $\alpha\text{S}1$, β i κ , contenen 3, 2, 1 i 0 motius àcids, respectivament. Tant les fosfoserines com l'àcid glutàmic d'aquesta seqüència poden enllaçar-se amb el catió calci Ca^{2+} . De fet, els protons de les cadenes laterals de l'àcid aspàrtic o de l'àcid glutàmic es troben a prop dels àtoms de P, a una distància de 3,4-4,4 Å en les micel·les de caseïna [41].

¹⁰⁴ Els èsters de fosfat orgànic experimenten reaccions de transferència similars a les reaccions de substitució nucleòfila del carboni que, en els processos biològics, estan catalitzades per enzims específics. La seva energia d'activació depèn del tipus de nucleòfil i també del tipus de grup sortint. Tot i que les serines són grups sortints febles, el grup hidroxil OH^- és 108 vegades millor nucleòfil que l'aigua respecte l'àtom de fòsfor [42].

Carboxilats. En estudis realitzats amb caseïnes individuals s'ha observat que s'acaba enllaçant amb la caseïna molt més catió calci Ca^{2+} que el previst a partir del número de fosfoferines [43, 44]. Aquest índex apunta, precisament, que els grups àcids $-\text{COOH}$ possiblement també interactuen amb els cations Ca^{2+} a través de la formació de carboxilats. A més a més, cal considerar, que la caseïna presenta un major nombre de grups carboxílics (un 17% d'àcid aspàrtic i un 23% d'àcid glutàmic) que de grups fosfats (un 2,5%). La primera evidència de l'enllaç del catió calci Ca^{2+} amb els grups carboxílics de la cadena lateral de l'àcid aspàrtic i de l'àcid glutàmic de la caseïna va ser determinada a través de l'espectroscòpia d'infraroig per Michel Byler i Harold M. Farrell, el 1989 [44].

Interaccions de la cadena de caseïna amb el catió Ca^{2+} . Com veiem, hi ha evidències de què les interaccions de la caseïna amb el calci poden donar-se formant enllaços simultanis tant amb els fosfats com amb els grups àcids. Per entendre com interactua la caseïna amb el calci, més que considerar grups químics aïllats, s'ha de tenir en compte tota l'estructura primària de la cadena.

Influència de la seqüència peptídica. Són interessants les aportacions de diversos estudis basats en el càlcul de la constant d'associació de complexos formats pel calci i diferents agrupaments d'aminoàcids. En sèries de 5 pèptids, inspirats inicialment en el motiu àcid de la caseïna [-Ser(P)-Ser(P)-Ser(P)-Glu-Glu-] s'ha vist que la posició relativa que ocupen els aminoàcids en la seqüència influeixen en l'afinitat pel calci [45]. En estudis amb dipèptids, formats per combinacions de fosfoferina, serina, àcid aspàrtic i àcid glutàmic, s'ha constatat que els valors per les constants d'associació no sempre són additius sinó que certs agrupaments reforcen l'afinitat pel calci [46]. Així, en considerar els aminoàcids aïlladament, la fosfoferina és la que presenta una constant d'associació més elevada, però en tenir en compte les agrupacions, el dipèptid Glu-Glu, per exemple, arriba a presentar un valor força semblant (Taula 6.3).

Taula 6.3. Valors calculats per la $K_{\text{associació}}$ de diferents aminoàcids i dipèptids,

a 25°C i força iònica 0,20 [46]

Aminoàcid / Dipèptid	$K_{\text{associació}}$ (L mol^{-1})	pH
Aspartat, Asp	$7 \pm 0,9$	6,2
Glutamat, Glu	$3 \pm 0,8$	6,9
Serina; Ser	$0,9 \pm 0,2$	5,9
Fosfoferina, Ser(P)	22 ± 5	5
Asp-Asp	23 ± 5	5
Glu-Glu	26 ± 4	5
Asp- Glu	27 ± 3	5
Ser-Glu	10 ± 3	5

Influència de la llargada de la cadena. S'ha vist que les fosfoserines en cadenes curtes de polipèptids presenten una constant d'associació menor que les fosfoserines en les cadenes llargues de caseïna [47]. També en estudis *in vitro*, a través d'associacions de fosfopèptids, s'ha evidenciat una forta correlació entre la llargada de les cadenes peptídiques i el número de calcis enllaçats [48]. Aquesta observació suggereix, segons Cross *et al.* [48], que la cadena peptídica sencera està involucrada en les interaccions amb el calci, i no només el “motiu àcid”.

Ordre de les interaccions amb el catió Ca^{2+} . S'ha determinat que els centres de fosfoserina són els primers punts d'enllaç de la caseïna amb els cations calci Ca^{2+} [47]. En aquesta línia, Chien Ho i David F. Waugh [37] varen determinar el 1964, a través d'espectroscòpia d'infraroig, que a baixes concentracions de calci, només es modificava la regió de les vibracions dels fosfats orgànics i, en canvi, a concentracions més elevades també es modificava la regió de la vibració de tensió simètrica dels carboxilats.

Objectiu

Volem visualitzar quines interaccions es donen en els morters que contenen calç i caseïna, especialment veure si es formen fosfats i carboxilats de calci i altres interaccions amb la resta de la cadena, per determinar com això condiciona la carbonatació de l'hidròxid de calci. Les dades recopilades ens han de servir per interpretar les característiques del caseïnat de calci que el fan especialment adequat per ser usat com adhesiu en intervencions de conservació-restauració, en el traspàs de pintura mural arrencada i traspassada, en concret.

6.2 MATERIALS I TÈCNIQUES D'ANÀLISI

Per tal d'avaluar com la caseïna pot influir en el procés de carbonatació, a banda de l'hidròxid de calci $\text{Ca}(\text{OH})_2$ emprat com a reactiu de partida, també hem utilitzat calç, tant calcítica com dolomítica, similars a les utilitzades en el passat per intervenir les obres d'art (Taula 6.4).

Amb aquestes calços, hem elaborat preparacions de referència de morters de 2-3 mm de gruix de diferent tipologia per comparar l'evolució de la carbonatació (Taula 6.5). Per elaborar els morters amb caseïna hem optat per una proporció caseïna:calç 1:3 (w/w) per així recrear les proporcions utilitzades en els adhesius de les intervencions d'arrencament i traspàs del segle XX. Hem separat amb bisturí diferents fragments d'aquestes preparacions, sigui de tot el gruix, o només de la superfície o de l'interior. Alguns d'ells han estat inclosos amb resina epòxid per a obtenir-ne la

secció transversal i talls prims de 26 µm de gruix, altres dispersats i altres han estat finament triturats, en funció dels requeriments de la tècnica instrumental aplicada per a l'anàlisi.

Per altra banda, per monitorar el procés d'assecat dels caseïnats hem fet barreges de dispersions aquoses de caseïna amb hidròxid de calci, en diferents proporcions (Taula 6.6). Hem partit d'aliquotes d'aquestes dispersions, és a dir de *gotes* de volums variables, des de 300 µL fins a 3 mL, dipositades sobre portaobjectes de vidre o sobre plàstic melinex® (polièster) i deixades assecar, amb un gruix sòlid de 150-200 µm. En el cas de la mostra CasD 2-1 hem preparat seccions transversals primes (de 500 nm) tallant el sòlid sense incloure'l amb l'ajut d'un ultramicrotòtom.

Taula 6.4. Productes utilitzats

Producte	Descripció
Ca(OH) ₂	Hidròxid de calci Ca(OH) ₂ Merck 1.02047
LCa	Pasta de calç calcítica comercial tipus CL90 S PL segons la norma UNE-EN 459-1
LCaMg	Pasta de calç dolomítica comercial tipus DL85 S segons la norma UNE-EN 459-1 >30% de MgO respecte MgO + CaO
Cas I	Caseïna en pols comercial (Restauració.Conservació.Materials. Calàbria33) CAS 9000-71-9
Cas IV	Caseïna Sigma C3400
Sorra prima	Sorra V6 Sibelco Hispania ref. ZF-V00S; de granulometria 0,1-0,4 mm

Taula 6.5. Preparacions de referències de morters de calç i sorra i de morters d'intervenció amb caseïna

Referència	Descripció i preparació
LCa	Calç calcítica LCa aplicada sobre portaobjectes de vidre
MCa	Mescla de calç LCa i sorra prima, en proporció ·3:1 (v/v) aplicada sobre portaobjectes de vidre
MCaMg	Mescla de calç LCaMg i sorra prima, en proporció ·3:1 (v/v) aplicada sobre portaobjectes de vidre
CasCa	Barreja de caseïna I i calç LCa, en proporció ·1:3 (w/w) aplicada sobre portaobjectes de vidre. 10 g de caseïna I + 30 mL H ₂ O desionitzada + 30 g de calç LCa, dispersat en ultrasons
CasCaMg	Barreja de caseïna I i calç LCaMg, en proporció ·1:3 (w/w) aplicada sobre portaobjectes de vidre. 10 g de caseïna I + 30 mL H ₂ O desionitzada + 30 g de calç LCaMg, dispersat en ultrasons

Taula 6.6. Preparacions de dispersions de caseïnat de calci

Referència	Descripció i preparació
CasD 1-3	1 g de caseïna Sigma C3400 + 5 g H ₂ O Panreac PAI 7011074, dispersat en ultrasons + 3 g de Ca(OH) ₂ Merck 1.02047 afegit a la dispersió anterior + 10 minuts d'ultrasons
CasD 1-1	1 g de caseïna Sigma C3400 + 3 g H ₂ O Panreac PAI 7011074, dispersat en ultrasons + 1 g de Ca(OH) ₂ Merck 1.02047 afegit a la dispersió anterior + 10 minuts d'ultrasons
CasD 2-1	2 g de caseïna Sigma C3400 + 3 g H ₂ O Panreac PAI 7011074, dispersat en ultrasons + 1 g de Ca(OH) ₂ Merck 1.02047 afegit a la dispersió anterior + 10 minuts d'ultrasons
CasD 3-1	3 g de caseïna Sigma C3400 + 5 g H ₂ O Panreac PAI 7011074, dispersat en ultrasons + 1 g de Ca(OH) ₂ Merck 1.02047 afegit a la dispersió anterior + 10 minuts d'ultrasons
CasD 10-1	10 g de caseïna Sigma C3400 + 12 g H ₂ O Panreac PAI 7011074, dispersat en ultrasons + 1 g de Ca(OH) ₂ Merck 1.02047 afegit a la dispersió anterior + 10 minuts d'ultrasons

Tècniques d'anàlisi. Les preparacions d'aquest capítol les hem analitzat mitjançant el conjunt de tècniques instrumentals d'anàlisi habituals: microscòpia òptica, microscòpia electrònica (SEM-EDS i FESEM), difracció μ SR-XRD i tècniques espectroscòpiques d'infraroig. En aquesta ocasió, per determinar els canvis conformacionals de la caseïna i les interaccions amb el calci, el volum de dades més extens l'hem obtingut amb diferents tècniques d'espectroscòpia IR. Hem emprat l'espectroscòpia μ FTIR convencional, l'espectroscòpia μ SR-FTIR en algunes preparacions puntuals i hem fet una prova amb l'espectroscòpia SR RE-AFMIR, aprofitant els avantatges d'aquesta tècnica (vegeu [Capítol 2: Apartat 2.4.4](#)).

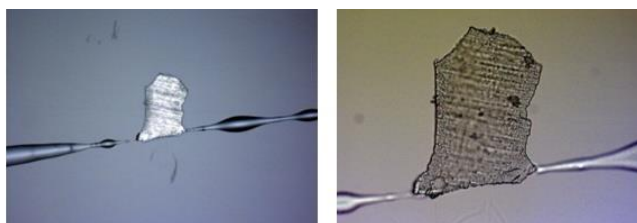


Figura 6.4. Preparació d'un tall prim del caseïnat CasD2-1 per a l'anàlisi SR-RE-AFMIR.

6.3 RESULTATS I DISCUSSIÓ

Presentem els resultats de les anàlisis de les preparacions de referència de morters d'intervenció amb caseïna ([Taula 6.5](#)) i de gotes de dispersions aquoses de caseïnats ([Taula 6.6](#)) agrupats segons aquells canvis més significatius que hem observat en afegir caseïna al $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (a la calç o al reactiu hidròxid de calci):

- Es manté un percentatge elevat d'hidròxids sense carbonatar.
- Es forma carbonat de calci amorf ACC amb un llarg temps de vida.
- A la superfície s'hi concentra caseïna amb canvis conformacionals.
- Es produeixen interaccions entre la caseïna i el catió calci Ca^{2+} .
- La caseïna influeix en les fases que es formen en l'evolució de la carbonatació.
- Es crea una estructura que varia estratigràficament en el morter de caseïnat.

A partir dels resultats observats, descrivim quins són els probables mecanismes a través dels quals la caseïna influeix en el procés de carbonatació.

6.3.1 Presència d'hidròxids de Ca^{2+} i de Mg^{2+}

A la superfície dels caseïnats de les preparacions de referència hi determinem la presència d'hidròxids que es mantenen sense carbonatar, després de 4 anys, tant si la calç és calcítica com dolomítica, com podem observar en els espectres d'infraroig de la **Figura 6.5**. Com ja hem descrit en capítols anteriors, és característic dels morters dolomítics que la brucita no reaccioni amb el CO_2 mentre en el morter hi hagi portlandita, que sí que ho fa. Per això, era previsible trobar-hi $\text{Mg}(\text{OH})_2$, però esperàvem que l'evolució de la carbonatació hagués fet disminuir molt més la presència de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ de la que observem en els caseïnats.

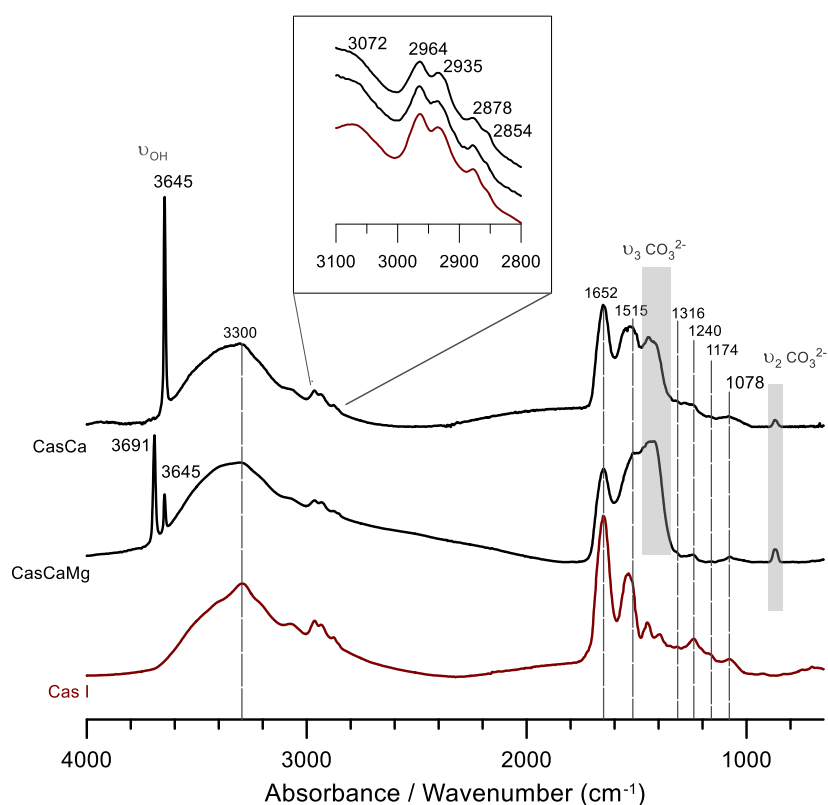


Figura 6.5. Espectres μFTIR de la superfície dels caseïnats CasCa i CasCaMg i de la caseïna de partida CasI. A banda de la presència de carbonat de calci, en els espectres dels caseïnats també es determinen bandes corresponents a les vibracions dels hidròxids $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (3645 cm^{-1}) i $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (3691 cm^{-1}) després de 4 anys de carbonatació.

En barrejar la caseïna amb els diferents tipus de calç, calcítica o dolomítica, en medi aquós, no es produeixen variacions significatives en els percentatges relatius dels aminoàcids de la caseïna, com veiem a través del resultat de l'anàlisi amb cromatografia líquida HPLC, on queda evidenciat que són majoritaris els aminoàcids prolina Pro, i la suma d'àcid glutàmic i glutamina (Glx) (**Figura 6.6**). Podem interpretar que la presència de caseïna influeix en la carbonatació mentre que la seva composició primària no es veu alterada.

Influència de la caseïna en el procés de carbonatació

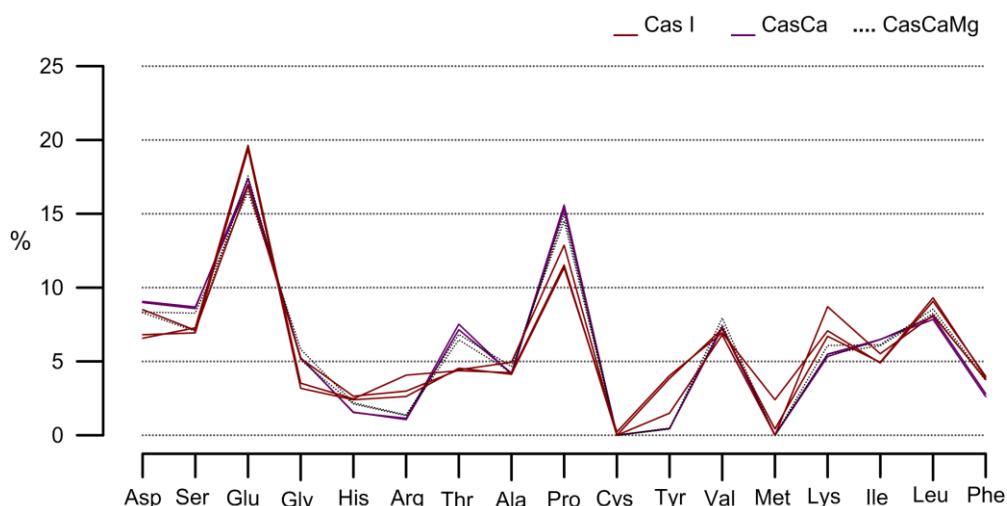


Figura 6.6. Distribució dels percentatges molars d'aminoàcids en mostres dels caseïnats CasCa i CasCaMg obtinguts a través de l'anàlisi per cromatografia líquida HPLC. [Glx= Glu+ Gln i Asx= Asp + Asn].

Els motius pels quals es produeix aquesta influència i es mantenen els hidròxids sense carbonatar els podem buscar en la interacció que es produeix entre la caseïna i els mateixos hidròxids. Es poden donar interaccions entre les cadenes laterals dels aminoàcids de la caseïna i la superfície de les partícules de portlandita i brucita, a través de grups amb càrrega positiva (per exemple, $R-NH_3^+$) amb atracció pels OH^- , i també a través de grups amb càrrega negativa (per exemple, $R-COO^-$) que s'orientaran cap als ions Ca^{2+} o Mg^{2+} .

Els aminoàcids amb càrrega positiva que poden interactuar amb els grups OH^- són la histidina, l'arginina i la lisina, que contenen un protó associat a grups amino de les cadenes laterals (Figura 6.7). En funció del pK_a de cada un d'aquests grups es pot arribar a produir fins i tot la seva desprotonació, en entrar en contacte amb un medi alcalí. Clarament, es pot produir la desprotonació de la histidina i la lisina, donat que el pH de la calç a $20^\circ C$ es troba al voltant de 12,4.

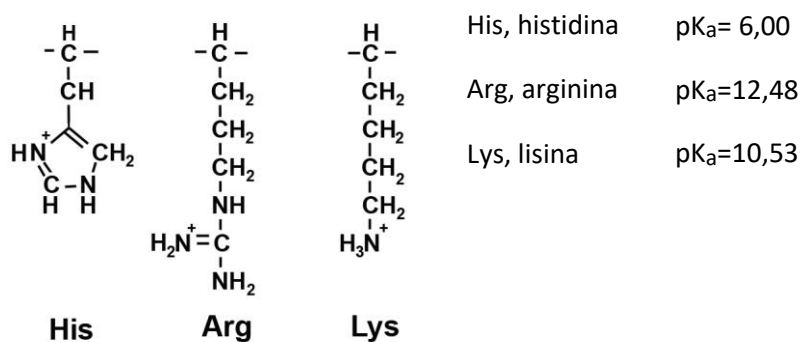


Figura 6.7. Estructura de les cadenes laterals dels aminoàcids amb càrrega positiva i valors del pK_a de la cadena lateral [86].

Aquesta interacció pot afavorir la creació d'un recobriment orgànic que dificulti la dissolució de les partícules dels hidròxids, com hem representat en l'esquema de la **figura 6.8**.

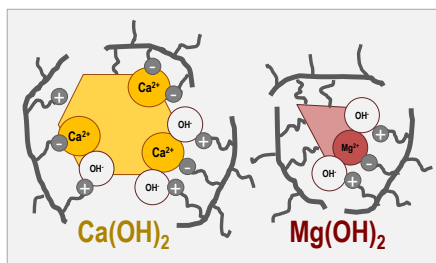


Figura 6.8. Esquema de les possibles interaccions entre els hidròxids i les cadenes laterals dels aminoàcids de la caseïna.

Les imatges de microscòpia electrònica de seccions transversals dels caseïnats presenten certa similitud a la **Figura 6.8**. Hi observem la presència de partícules $<1 \mu\text{m}$, amb geometries hexagonals i triangulars que relacionem amb els hidròxids, envoltades d'estructures amb cadenes ramificades que associem al polímer de caseïna (**Figura 6.9**, esquerra).

La interacció dels grups OH^- dels hidròxids amb aminoàcids de la caseïna, a través de formació de ponts d'hidrogen, pot comportar desplaçaments de les bandes νOH cap a números d'ona més baixos, en els espectres d'infraroig. En els caseïnats, la freqüència de vibració del grup OH^- de l'hidròxid de magnesi $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ¹⁰⁵ es troba entre $3691\text{-}3687 \text{ cm}^{-1}$, allunyada del valor típic centrat a 3698 cm^{-1} . Aquest desplaçament és menys acusat en la vibració del grup OH^- de l'hidròxid de calci $\text{Ca}(\text{OH})_2$. (**Figura 6.9**, dreta i vegeu també **Figura 6.20**).

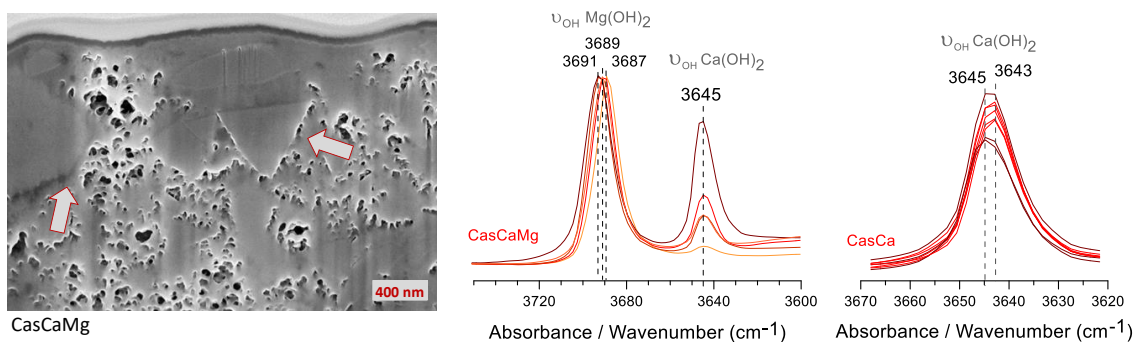


Figura 6.9. A l'esquerra, imatge SEM d'una secció transversal del morter CasCaMg, on hi observem partícules, algunes de formes triangulars (assenyalades amb una fletxa a la imatge) envoltades d'estructures amb cadenes ramificades. A la dreta, detall dels espectres $\mu\text{SR-FTIR}$ en la regió de vibració dels enllaços OH .

¹⁰⁵ En capítols anteriors, hem vist que la posició de la banda per la vibració del grup OH de la brucita és 3698 cm^{-1} , i que aquesta es desplaça fins a 3690 cm^{-1} en les preparacions realitzades amb calç dolomítica envellida. El contacte prolongat amb aigua facilita la creació de ponts d'hidrogen amb les molècules d' H_2O que causen desplaçaments cap a números d'ona més baixos en les vibracions de tensió.

En resum. La interacció entre les cadenes laterals de la caseïna i les partícules dels hidròxids pot generar una barrera a la dissolució de la portlandita i la brucita, el que representa un primer motiu, encara que no l'únic, que explica la influència de la caseïna en el procés de carbonatació del $\text{Ca}(\text{OH})_2$, que l'inhibeix o el retarda.

6.3.2 Formació d'ACC

Una altra evidència de que la caseïna influeix clarament en el procés de carbonatació del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ és el baix percentatge de calcita identificada en els caseïnats. Veiem a la **Figura 6.10** que en les preparacions que contenen calç i caseïna, al cap d'un any de reacció, el percentatge relatiu de fases cristal·lines de CaCO_3 identificades per XRD és molt baix (5%) comparat amb el 68% que es forma en els morters calcítics. En els caseïnats, la proporció de fases cristal·lines no varia pràcticament entre 1 dia, 1 mes i 1 any de carbonatació, al contrari del que passa en els morters calcítics o dolomítics on es produeix un augment important de les fases cristal·lines al cap de 30 dies de reacció, que es manté més o menys invariable durant tot un any (vegeu [Capítol 2:Taula 2.8](#)).

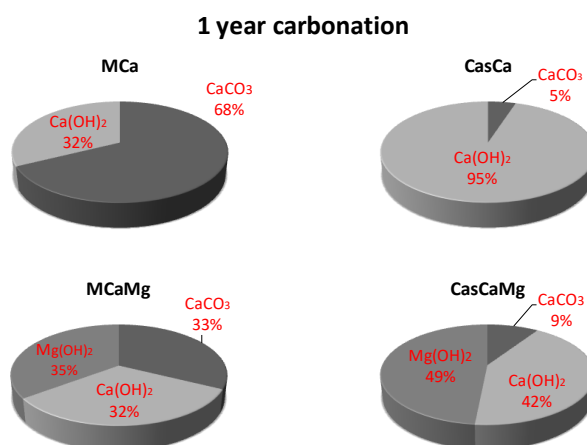


Figura 6.10. Gràfic dels percentatges relatius de fases cristal·lines de CaCO_3 i d'hidròxids identificades per XRD després d'un any de reacció en diferents preparacions de referència: morter de calç i sorra prima (MCa), morter de calç dolomítica i sorra prima (MCaMg), barreja de calç calcíctica i caseïna (CasCa) i barreja de calç dolomítica i caseïna (CasCaMg).

Una de les causes d'aquest baix percentatge és perquè el carbonat de calci format es manté en la fase de carbonat de calci amorf, ACC, com constatem a través de l'espectroscòpia d'infraroig (**Figura 6. 11**). En els espectres hi veiem les vibracions característiques de la fase amorfa: el doblet a 1472 i 1416 cm^{-1} de la vibració ν_3 dels carbonats i la vibració ν_2 centrada a 864 cm^{-1} . En algunes zones de mostreig, la banda ν_2 es desdobra mostrant una banda estreta a 874 cm^{-1} , la qual cosa indica ja cert ordenament i transformació cap al polimorf de calcita, determinada per XRD. Quan

la calç és dolomítica, en presència de caseïna també es forma ACC estabilitzada per la presència del catió magnesi Mg^{2+} (Figura 6.12).

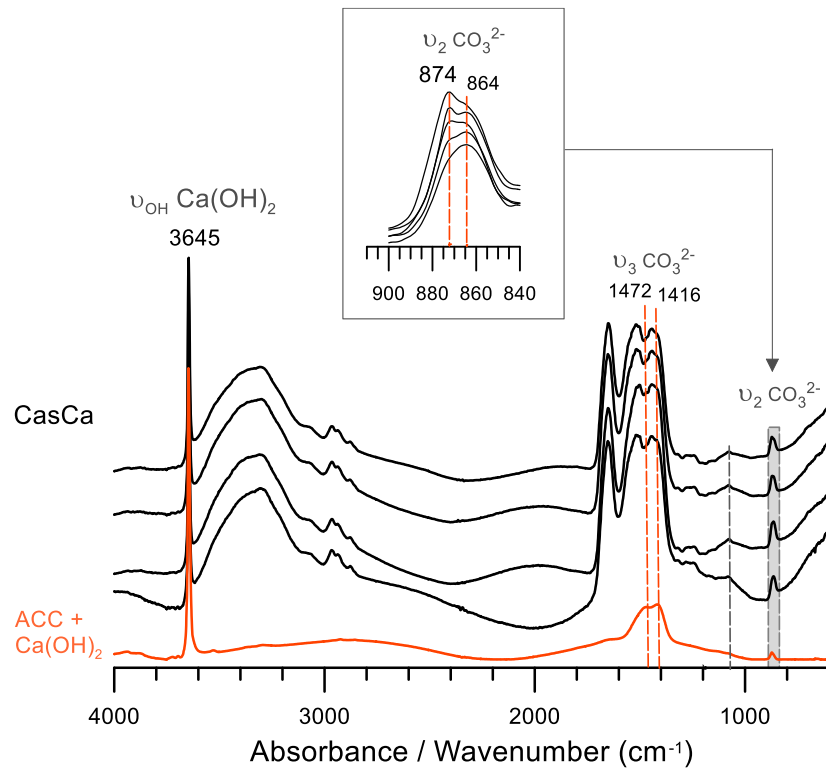


Figura 6.11. Espectres μ FTIR en els quals s'identifica portlandita $Ca(OH)_2$ i ACC a la superfície del morter CasCa, després de 4 anys de carbonatació.

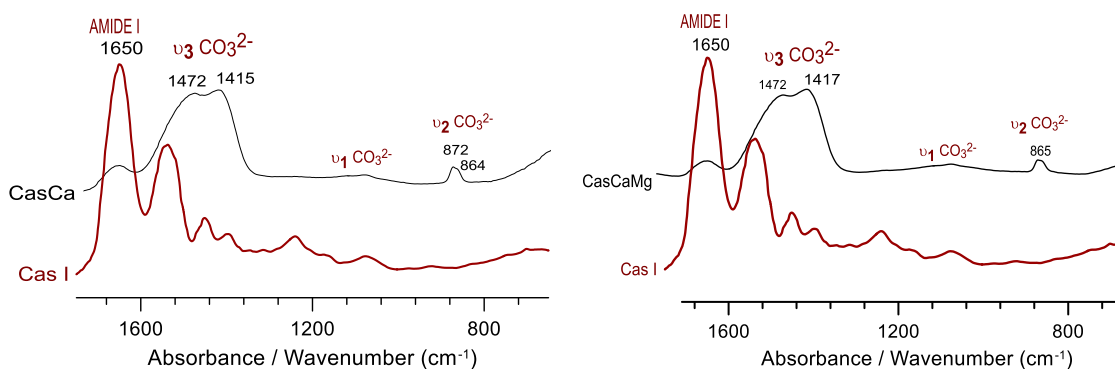


Figura 6.12 Espectres μ SR-FTIR de l'interior dels caseïnats CasCa i CasCaMg. En aquests espectres es fa evident la presència majoritària d'ACC a l'interior (banda a $864-866\text{ cm}^{-1}$ i doblet de bandes a 1472 i $1417/1415\text{ cm}^{-1}$). També podem observar l'efecte del Mg^{2+} sobre l'ACC, ja esmentat en altres capítols, que n'allarga el temps de vida. En els espectres CasCaMg s'observa una única banda ν_2 del carbonat a 865 cm^{-1} associada a l'ACC. Un desdoblament cap a 872 cm^{-1} indicaria la formació de polimorfis cristal·lins com la calcita, com passa en l'espectre del caseïnat CasCa.

Localització de l'ACC. L'ACC que hem identificat es localitza tant a la superfície com a l'interior de les preparacions de referència de morters, si bé entre aquests dos nivells determinem diferències en la proporció proteïna/ACC i també en la morfologia. A la superfície hi ha una major proporció de caseïna combinada amb l'ACC (Figura 6.13 esquerra). En les imatges de microscòpia electrònica veiem que la morfologia de l'estrat més superficial -d'aspecte continu i amorf- difereix de la de l'interior de la preparació del caseïnat de calci on l'ACC és majoritari (Figura 6.13 dreta).

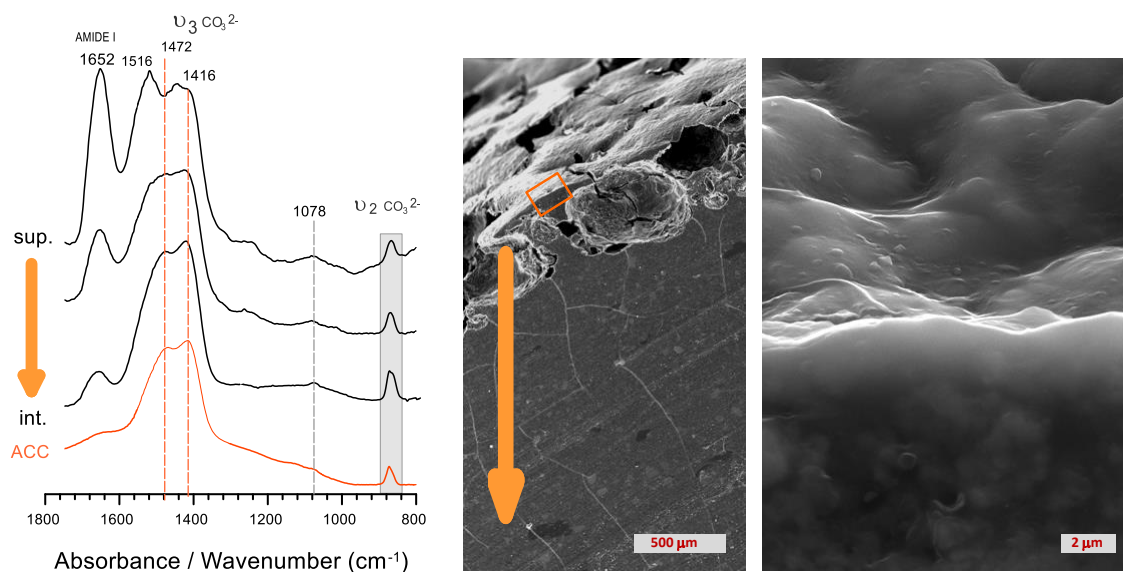


Figura 6.13. A l'esquerra, espectres μ FTIR de diferents nivells de profunditat del caseïnat CasCa. Veiem com l'ACC (bandes a 1473 i 1416 cm^{-1}) és majoritari a l'interior de la preparació mentre que la caseïna (banda Amida I a 1652 cm^{-1}) predomina a la superfície. A la dreta, imatge SEM d'un fragment de caseïnat CasCa del qual s'amplia un detall de la superfície.

6.3.3 La caseïna a la superfície.

Les superfícies de les preparacions de caseïnat, on s'hi acumula més caseïna, són poc poroses, dures i lleugerament brillants, amb una morfologia diferenciada de la resta del caseïnat, com acabem de veure. Aquest efecte pot ser causat per canvis estructurals o de conformació del polímer a la mateixa superfície, generats per la interacció amb els hidròxids. Aquests canvis de conformació els podem determinar per l'efecte que tenen en les bandes amida I i amida II dels espectres d'infraroig (Figura 6.14).

6.3.3.1 Determinació de modificacions per espectroscòpia d'infraroig

Regió Amida I (1600-1700 cm^{-1}). En aquesta regió, on habitualment s'hi reflecteixen les modificacions en l'estructura secundària de les proteïnes, en les nostres mostres no hi apareixen canvis significatius en comparar els espectres dels caseïnats amb els de la caseïna (Figura 6.14).

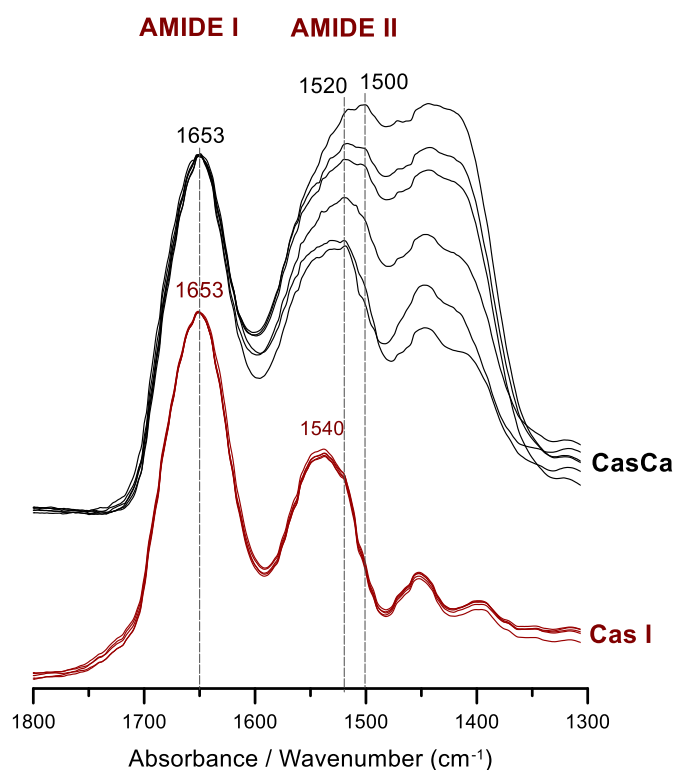


Figura 6.14. Espectres μ FTIR de les regions Amida I i Amida II comparats entre la caseïna Cas I i el caseïnat de calci CasCa.

Regió Amida II (1500-1600 cm^{-1}). En aquesta regió hi determinen petits canvis espectrals entre 1500-1520 cm^{-1} (Figura 6. 14) que es poden relacionar amb les vibracions característiques de tensió de l'anell aromàtic d'alguns aminoàcids. La fenilalanina i el triptòfan, presenten bandes a 1519-1514 cm^{-1} i a 1496. cm^{-1} respectivament [49]. Al voltant de 1518 cm^{-1} apareixen les contribucions de l'anell aromàtic de la tirosina¹⁰⁶. També entre 1519-1514 cm^{-1} hi poden haver contribucions de l'alanina i de l'isoleucina, tots dos aminoàcids apolars¹⁰⁷.

Una major presència de grups apolars a la superfície pot ser causada per una reorganització del polímer de caseïna, amfifílic, de manera que les parts més hidròfugues s'orienten cap a la interfície aigua-aire, mentre que les regions hidròfiles, ho fan de forma preferent cap a la dissolució aquosa que conté el $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Això pot explicar la morfologia diferenciada de la superfície i, sobretot, l'evidència experimental que els morters de caseïnat de calci presenten una **superfície resistent a l'aigua**.

¹⁰⁶ Al voltant de 1498-1500 cm^{-1} poden aparèixer les vibracions $\nu(\text{CC})$ i $\nu(\text{CH})$ de la tirosina ionitzada (Tyr-O) a causa del pH bàsic que proporciona l'hidròxid de calci (el pKa de la tirosina és 10,10) conjuntament amb la vibració al voltant de 1518 cm^{-1} de l'anell aromàtic.

¹⁰⁷ M.T.S. Rosado, M.L.R.S. Duarte, R. Fausto, Vibrational spectra (FT-IR, Raman and MI-IR) of α - and β -alanine, J. Mol. Struct. 410-411 (1997) 343-348. doi:10.1016/S0022-2860(96)09695-0.

6.3.3.2 Descripció de la morfologia superficial amb tècniques de microscòpia

La interacció de la caseïna amb el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ o amb el $\text{Mg}(\text{OH})_2$ desestabilitza els ponts d'hidrogen dels acoblaments de les cadenes de la proteïna i comporta una pèrdua d'ordenament regular que facilita una ràpida gelificació del polímer en les interfícies aigua-aire, el què dona lloc a una morfologia amorfa [50].

En les imatges SEM de les nostres preparacions podem observar aquest aspecte superficial amorf del polímer que forma una pel·lícula continua, a més d'una morfologia replegada. Aquests replegaments poden originar-se a causa de les diferents conformacions espacials que adopten les caseïnes, segons siguin α o β , en interactuar amb les superfícies hidrofòbiques (Figura 6.15). La α -caseïna que té terminals hidrofòbiques en els extrems de la cadena, crea un *loop* o bucle en la part central quan s'adhereix a les superfícies hidrofòbiques a través dels extrems. Aquest no és el cas de la β -caseïna que té un únic extrem hidrofòbic, el C-terminal. Els replegaments observats són la conseqüència de la reorientació en l'espai de les parts hidròfiles i hidròfugues dels diferents tipus de caseïna.

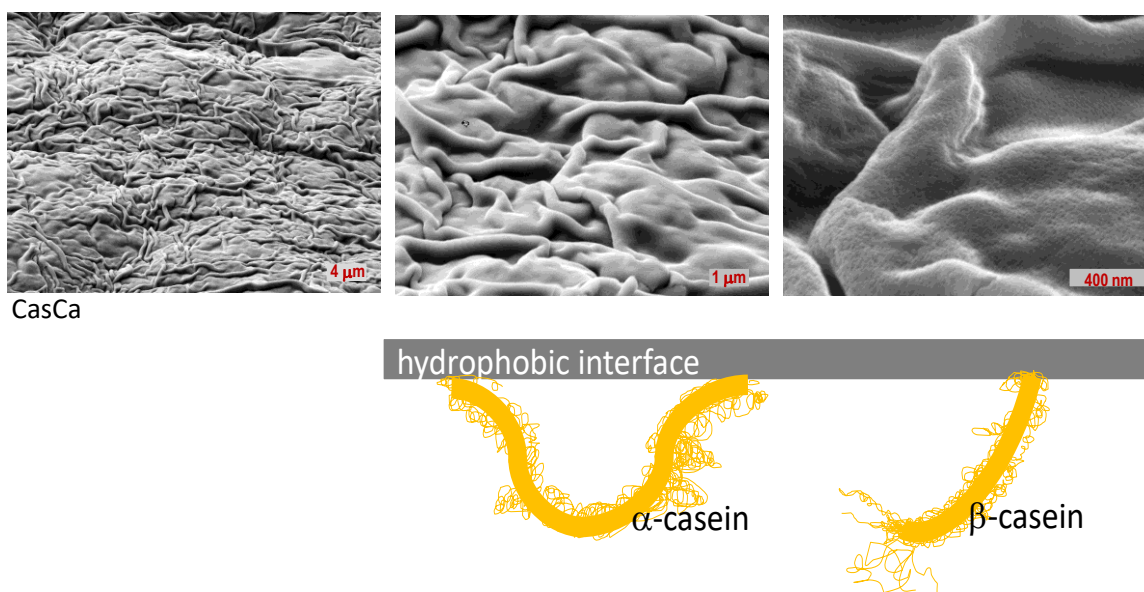


Figura 6.15 Imatges SEM a diferents augments de la superfície de la preparació CasCa en la que s'hi observa una morfologia replegada. A baix, esquema del comportament de les caseïnes α i β segons l'orientació de les parts hidròfiles i hidròfugues.

El monitoratge a través de microscòpia òptica i electrònica del procés d'assecat de gotes d'una dispersió de caseïnat de calci evidencia com es produeix aquesta reorganització de la caseïna a la superfície (figures 6.16 i 6.17).

Segons el temps d'assecant, directament vinculat al volum d'aigua contingut en diferents zones de la gota, es determina la formació de tres textures diferents a la superfície:

- Textura n1. Correspon a un assecat ràpid i es localitza al perímetre de la gota. Es formen estructures de carbonat de calci recobertes per una capa prima de polímer de caseïna.
- Textura n2. Correspon a un assecat intermedi. La textura superficial és rugosa amb ondulacions i presenta una morfologia replegada. La causa de la textura és la reorganització de les parts hidròfiles i hidròfugues de les cadenes de caseïna.
- Textura n3. Correspon a un assecat lent i es localitza al centre de la gota. La textura és llisa i presenta clivelles. La causa de la textura és l'acumulació a la superfície de plans de polímer de caseïna.

L'assecat lent comporta més temps per aconseguir la reorganització i orientació de les regions hidròfugues del polímer de caseïna cap a la interfície aigua-aire. La κ -caseïna, que conté pocs grups fosfats¹⁰⁸, és la que menys interacciona amb el catió calci Ca^{2+} i la que probablement més s'allunya de la dissolució del $\text{Ca}(\text{OH})_2$. També presenta una cadena més curta que les altres caseïnes α i β i conté zones hidrofíliques i hidrofòbiques ben diferenciades que poden separar-se fàcilment per proteòlisis¹⁰⁹. Pensem que la reubicació de la κ caseïna a la superfície, adaptant-hi les meitats hidròfugues de forma semblant al que succeeix amb les micel·les, podria explicar la modificació de la textura superficial definida com a textura n3, llisa¹¹⁰. En canvi, la textura n2, amb morfologia replegada, es pot explicar principalment per la reubicació a la superfície de les caseïnes α i β .

Aquesta reorganització de les cadenes de caseïna cap a les interfícies aigua-aire -ens referim a la superfície, però també a les bombolles d'aire atrapades en el si de les preparacions (Figura 6.17)- provoca que la proporció caseïna: $\text{Ca}(\text{OH})_2$ no sigui constant al llarg d'una secció transversal de mostra de caseïnat de calci¹¹¹, sinó que predomini la caseïna en la interfície, com hem vist.

En conclusió, a les interfícies aigua-aire dels caseïnats es forma una capa superficial amorfa i impermeable on s'hi concentren grups apolars de la caseïna, com els aromàtics, que pot dificultar la difusió i dissolució del CO_2 atmosfèric i, per tant, fer més lent el procés de carbonatació.

108 En les diferents referències consultades, se li atribueixen entre 0 i 1 serines fosforilades.

109 Per exemple, es pot trencar l'enllaç situat entre la fenilalanina 105 i la metionina 106. Quan té lloc aquesta proteòlisis, el fragment N-terminal 1-105, hidrofòbic, queda unit a la micel·la, mentre que fragment C-terminal 106-169, molt hidròfil, queda en solució.

110 Aquest comportament de la caseïna, que s'acumula a la superfície proporcionant una textura llisa, podria explicar el motiu pel qual és utilitzada com additiu en ciments per aconseguir un efecte autoanivellant.

111 La sèrie de preparacions CasD contenen diferents proporcions inicials caseïna: $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Els resultats obtinguts no depenen d'aquesta proporció inicial, que representa, al cap de vall, diferents casuístiques que es poden trobar al llarg d'una secció de morter de calç i caseïna.

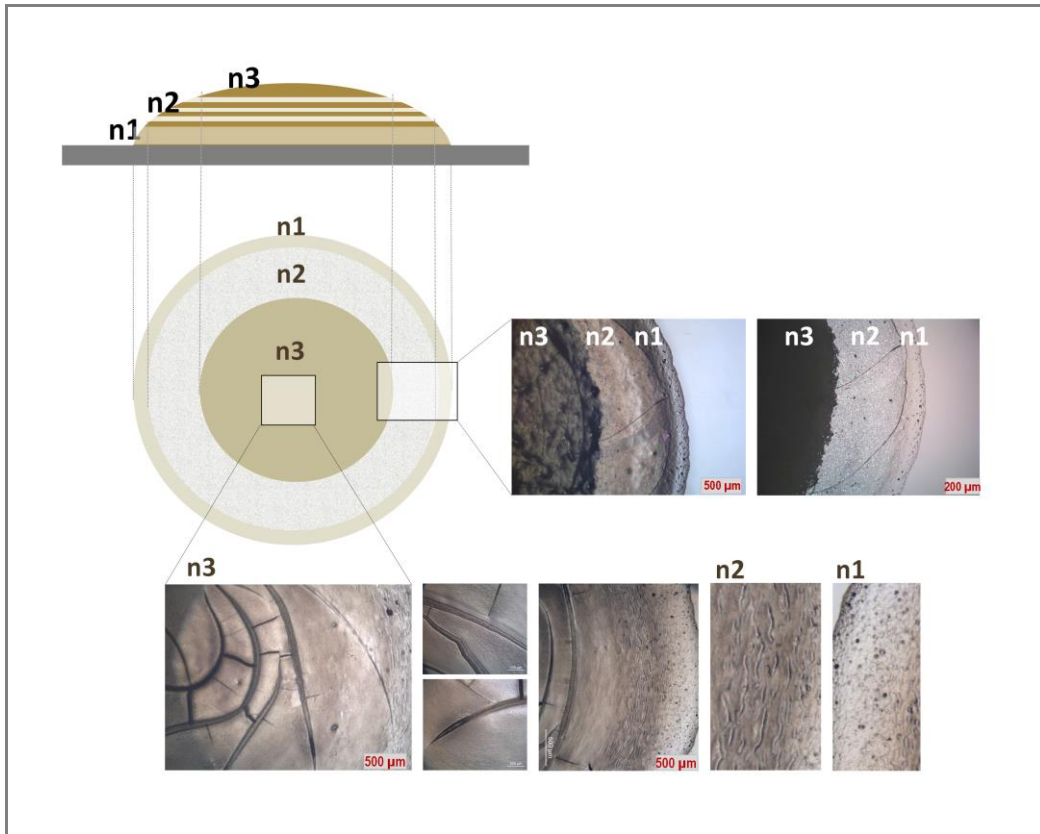


Figura 6.16a. Monitoratge de l'assecat d'una gota de caseïnat de calci CasD1-1 amb microscòpia òptica. Les imatges, obtingudes per transmissió i reflexió en camp clar, mostren les diferents morfologies formades a la superfície pel caseïnat en funció de la zona de la gota, n1, n2 i n3, i, per tant, en funció de la quantitat d'aigua que conté.

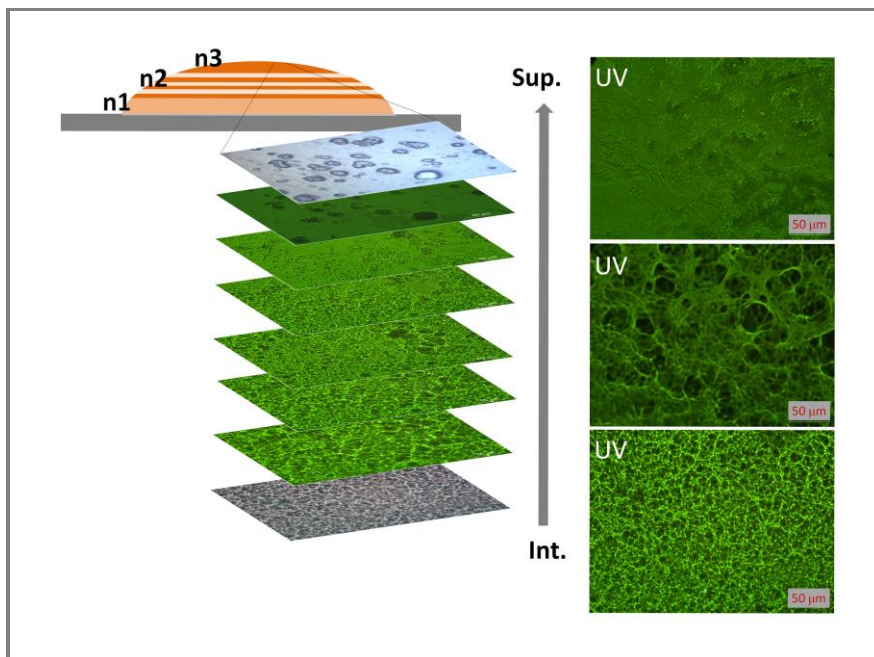


Figura 6.16b. Monitoratge de l'assecat d'una gota de caseïnat de calci CasD1-1 amb microscòpia òptica. Les imatges obtingudes amb llum UV mostren les morfologies a l'interior de la gota. A la seqüència ascendent, des de l'interior cap a la superfície de la gota, es pot veure com la concentració de la caseïna va augmentant en acostar-se a la superfície. A l'interior es troba formant cadenes i cap a la superfície forma plans cada cop més compactes.

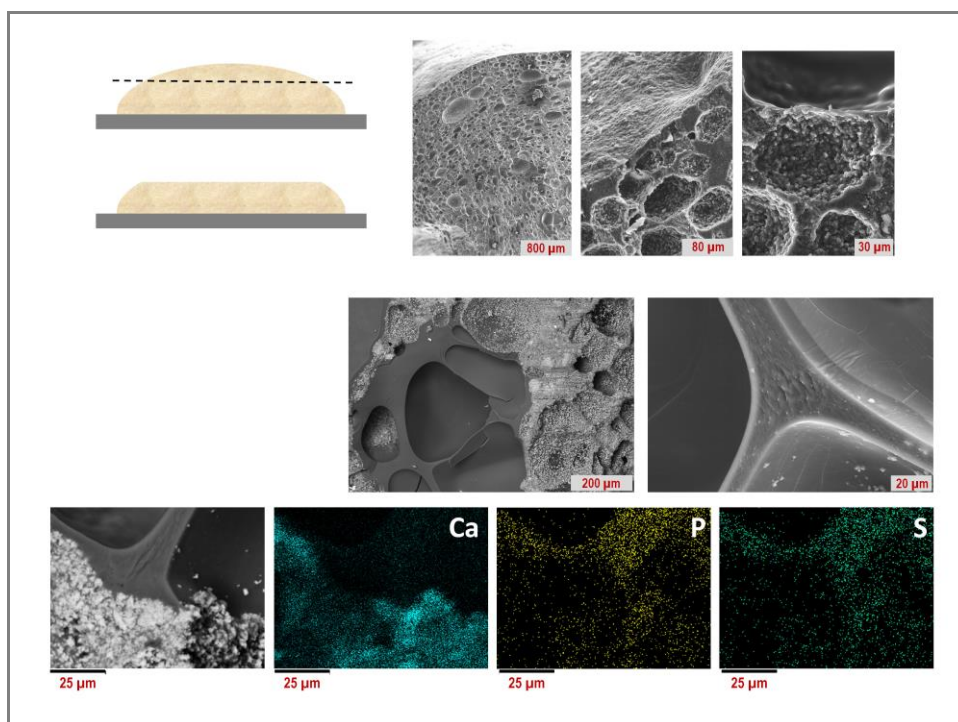


Figura 6.17. Imatges del monitoratge de l'assecat d'una gota de caseïnat de calci CasD1-1 amb microscòpia electrònica i mapes SEM-EDS de distribució dels elements Ca, P i S. S'observa que a sota la superfície hi ha cavitats originades per bombolles d'aire retingudes durant la preparació del caseïnat. En algunes d'aquestes cavitats s'hi ubiquen estructures polimèriques associades a la caseïna, que conté aminoàcids amb P (fosfoserines) i S (cisteïna).

En resum. Les anàlisis ens proporcionen dues evidències de com la caseïna pot condicionar el procés de carbonatació i fer-lo més lent. La caseïna interacciona amb les partícules de portlandita i brucita, el què en dificulta la seva dissolució i, alhora, es crea una capa superficial impermeable que no facilita la difusió del CO_2 .

Tanmateix, per interpretar la presència d'ACC com mostren les figures 6.11, 6.12 i 6.13, cal considerar també les interaccions del mateix polímer de caseïna amb el catió calci Ca^{2+} .

6.3.4 Interaccions de la caseïna amb els cations Ca^{2+} i/o Mg^{2+}

Per espectroscòpia d'infraroig hem estudiat la formació d'enllaços fosfats entre la caseïna i el catió calci Ca^{2+} de les preparacions de referència de gotes de dispersions de caseïnat de calci (CasD) i de morters de caseïnats (CasCa i CasCaMg). També hem avaluat la formació de carboxilats. Aquestes són les interaccions més significatives, de totes les interaccions possibles caseïna-Ca. Com hem descrit, tenen lloc a través dels fosfats de la serina i a través dels grups carboxílics de les cadenes laterals dels àcids aspàrtic i glutàmic. La tirosina ionitzada (Tyr-O^-) també pot arribar a interaccionar amb el catió calci Ca^{2+} . El nombre d'enllaços possibles de cada tipus d'interacció està determinat per l'estructura primària de la caseïna (figura 6.1) que proporciona punts molt

concrets a través dels quals la proteïna pot interactuar amb els ions calci Ca^{2+} . La α_1 caseïna té 8 fosfoferines, 25 àcids glutàmics, 7 àcids aspàrtics i 10 tirosines. La β caseïna té 5 fosfoferines, 19 àcids glutàmics, 4 àcids aspàrtics i 4 tirosines.

6.3.4.1 Estudi de les interaccions dels fosfats per espectroscòpia d'infraroig

El tipus d'interacció amb el catió calci Ca^{2+} que esperem observar, a priori, és un enllaç dels èsters de fosfat de les serines que presenta vibracions específiques en l'espectroscòpia d'infraroig segons els fosfats siguin monoaniònics o dianiònics.

L'estudi dels fosfats l'acotem a la regió compresa entre 900 i 1200 cm^{-1} . Hi ha una banda característica dels èsters de fosfat monoaniònic cap al número d'ona 1230-1236 cm^{-1} , però no la considerarem perquè es troba just a l'inici de la regió amida III i, per tant, se superposa amb altres bandes de la proteïna. Cal tenir en compte també que, en les preparacions de caseïnats, en aquesta regió hi trobem la vibració del carbonat de calci, $\nu_1\text{CO}_3^{2-}$ (a 1081-1083 cm^{-1} per la calcita i a 1074-1076 per l'ACC) que pot encavalcar-se amb la vibració $\nu_3\text{PO}_4^{3-}$ a 1076-1078 cm^{-1} associada a la vibració de tensió de l'èster de fosfat en les fosfoferines.

En general, entre 900 i 1200 cm^{-1} , els espectres dels caseïnats CasD, CasCa i CasCaMg mostren un perfil espectral caracteritzat per una banda centrada a 1076-1078 cm^{-1} , acompanyada de dos eixamplaments, un entre 1100-1120 cm^{-1} i l'altre al voltant de 1050 cm^{-1} (figura 6. 18). Cap a 1100 cm^{-1} hi ha contribucions de les vibracions tant del fosfat dianiònic com del monoaniònic de les fosfoferines que es desplacen cap a posicions més elevades quan hi ha interaccions amb el Ca^{2+} . La banda a 1050 cm^{-1} està associada al fosfat de calci amorf, ACP.

En alguns caseïnats de calci, observem una banda de poca intensitat entre 900-1000 cm^{-1} (figura 6. 18) que pot ser un indicatiu de l'enllaç entre el catió Ca^{2+} i els fosfats dianiònics. Precisament, un desplaçament de la vibració $\nu_1\text{PO}_4^{3-}$ de tensió simètrica de les fosfoferines (978 cm^{-1}) cap a números d'ona més elevats indica aquesta interacció.

En altres casos observem la formació de bandes de poca intensitat al voltant de la banda central a 1076-1078 cm^{-1} , que associem a la presència de fosfats lliures, inorgànics. Per exemple, en l'espectre $\mu\text{SR-FTIR}$ de la superfície del caseïnat CasCaMg obtingut mitjançant llum sincrotró es defineixen bandes a 1122 i 1039 cm^{-1} també presents en l'espectre del fosfat octo càlcic, $\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, OCP (figura 6. 19).

Interpretem, en conclusió, que els grups fosfats de la serina interactuen amb els cations Ca^{2+} a través d'enllaços tant dianiònics (R-O-PO_3^{2-}) com monoaniònics (R-O-HPO_3^-), que poden acabar hidrolitzant-se i donar lloc a fosfats de calci lliures, inicialment de naturalesa amorfa i que experimenten, posteriorment, certs ordenaments que els apropen a estequiometries de fases de fosfats inorgànics cristal·lins, mentre es forma ACC i calcita.

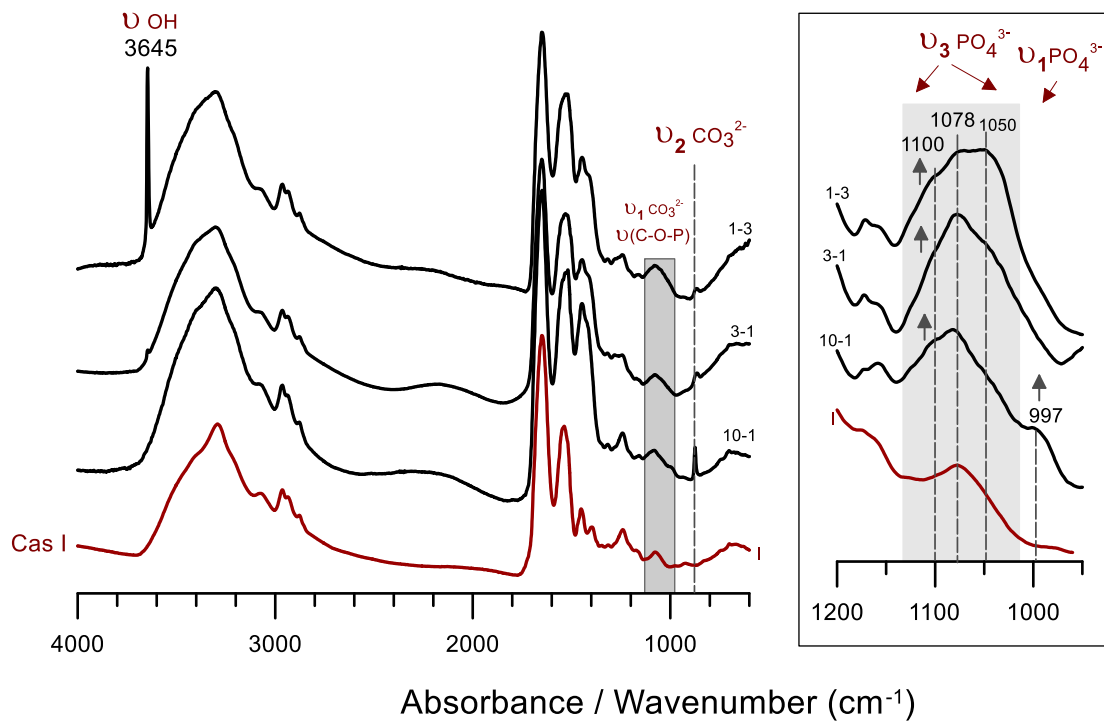


Figura 6.18. Espectres μ FTIR de les preparacions de referència CasD, amb detalls ampliats en la regió d'absorció dels fosfats, $900\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$, comparats amb els espectres de la caseïna comercial CasI. Les anotacions en els espectres, 1-3, 3-1, i 10-1 fan referència a la proporció caseïna:Ca(OH)₂. Podem observar un eixamplament de la banda centrada a 1078 cm^{-1} cap a 1100 cm^{-1} , i en algun cas la presència d'una banda de poca intensitat a 997 cm^{-1} que indica l'enllaç del calci amb l'èster de fosfat dianiònic. També observem un eixamplament de banda cap a 1050 cm^{-1} .

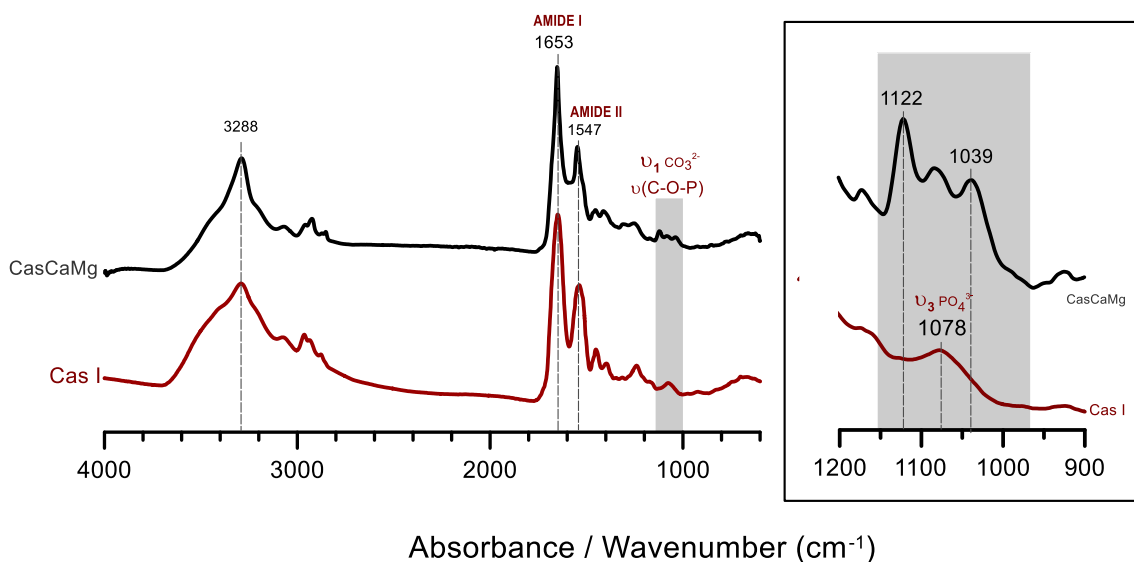


Figura 6.19. Espectres μ SR-FTIR comparats de la caseïna i de la superfície del caseïnat amb calci dolomítica CasCaMg amb detalls ampliats a la regió d'absorció dels fosfats, $900\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$. En l'espectre del caseïnat CasCaMg, s'hi detecta la formació de bandes més intenses a 1122 i 1039 cm^{-1} , relacionades amb el fosfat octo càlcic OCP.

6.3.4.2 Estudi de les interaccions dels grups carboxílics mitjançant SR-RE-AFMIR

Alhora que la caseïna pot enllaçar-se amb el catió calci Ca^{2+} a través de les fosfoferines també pot fer-ho a través dels grups carboxílics de l'àcid glutàmic i aspàrtic. A partir de les estructures primàries de les caseïnes (**Figura 6.1**) veiem que els grups carboxílics són nombrosos i alhora molt diversos pel que fa al seu entorn. Hi observem, entre altres: (i) glutamats i aspartats aïllats en una regió polar; (ii) glutamats i aspartats aïllats en una regió apolar; (iii) associacions d'un o dos glutamats i un aspartat; (iv) associacions d'una fosfoferina amb un o dos glutamats i (v) associacions de tres fosfoferines amb dos glutamats (motiu àcid).

La diversitat de llocs d'enllaç a través de grups carboxílics pot condicionar que les coordinacions dels carboxilats siguin diverses -monodentada, bidentada i de pont- (**figura 6.21**) i també que presentin diferents forces d'enllaç amb el calci. En els espectres d'infraroig es poden arribar a visualitzar i caracteritzar aquestes interaccions per l'aparició de bandes amb diferents freqüències de vibració dins l'interval 1400 i 1610 cm^{-1} , característic dels carboxilats. En les nostres mostres la presència de bandes del carbonat de calci ($\nu_3\text{CO}_3^{2-}$) en la mateixa regió no ens permet determinar clarament la posició de la vibració simètrica ν_s dels carboxilats, necessària per poder identificar el tipus de coordinació a través del valor $\Delta\nu_{a-s}$ (vegeu **Capítol 2: Apartat 2.5.2.5**).

Per minimitzar els emmascaraments per part de les bandes del carbonat de calci, hem recorregut a fer una prova amb la tècnica Synchrotron Resonance-Enhanced Infrared Atomic Force Microscopy, SR RE-AFMIR. Esperem una millor resposta al senyal fototèrmic per part de la caseïna que del carbonat de calci, que té un coeficient d'expansió tèrmica entre 10 i 100 vegades inferior a les proteïnes. Un altre avantatge d'aquesta tècnica és que podem obtenir una resolució espacial de l'ordre de 100 nm (vegeu **Capítol 2: Apartat 2.4.4**).

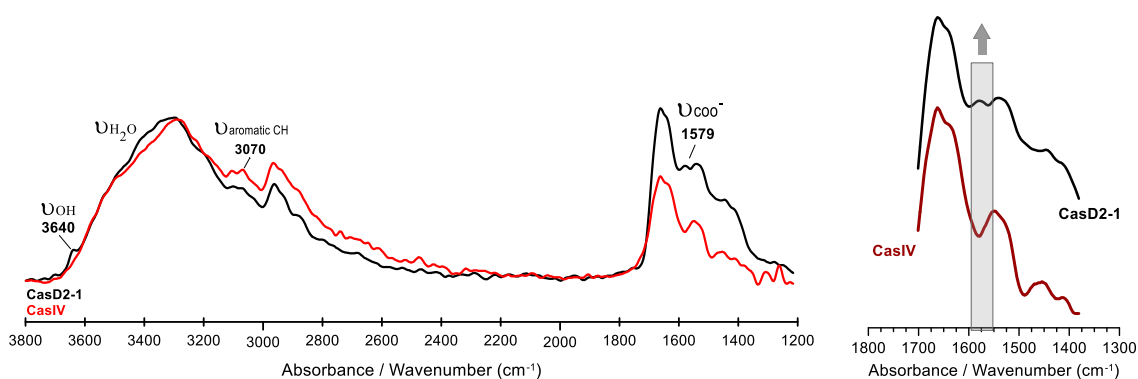


Figura 6.20. Espectres SR RE-AFMIR comparats entre la referència CasD2-1 i l'espectre de la caseïna comercial CasIV. En la regió de vibració asimètrica dels carboxilats, observem una banda de poca intensitat en el caseïnat de calci CasD2-1 a 1579 cm^{-1} . En la comparació dels espectres observem també en el caseïnat de calci la banda νOH de l'hidroxid de calci desplaçada cap a números d'ona més baixos (de 3645 a 3640 cm^{-1}) que, com hem apuntat, pot ser una evidència de la interacció del grup OH amb el polímer de caseïna.

En comparar els espectres obtinguts per SR-RE-AFMIR del caseïnat de calci amb els de la caseïna, veiem que en els espectres del caseïnat CasD2-1 es forma una banda de poca intensitat a 1579 cm^{-1} , en la regió on es localitzen les vibracions de tensió asimètrica dels carboxilats (**Figura 6.20**).

Aquesta banda apareix a números d'ona més elevats que els carboxilats de calci identificats en altres estudis amb caseïnes, a 1560 cm^{-1} [44] o a 1558 cm^{-1} [45], que s'han relacionat amb coordinacions bidentades o de pont. En les nostres preparacions, el valor obtingut pot assenyalar cap a una coordinació monodentada de pseudopont (**Figura 6.21**) que es veu afavorida quan en el medi hi ha una major presència d'aigua, segons conclouen els estudis de Tudev i Lim en proteïnes¹¹² [53]. Els caseïnats de calci que hem preparat s'han format en medi aquós i el mateix ACC aporta aigües d'hidratació.

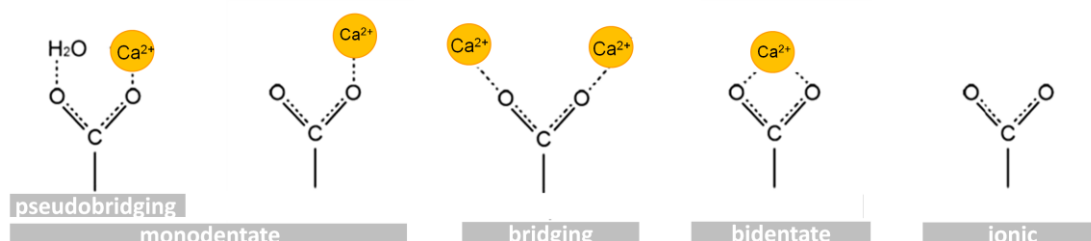


Figura 6.21. Esquema de les diferents coordinacions possibles dels carboxilats amb el catió Ca^{2+} , adaptat de la referència [55].

Cal estudiar amb més profunditat la formació de glutamats i aspartats. Aquesta primera prova realitzada amb la tècnica SR RE-AFMIR ens permet avaluar la seva viabilitat per ser aplicada a la nostra tipologia de mostres i, alhora, constatar que pot aportar informació en un futur estudi, més extens, per caracteritzar les diverses interaccions dels carboxilats de la caseïna amb el catió Ca^{2+} .

Durant els processos de carbonatació en presència de polímers, en general, s'ha descrit [56, 57] que les interaccions dels grups carboxílics amb el catió calci Ca^{2+} es produeixen durant la fase del carbonat de calci anomenada líquid iònic o líquid dens, que conté clústers de prenucleació amb ions Ca^{2+} i CO_3^{2-} solvatats amb molècules d'aigua que acaben formant ACC. En el cas de la caseïna fem la hipòtesi d'un comportament similar (**Figura 6.22**). Els cations calci Ca^{2+} aïllats d'aquest medi per la formació de carboxilats, o també de fosfats, ja no s'enllaçaran amb els grups carbonat, la qual cosa inhibeix la precipitació de la fase sòlida de carbonat de calci [58, 59].

¹¹² L'aigua, que forma fàcilment ponts d'hidrogen amb l'àtom d'oxigen del carboxilat $-\text{COO}^-$ que no s'ha enllaçat, estabilitza la forma monodentada anomenada pseudopont [54]. En canvi, les estructures orgàniques amb enllaços C-H poc polaritzats, acaben afavorint la forma bidentada. El mode de coordinació també depèn del catió metàl·lic. Els carboxilats de magnesi acostumen a presentar una coordinació monodentada i estan més hidratats que els respectius carboxilats de calci. Els resultats de Tudev i Lim conclouen que, dels cassos que varen estudiar, el 96% dels carboxilats de Mg i el 71% dels carboxilats de Ca presentaven coordinació monodentada [53].

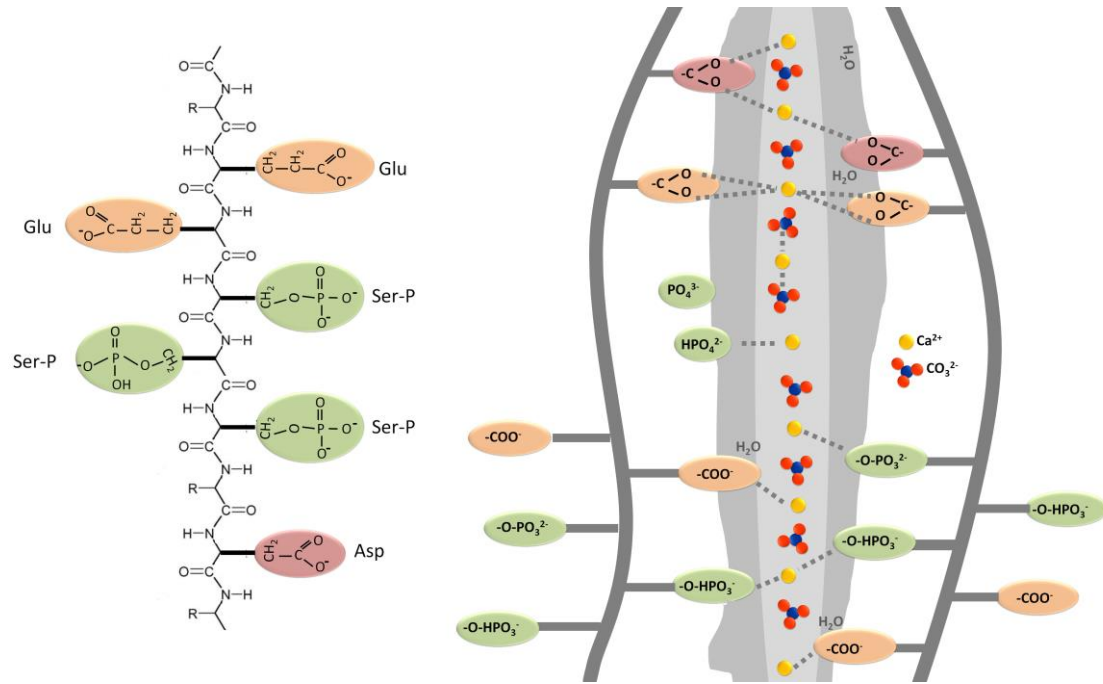


Figura 6.22. Proposta d'esquema resum de les interaccions entre les fosfoaminoàcids i els carboxilats de la caseïna amb el catió calci Ca^{2+} en la fase inicial de líquid dens. Es mostren els diferents tipus de coordinacions dels carboxilats, la presència d'èster de fosfat monoaniònic i dianiònic i de fosfats lliures.

En resum. Podem afegir ara un nou aspecte als dos que ja teníem acotats sobre com la presència de caseïna condiciona el procés de carbonatació. Ja havíem assenyalat que el polímer de caseïna dificulta la dissolució dels hidròxids i que crea una barrera superficial hidròfuga que no facilita la dissolució del CO_2 . El tercer aspecte a considerar ara i que hem analitzat en tot l'apartat 6.3.4, en conclusió, és que hi ha competència per enllaçar-se amb el catió Ca^{2+} entre els grups fosfat i carboxilat de la caseïna per una banda i els anions carbonat, per l'altra, de manera que dificulta la formació d'ACC i la consegüent evolució cap a fases cristal·lines.

6.3.5 Polimorfs de CaCO_3 formats en l'evolució de la carbonatació

Les interaccions del polímer de caseïna amb el Ca^{2+} alhora que poden explicar perquè es prolonga el temps de vida del carbonat de calci amorf, ACC, també impliquen altres conseqüències en el tipus de fases de carbonat de calci que es formen i en la seva morfologia.

Morfologia allargada de les partícules d'ACC. La interacció amb la caseïna promou que la forma de les partícules de carbonat de calci s'allargui més en una direcció, tal com podem veure en les imatges de microscòpia electrònica de la **figura 6.23**, fet en consonància amb els resultats d'altres estudis experimentals citats a la introducció [14].

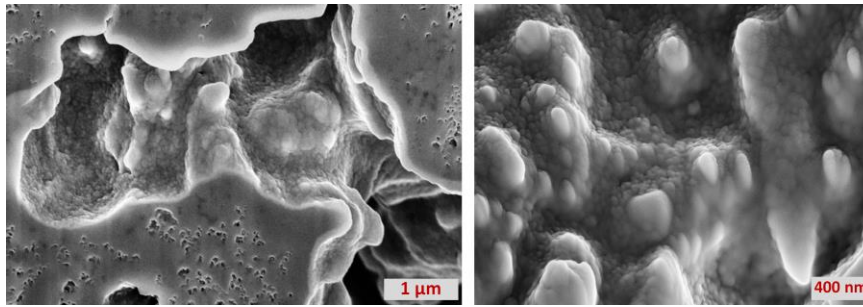


Figura 6.23a. Imatges de microscòpia SEM de les partícules de carbonat de calci a l'interior del caseïnat CasCaMg

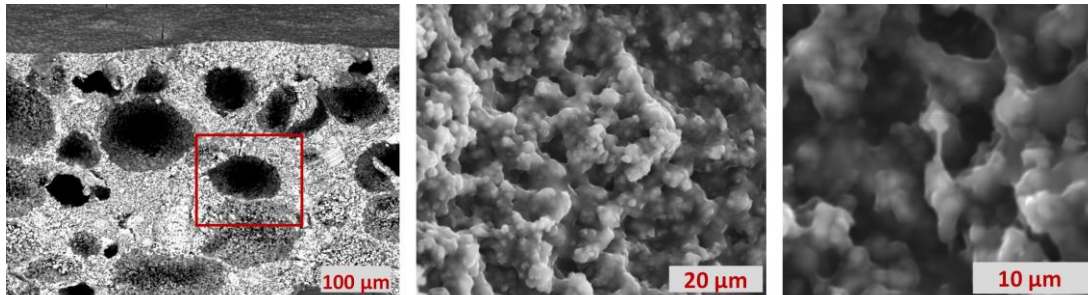


Figura 6.23b. Imatges de microscòpia SEM de les partícules de carbonat de calci formades a l'interior d'una bombolla de la preparació CasD1-1.

Aquesta morfologia allargada, que denota que el creixement de la partícula s'afavoreix en la direcció d'un eix principalment, s'explica a partir de l'orientació que adopten les cadenes de caseïna respecte al cristall en formació de carbonat de calci. Si els grups àcid, també els grups fosfat, arribessin a cobrir totes les cares d'un petit nucli de creixement, llavors el cristall ja no es formaria i es produiria una inhibició completa del carbonat de calci. Si els grups àcid o fosfat interactuen en una cara específica, llavors el cristall creix en una direcció privilegiada i la forma final és diferent de la obtinguda lliurement.

Formació de vaterita. A la superfície de les gotes de caseïnat s'hi observa la formació de partícules esfèriques birefringents que relacionem amb la vaterita (Figura 6.24). En els caseïnats CasCa i CasCaMg identifiquem vaterita també preferentment a la superfície. A la Figura 6.25, a través de la seqüència de difractograms μ SR-XRD es pot veure el procés de formació de la vaterita a la part superior d'una secció transversal del caseïnat CasCaMg. Independentment del tipus de calç, calcítica o dolomítica, identifiquem aquest polimorf de CaCO_3 en els caseïnats. En els espectres d'infraroig de les superfícies dels caseïnats CasCa i CasCaMg s'observa que la vibració ν_4 dels carbonats es desdobla amb una nova banda a 745 cm^{-1} característica de la vaterita, en tots dos tipus de preparacions CasCa i CasCaMg (Figura 6.26).

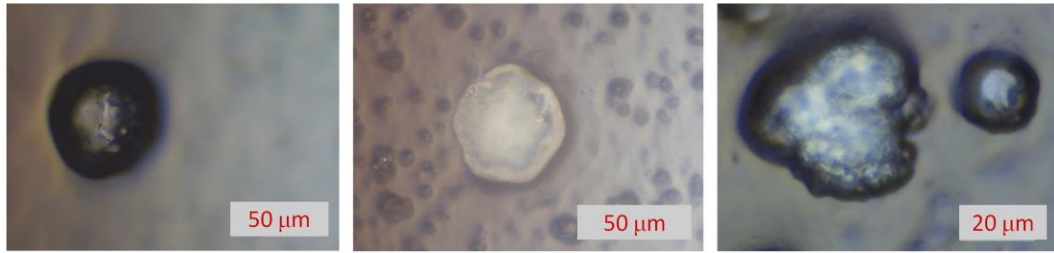


Figura 6.24. Imatges de microscòpia òptica (per transmissió i reflexió en camp clar) de les partícules formades a la superfície d'una gota de caseïnat de calci CasD 1-1 durant el procés d'assecat.

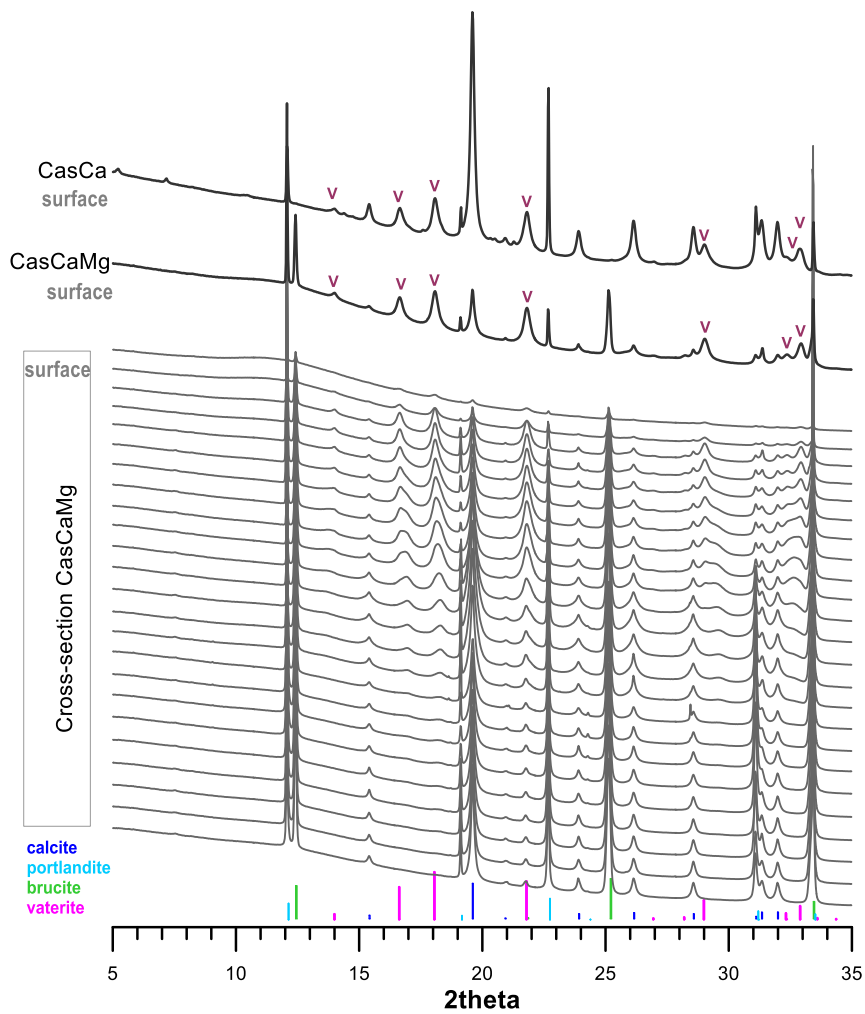


Figura 6.25. Seqüència de difractograms μ SR-XRD ($\lambda=1,0333\text{\AA}$) d'una secció transversal de 26 μm de gruix d'una mostra del caseïnat CasCaMg on s'observa com es forma vaterita cap a la superfície. A dalt, es comparen els difractograms obtinguts a les superfícies dels caseïnats CasCaMg i CasCa.

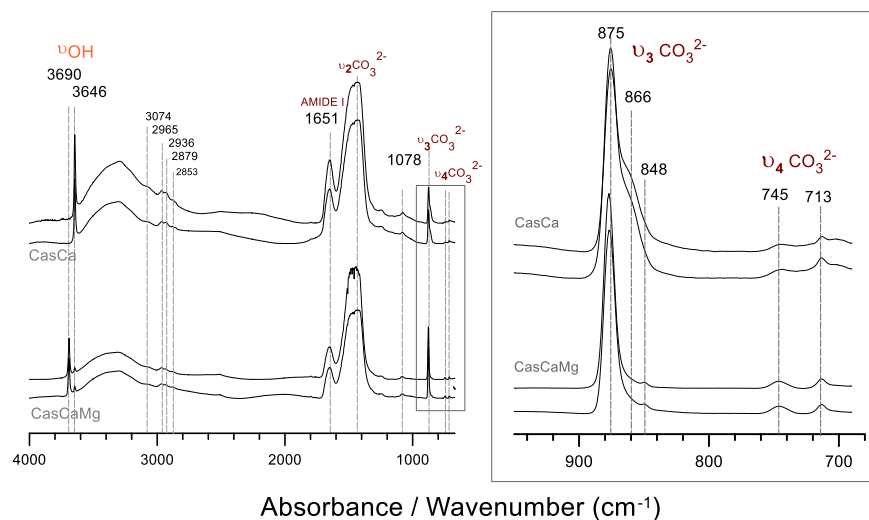


Figura 6.26. Espectres μ FTIR de les superfícies dels caseïnats CasCa i CasCaMg on s'observa la formació de la banda a 745 cm^{-1} característica de la fase de CaCO_3 vaterita. Les bandes a 713 , 848 i 875 cm^{-1} són característiques de la calcita. La banda a 866 cm^{-1} ens indica la presència d'ACC.

En capítols anteriors, quan hem revisat les condicions de formació de la vaterita, hem vist que aquesta es veu afavorida en intervals de pH per sota de 10. Hem comprovat que la presència de caseïna fa disminuir el valor del pH de les dissolucions de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i que en les preparacions de caseïnats, allà on el pH és més baix és a la superfície, a causa d'una major presència de CO_2 .

Una possible hipòtesi és que la formació de vaterita es vegi afavorida en aquelles zones o punts del polímer de caseïna que continguin agrupaments H-CO_3^- perquè en l'interval de pH al qual la formació de vaterita és possible, el CO_2 dissolt es presenta majoritàriament en la forma d'hidrogencarbonat HCO_3^- . A la caseïna, aquestes zones o punts es poden localitzar en aminoàcids amb càrrega positiva que no han perdut el protó en interactuar amb els hidròxids, com ara l'arginina. A través de la formació de ponts d'hidrogen, el protó pot interactuar amb els grups carbonat CO_3^{2-} , i crear així punts on s'inicia la formació d'ACC, com s'ha identificat en altres proteïnes, i evolucionar cap a la fase de vaterita. Encara que aquesta no és l'única causa de la presència de vaterita, que es pot anar formant a mesura que avança la carbonatació i l'ACC format en altres zones, tant a la superfície com a l'interior dels caseïnats, recristal·litza.

Formació de calcita. En els diferents resultats de preparacions de caseïnats presentats fins ara, també en les figures 6.25 i 6.26, hi podem veure la presència de calcita. Aquesta fase cristal·lina es forma conjuntament amb els altres polimorfes de CaCO_3 (ACC i/o vaterita) ja des de l'inici de la carbonatació.

Si tenim en compte que la seqüència habitual de carbonatació és $\text{ACC} \rightarrow \text{vaterita} \rightarrow \text{calcita}$, la coexistència dels tres polimorfes ens assenyalen que es poden donar diversos processos de carbonatació en paral·lel influïts, probablement, per l'estructura primària de les cadenes de caseïna. En funció de la naturalesa de l'aminoàcid que interactua amb els ions en dissolució, es

creen unes determinades condicions en l'entorn del procés de carbonatació, que el fa avançar de forma també diferent. Els aminoàcids amb càrrega negativa inhibeixen la carbonatació i allarguen el temps de vida de l'ACC. Els aminoàcids amb càrrega positiva poden estabilitzar la formació de vaterita. Els aminoàcids apolars no condicionen el tipus de polimorf de CaCO_3 obtingut [17] i, per tant, la carbonatació evoluciona lliurement cap a la formació del polimorf més estable, la calcita.

La calcita també es va formant a mesura que avança el procés de carbonatació. En el moment de cristal·litzar la vaterita a partir de l'ACC, la pèrdua d'aigua que això comporta ($\text{CaCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$) pot afavorir la dissolució de l'ACC de l'entorn, com hem vist en la [figura 4.15 del Capítol 4](#) en els processos de dissolució (re)precipitació. Llavors, els nivells de sobresaturació més baixos condicionen la precipitació d'un polimorf més insoluble, la calcita en aquest cas. Per aquest motiu, a la [figura 6.25](#), en la seqüència de difractogrames $\mu\text{SR-XRD}$, observem un eixamplament dels pics de la calcita paral·lelament a l'aparició dels pics de la vaterita en formació.

Al final d'aquest apartat 6.3.5 veiem, doncs, que les interaccions dels diferents aminoàcids de la caseïna, tant amb el catió calci Ca^{2+} com també, probablement, amb l'anió carbonat CO_3^{2-} , promouen la formació de la fase cristal·lina de vaterita, conjuntament amb la fase de calcita i també d'ACC, que forma partícules de morfologia allargada.

En resum. La presència de caseïna condiona la carbonatació, fins allà on hem determinat, en quatre aspectes diferents:

- 1 Dificulta la dissolució de les partícules dels hidròxids.
- 2 Retarda la difusió del CO_2 des de la superfície a l'interior del morter.
- 3 Estabilitza la formació d'ACC.
- 4 Promou la formació de vaterita.

6.3.6 Estructura i descripció de la morfologia del caseïnat a escala microscòpica

La influència de la caseïna en la carbonatació també té conseqüències en la microestructura i la micromorfologia del caseïnat que es forma. Ja hem vist imatges de microscòpia de caseïnats on s'observa una distribució diferenciada dels materials des de la superfície cap a l'interior ([Figura 6.12](#)). En les seccions transversals dels caseïnats s'hi poden distingir també tres zones o nivells (n1, n2 i n3) com hem vist a les gotes ([Figures 6.27 i 6.28](#)). A la superfície (n3) s'hi acumulen plans de caseïna. Just sota la superfície (n2) s'hi observa una barreja de cadenes de caseïna amb partícules d'hidròxids i de carbonat de calci. A l'interior (n1) és majoritari el carbonat de calci amorf, ACC, com s'ha fet evident en els espectres d'infraroig de la [Figura 6.21](#).

A la **Figura 6.27** podem veure, en el nivell n2 d'una secció transversal de caseïnat, cadenes o estructures fibril·lars de longituds molt variables, possiblement relacionades amb les cadenes polimèriques i les fibril·les de la caseïna, que envolten nuclis de diferents formes i dimensions que atribuïm a partícules de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ i també a formacions de CaCO_3 . Les cadenes d'aparença orgànica es troben associades, de vegades, amb cadenes de partícules esfèriques que relacionem amb l'ACC (**Figura 6.27**, 2d).

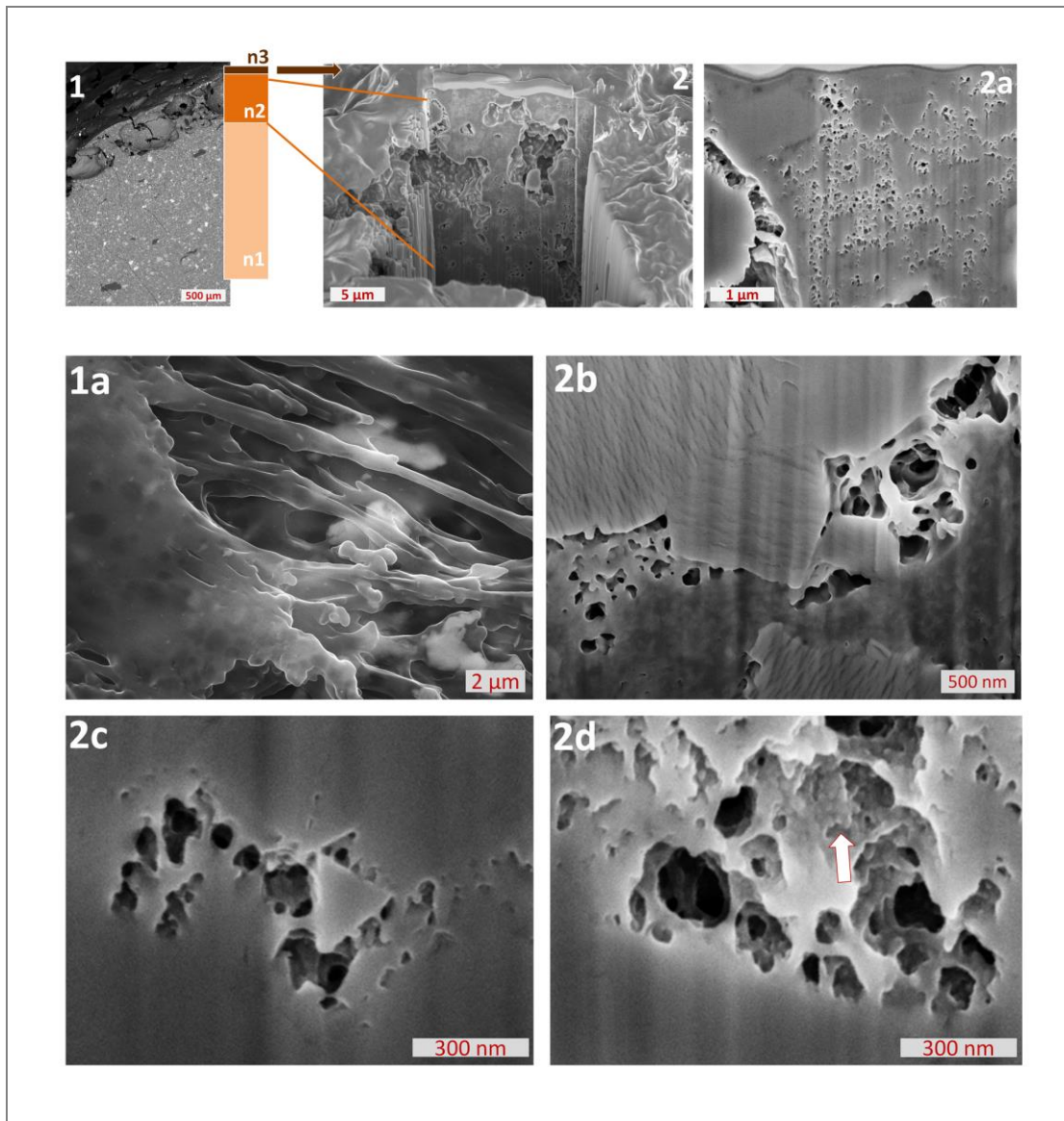


Figura 6.27. Imatges de microscòpia electrònica de seccions transversals de preparacions de caseïnats obtingudes i analitzades amb dos equips diferents. 1- Caseïnat CasCa analitzat amb FESEM. 2- Caseïnat CasCaMg un cop obtinguda la secció transversal mitjançant un equip FESEM-FIB (Focused Ion Beam).

Ordenaments en paral·lel de les cadenes de caseïna. En les imatges de microscòpia de les zones n2 de les gotes, s'hi observen ordenaments en paral·lel de les cadenes, d'aparença rígida i molt rectilínies, que inclouen entre elles alguns nuclis cristal·lins, amb birefringència (**Figura 6.28**). La

formació d'aquests ordenaments pot tenir l'origen en la reubicació de les regions hidròfiles i hidròfugues de la caseïna que ja hem descrit i que condueix a la k-caseïna a situar-se a les interfícies aigua-aire.

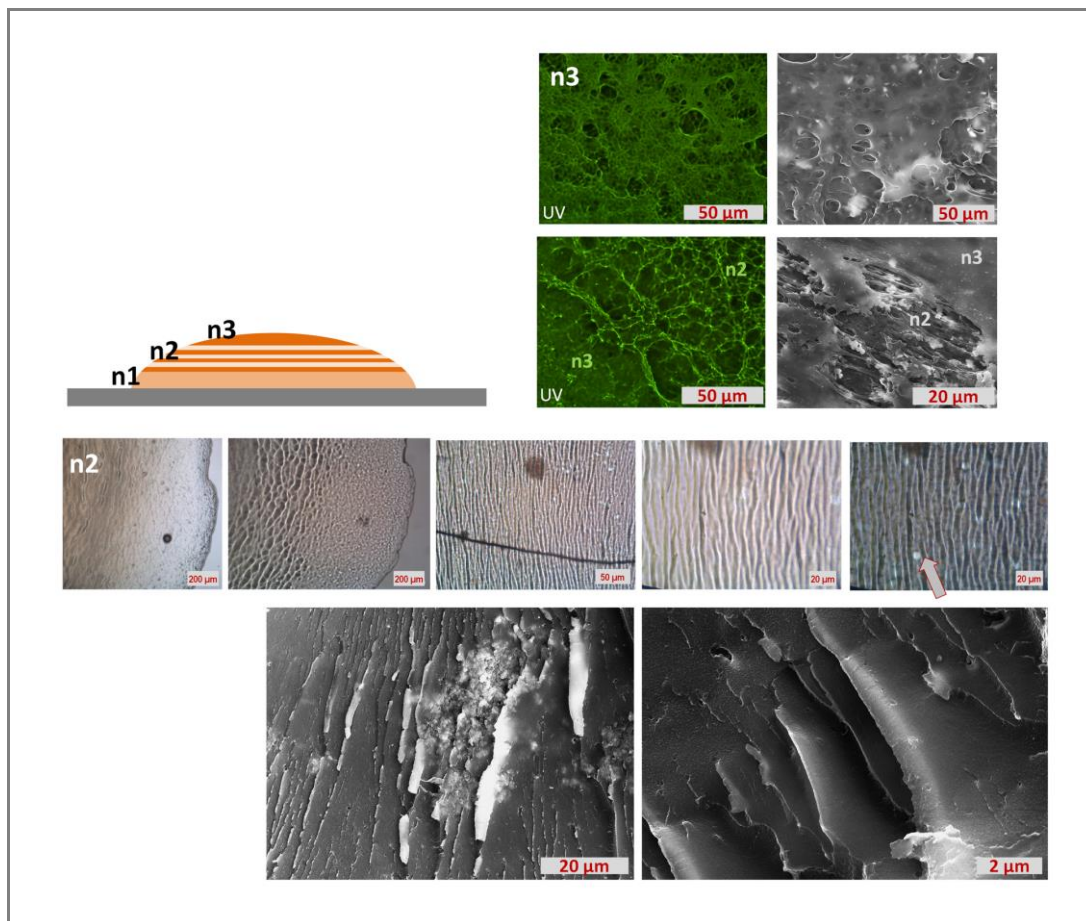


Figura 6.28. Imatges de microscòpia òptica (amb llum UV, llum polaritzada i camp clar) i de microscòpia electrònica FESEM d'una gota de caseïnat de calci CasD 1-1.

Les interaccions químiques que impulsen aquesta reorganització han de ser semblants a les que es produeixen en la generació de micel·les, on les interaccions intermoleculares entre les regions hidrofòbiques de les caseïnes α i β hi desenvolupen un paper important que condiciona l'estructura. Si ens basem en el model de Horne que hem esquematitzat a la Figura 6.2, podem comparar les zones de les micel·les rígides, que són el resultat de les interaccions de les regions hidrofòbiques, amb els ordenaments en paral·lel observats en les nostres preparacions. En el moviment de reorganització de les nostres preparacions, les regions hidròfiles de les caseïnes α i β , més flexibles i polars, poden orientar-se cap a la dissolució aquosa atretes per la presència dels ions Ca^{2+} , Mg^{2+} , CO_3^{2-} , HCO_3^- i OH^- , i ubicar-se de tal manera que facilitin les diferents interaccions ja descrites, entre d'altres, l'enllaç amb el calci a través de fosfats i carboxilats, i tot això mentre es formen cadenes d'ACC. Aquesta reorganització i disposició s'il·lustra en l'esquema de la Figura 6.29, on es proposa que a la superfície s'hi acumulen plans del polímer de

forma similar al que es pot veure en les imatges SEM d'una preparació de caseïnat de calci (Figura 6.30).

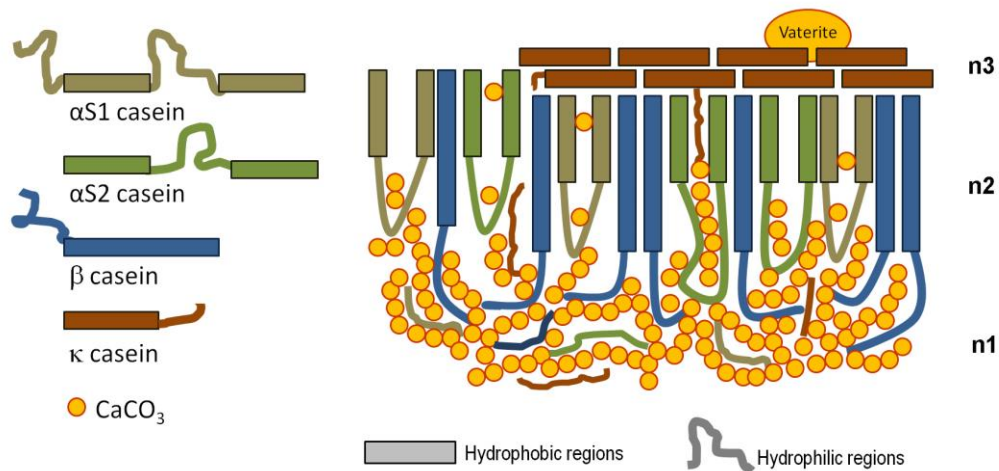


Figura 6.29. Esquema proposat per a la possible reorganització de les diferents cadenes de caseïna durant el procés de carbonatació, donant lloc a una superfície resistent a l'aigua. El punt de partida d'aquest esquema és el model de micel·la proposat per Horne [25] reproduït a la Figura 6.2. El mecanisme que promou aquesta reorganització ha de ser semblant al que promou la formació de micel·les, basat en les interaccions entre les regions hidrofòbiques de les diferents caseïnes. En aquesta reorganització es creen tres zones (n1, n2 i n3), com hem vist en les gotes i les seccions transversals. La zona n3 conté plans de κ-caseïna; la zona n2 conté cadenes de α-caseïna i β-caseïna amb ordenaments en paral·lel; i a la zona n1 és majoritària la formació de cadenes d'ACC, probablement resseguint les regions polars de les cadenes de caseïna.

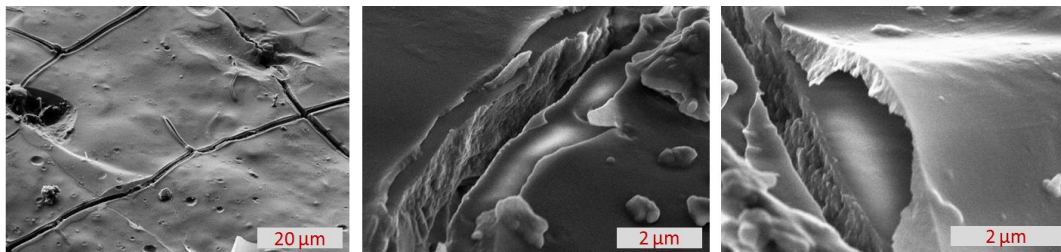


Figura 6.30. Imatges SEM-SE (d'electrons secundaris) d'un detall de la superfície d'una preparació de caseïnat de calci elaborada amb una caseïna obtinguda a partir del formatge i calç calcítica (vegeu Capítol 7). S'hi observa la presència de capes o plans del polímer de caseïna en coherència amb l'esquema proposat a la Figura 6.29.

Estructura reticulada. Les diferents cadenes de caseïna de diversos ordres de magnitud, en interaccionar amb els ions i partícules, acaben creant una estructura reticulada, com veiem en les imatges de microscòpia SEM (Figura 6.27, 2b). Aquesta reticulació pot ser la causa de certs comportaments a escala macroscòpica del caseïnat de calci: l'augment de la viscositat en fer-ne la preparació i la insolubilitat un cop sec.

Augment de la viscositat. En el moment de preparar la dispersió aquosa de la caseïna barrejada amb l'hidròxid de calci $\text{Ca}(\text{OH})_2$ es detecta un augment molt considerable de la viscositat, que pot explicar-se per una menor facilitat de desplaçament de les cadenes de caseïna, la qual cosa pot ser causada precisament per la reticulació d'aquestes. Una ràpida interacció de les cadenes de caseïna

amb el catió calci Ca^{2+} actuant de pont pot donar lloc a aquesta reticulació. Aquest augment de la viscositat dificulta l'eliminació de l'aire atrapat a l'interior, que forma bombolles, les quals finalment es converteixen en les prolífiques cavitats que observem en les seccions transversals dels caseïnats, just sota la superfície (Figura 6.23b i Figura 6.27).

Insolubilitat en aigua. L'estructura reticulada és probable que també sigui una de les causes de les diferències de solubilitat entre el caseïnat de calci i els caseïnats obtinguts amb ions monovalents, com el sodi o l'amoni. Mentre que el caseïnat de calci a pH 5,5 forma dispersions col·loïdals, els caseïnats de potassi, sodi o amoni són solubles [60]. Hem determinat en els caseïnats la presència d'enllaços monoaniònics entre els hidrogenfosfats de la serina i el calci, la qual cosa implica que el catió calci Ca^{2+} per compensar la doble càrrega, haurà d'enllaçar-se amb un altre grup amb càrrega negativa, i actuar de pont. En el cas que aquests "ponts" de calci es donin entre cadenes diferents de caseïna, es crea una disposició del polímer semblant a una estructura reticulada, com la que observem, que farà augmentar la mida i el pes molecular de les associacions de caseïna i calci i, per tant, resultaran més difícils de solubilitzar. Aquest comportament no és possible amb cations monovalents, que no actuaran de pont.

Així doncs, les interaccions tipus pont que es donen entre els fosfats i carboxilats de la caseïna amb el catió divalent calci Ca^{2+} ajuden a crear una estructura reticulada que explica la insolubilitat característica del caseïnat de calci així com l'augment de viscositat que es produeix en fer les preparacions. Aquesta estructura està formada per cadenes de diferents ordres de magnitud que presenten ordenacions diverses al voltant de fases inorgàniques, tot creant una morfologia del caseïnat heterogènia i estratificada a escala microscòpica.

En resum. En finalitzar l'estudi, constatem que la influència de la caseïna en el procés de carbonatació de la calç es concreta en els següents aspectes:

- 1 Dificulta la dissolució de les partícules col·loïdals dels hidròxids.
- 2 Retarda la difusió del CO_2 des de la superfície a l'interior del morter.
- 3 Estabilitza la formació d'ACC.
- 4 Promou la formació de vaterita.
5. Es forma una estructura reticulada insoluble.

6.3.7 Propietats del caseïnat de calci com adhesiu de traspàs de pintura mural

Un cop analitzades les preparacions de referència, poden interpretar les principals propietats que fan que el caseïnat de calci sigui un adhesiu adequat per a les intervencions de traspàs de pintura mural arrencada.

Capacitat adhesiva. El caseïnat de calci presenta una bona adhesivitat amb morters de calç o pintures al fresc per un doble motiu. Primer, per totes les possibles interaccions que el polímer de caseïna presenta amb els ions calci i carbonat que fins ara hem descrit i que garanteix afinitat per les superfícies de les partícules de carbonat de calci de les pintures o dels morters. Segon, perquè la portlandita $\text{Ca}(\text{OH})_2$ que conté el caseïnat pot carbonatar i formar cadenes d'ACC que entrelaçades amb les partícules de carbonat de calci del morter o de la pintura milloren la unió amb l'adhesiu. Com que la caseïna retarda el procés de carbonatació, aquesta segona interacció es dona de forma prolongada en el temps.

Viscositat. L'elevada viscositat que adquireix el caseïnat de calci no sempre és un avantatge a l'hora d'emprar-lo com adhesiu perquè es fa difícil d'estendre. No obstant això, la viscositat es pot reduir per dilució o bé matisar amb additius. Com veurem en un pròxim capítol, el restaurador italià Secco Suardo va proposar afegir llet i cola animal a la caseïna en la seva recepta pels adhesius de traspàs de pintura mural arrencada. Segons escriu Gino Piva¹¹³ [61], això va ser una brillant idea perquè així la mescla es fa més fluida i tarda més a assecar-se, sense perdre ni tenacitat ni insolubilitat un cop seca.

Resistència a l'aigua. Hem vist que quan el polímer de caseïna interactua amb el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ es produeix una reorganització de les regions hidròfiles i hidròfuges de tal manera que la superfície del caseïnat esdevé hidròfuga. També hem vist que es formen enllaços entre la caseïna i el calci, on aquest actua de pont, fet que causa que l'estructura global reticulada del caseïnat sigui insoluble. Ara bé, el caseïnat de calci presenta certa sensibilitat a la humitat perquè conté ACC, que pot experimentar reaccions de deshidratació, i també hidròxids susceptibles de carbonatar en presència d'aigua. Tot i aquesta sensibilitat a la humitat, la resistència superficial a l'aigua que presenta el converteix en un adhesiu especialment adequat per les intervencions de traspàs de pintura mural perquè, un cop aplicat i sec ha de resistir rentats de la pintura amb esponges humides.

L'estat de conservació de pintures amb capes d'intervenció que contenen caseïnat de calci és molt millor que el de pintures que han estat intervingudes, per exemple, amb caseïnats d'amoni, molt més higroscòpic. Aquest és el cas del conjunt de pintura mural de la catedral de Viborg (Dinamarca) [62]. El secretisme amb què operaven els restauradors italians de la família Steffanoni, a principis de segle XX, va provocar que els seus deixebles no coneguessin exactament la fórmula de l'adhesiu de traspàs i, en comptes de barrejar la caseïna amb calç, la varen barrejar amb amoníac. El resultat és que aquest error en la recepta de fabricació ha provocat que les pintures daneses es trobin en un mal estat de conservació, molt afectades per la humitat¹¹⁴.

¹¹³ "Il latte e la colle forte servono a moderate la tendenza del miscuglio a far presa troppo rapidamente ed anche contribuiscono a renderlo scorrevole" [Piva, 1984, p.101] [61].

¹¹⁴ "Skovgaard asked the famous Italian Steffanoni family from Bergamo to do a strappo on the damaged part of the painting. The Steffanoni family were secretive about their working methods. Consequently, Steffanoni and his assistant locked the door when they were working inside Viborg cathedral. However, the Church Verger Christian B. Møller sneaked around, trying to find out about the working process. He took notes, which he passed on to Skovgaard. Skovgaard gave the notes in turn to his assistant Elof Rise-by. The problem was that the Church Verger had only seen when the Italians made the facing and not the backing of the strappo. Hence, he

En el capítol següent abordarem com esbrinar la formulació utilitzada per Steffanoni i com la seva reactivitat química influeix en l'estat de conservació de les pintures murals arrencades i traspassades conservades al Museu Nacional d'Art de Catalunya.

6.4 CONCLUSIONS

La caseïna clarament condiciona el procés de carbonatació de les dissolucions aquoses d'hidròxid de calci $\text{Ca}(\text{OH})_2$ que l'inhibeix i el fa més lent. Per poder determinar com es produeix aquesta influència a partir de preparacions de laboratori, hem necessitat aplicar tècniques complementàries amb diferents nivells de resolució espacial, usant llum sincrotró.

Els diferents aminoàcids de la caseïna amb càrregues negatives i positives poden interaccionar amb els diferents ions presents en una dissolució aquosa d'hidròxid de calci, la qual cosa assenyala la participació de la cadena sencera en la formació del caseïnat.

- Els grups hidroxil OH^- reaccionen amb aminoàcids positius com la lisina i la histidina, que perden el protó i també amb la tirosina que s'ionitza, Tyr-O^- .
- Els cations calci Ca^{2+} interaccionen amb els grups amb càrrega negativa de la caseïna: fosfats monoaniònics R-O-HPO_3^- , fosfats dianiònics R-O-PO_3^{2-} i carboxilats COO^- . En el cas dels fosfats, el calci s'enllaça a les fosfoserines formant fosfats orgànics, que es poden hidrolitzar i donar lloc a fosfats lliures de naturalesa amorfa que experimenten transformacions de fase cap a estructures més ordenades. L'enllaç del calci amb els carboxilats és més difícil de visualitzar, però gràcies a l'espectroscòpia SR RE-AFMIR hem obtingut un primer indicatiu de que es formen aspartats/glutamats, probablement amb una coordinació monodentada, preferentment.
- Els anions carbonat CO_3^{2-} , formats a partir de la dissolució del CO_2 atmosfèric, també poden arribar a interactuar amb l'arginina, que en una dissolució d'hidròxid de calci pot mantenir la càrrega positiva.

Aquestes interaccions que es donen amb els aminoàcids polars condicionen una reorganització de les regions de les cadenes amfifíliques de caseïna, seguint mecanismes similars als que promouen la formació de micel·les, però orientant cap a les interfícies aigua-aire les parts més hidròfuges. Aquesta reorganització acaba creant una estructura estratificada en les preparacions de referència de caseïnat de calci:

missed one important fact: that the facing and the backing have to be made with different kinds of adhesives. A transfer is made in a system that has to consider solubility, where the surface adhesive has to be water-soluble but the backing adhesive has to be water insoluble. The adhesive that was used by Steffanoni for the facing was animal glue and for the backing casein glue dissolved in slaked lime. However, Risebye was not aware of this and experimented with different kinds of casein glues. The problem was that casein can make both water-soluble and water insoluble adhesive. Risebye chose the wrong casein. He used a mixture of casein dissolved in ammonia and linseed oil for the backing (which is water-soluble). This choice caused problems when he removed the facing of the strappo with water and the water sensitive backing would also have been affected (see figures below). Furthermore, if the climate where the transfers were stored was inappropriate (for example with too large changes in RH) the problems would accelerate, provoking cracking, bulking, attacks by microorganisms and finally loss of the paint layer" [Brajer, 2007, p.43] [62].

- A la superfície, s'hi acumula el polímer de caseïna formant una pel·lícula amorfa i s'hi orienten preferentment grups aromàtics, apolars, cosa que li confereix una naturalesa hidròfuga.
- Just sota la superfície i cap a l'interior, s'observa una estructura reticulada produïda per les interaccions de cadenes de caseïna de diferent grandària amb ions i partícules.
- A l'interior és majoritària la presència de carbonat de calci amorf, ACC.

La superfície hidròfuga creada per la reorganització de les cadenes de caseïna, que no facilita la difusió del CO₂, sumada al conjunt de les interaccions que es produeixen entre la caseïna i els ions de la dissolució aquosa condicionen el procés de carbonatació. Així és que en els caseïnats hi ha presents compostos de les fases inicials de la carbonatació -hidròxids, ACC i vaterita-conjuntament amb la calcita, entre altres motius, perquè:

- Els aminoàcids polars interactuen amb les partícules dels hidròxids i retarden la seva dissolució i carbonatació.
- Els grups fosfats i carboxilats competeixen amb els ions carbonat per enllaçar-se amb el calci, fet que retarda la formació d'ACC.
- Els aminoàcids apolars que no condicionen el tipus de polimorf de CaCO₃, creen un entorn favorable per a la formació del polimorf més estable, la calcita.
- La caseïna fa disminuir el pH de la dissolució aquosa d'hidròxid de calci, la qual cosa, entre altres causes, promou la formació de vaterita.

La influència que té la caseïna sobre el procés de carbonatació és similar tant si la calç és calcítica com dolomítica. La diferència més important és la presència de brucita Mg(OH)₂ en la calç dolomítica i el seu potencial per reaccionar amb el CO₂ i altres substàncies de l'entorn.

La caracterització que hem fet de les preparacions de laboratori ens permet interpretar les propietats que fan del caseïnat de calci un adhesiu adequat per les intervencions de traspàs de pintura mural.

És un adhesiu resistent a l'aigua amb una superfície hidròfuga, per la insolubilitat promoguda per l'estructura reticulada que es forma a través del catió Ca²⁺ quan actua de pont entre cadenes de caseïna diferents, a través d'enllaços fosfats i carboxilats, i per la concentració de grups apolars, com els aromàtics, a la superfície.

Presenta una molt bona capacitat adhesiva sobre superfícies de morters o pintura al fresc per la interacció que es produeix, en part amb la caseïna, però sobretot amb el carbonat de calci que es va formant amb el pas de temps, com a conseqüència del fet que la caseïna retarda el procés de carbonatació.

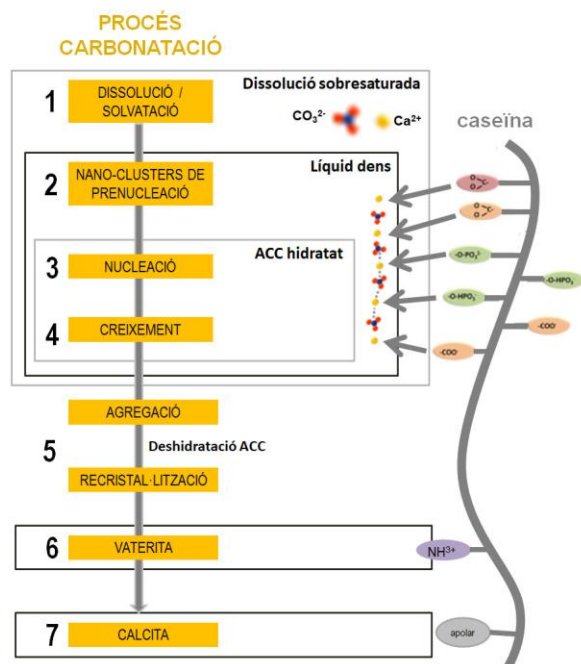


Figura 6.31. Proposta d'esquema resum de quin és la influència de la caseïna en el procés de carbonatació. Els aminoàcids amb càrrega negativa interaccionen amb els cations calci Ca^{2+} durant la fase de líquid dens, inhibint la formació d'ACC. També es poden produir interaccions amb aminoàcids amb càrrega positiva i al voltant dels aminoàcids apolars la carbonatació pot evolucionar cap a la formació de calcita.

6.5 BIBLIOGRAFIA

- [1] F. Casadio, I. Giangualano, F. Piqué, F. Organic materials in wall paintings: the historical and analytical literature. *Studies in Conservation*, 49, 1 (2004) 63-80. ISSN 0039-3630. DOI 10.1179/sic.2004.49.supplement-1.63.
- [2] Vitruvius Pollio, *Vitruvius: Ten Books on Architecture*, trans. I.D. Rowland, Cambridge University Press, Cambridge and New York (1999).
- [3] Palomino, Velasco, *The Pictorial Museum and Optical Scale/El Museo Pictórico y Escala Óptica a Artists' Techniques in Golden Age Spain: Six Treatises in Translation*, ed. and trans. Z. Veliz, Cambridge University Press, Cambridge and New York (1986) 141-189
- [4] Theophilus Presbyter, *The Various Arts/De Diversis Artibus*, ed. and trans. C.R. Dodwell, Nelson, London and New York (1961).
- [5] Segarrés, M. *De diversis artibus* de Teòfil. Edició, traducció al català i comentaris. Tesis doctoral dirigida pel Dr. Pere Quetglas Nicolau. Universitat de Barcelona, Facultat de Filologia, Departament de Filologia Llatina, 2015.
- [6] U.S. Forest Service, R.N. Casein Glues: Their Manufacture, Preparation, and Application. A: U. S. Department of Agriculture Forest Service Forest Products Laboratory Madison, Wis. 1967, núm. March, p. 1-17.
- [7] S.G. Fernández-Villa. *Los Plásticos en el Arte y el Diseño hasta 1945: Historia, Tecnología, Conservación e Identificación* (2010) [en línia] ISBN 9788469382547. Disponible a: <http://eprints.sim.ucm.es/11670/1/T32046.pdf>.
- [8] Bonnaillie, L.M. i Tomasula, P.M. Application of humidity-controlled dynamic mechanical analysis (DMA-RH) to moisture-sensitive edible casein films for use in food packaging. *Polymers*. MDPI AG, 7, 1 (2015) 91-114. ISSN 20734360. DOI 10.3390/polym7010091.

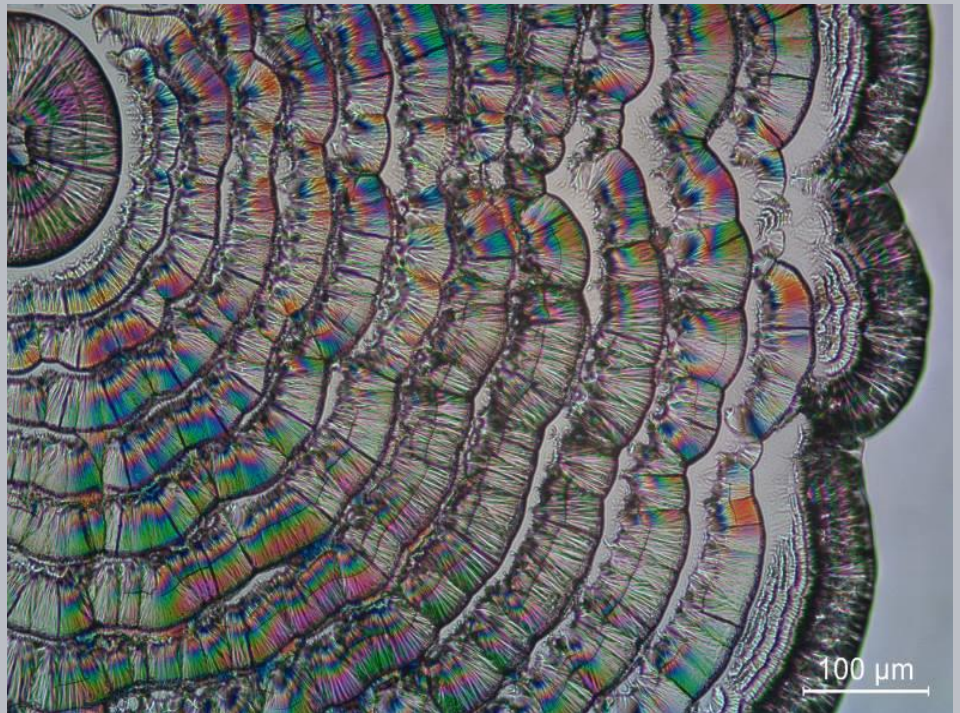
- [9] Alina Shapira, Yehuda G. Assaraf, Yoav D. Livney, Beta-casein nanovehicles for oral delivery of chemotherapeutic drugs, *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, Volume 6, Issue 1, 2010, Pages 119-126, ISSN 1549-9634, <https://doi.org/10.1016/j.nano.2009.06.006>.
- [10] L. Ventolà, M. Vendrell M, P. Giraldez, L. Merino. Traditional organic additives improve lime mortars: New old materials for restoration and building natural stone fabrics. *Construction and Building Materials*. 25, 8 (2011) 3313-3318. ISSN 09500618. DOI 10.1016/j.conbuildmat.2011.03.020.
- [11] Y. Liu, Y. Cui, H. Mao, R. Guo, Calcium carbonate crystallization in the presence of casein, *Cryst. Growth Des.* 12 (2012) 4720–4726. <https://doi.org/10.1021/cg3005213>.
- [12] A.E. Voinescu, D. Touraud, A. Lecker, A. Pfitzner, L. Kienle, W. Kunz, Initiation of vaterite-aragonite CaCO₃ particles from silicate-casein sols, *J. Phys. Chem. C.* (2008). <https://doi.org/10.1021/jp804903e>.
- [13] A. Zhang, H. Xie, N. Liu, B.L. Chen, H. Ping, Z.Y. Fu, B.L. Su, Crystallization of calcium carbonate under the influences of casein and magnesium ions, *RSC Adv.* 6 (2016) 110362–110366. <https://doi.org/10.1039/c6ra23556e>.
- [14] Y. Kim, J.D. Carloni, B. Demarchi, D. Sparks, D.G. Reid, M.E. Kunitake, C.C. Tang, M.J. Duer, C.L. Freeman, B. Pokroy, K. Penkman, J.H. Harding, L.A. Estroff, S.P. Baker, F.C. Meldrum, Tuning hardness in calcite by incorporation of amino acids, *Nat. Mater.* 15 (2016) 903–910, <https://doi.org/10.1038/nmat4631>
- [15] F. Manoli, E. Dalas. Calcium carbonate crystallization in the presence of glutamic acid. *Journal of Crystal Growth* 222 (2001) 293–297
- [16] S. Bentov, S. Weil, L. Glazer, A. Sagi, A. Berman, Stabilization of amorphous calcium carbonate by phosphate rich organic matrix proteins and by single phosphoamino acids, *J. Struct. Biol.* 171 (2010) 207–215. <https://doi.org/10.1016/j.jsb.2010.04.007>.
- [17] L. Štajner, J. Kontrec, B. Njegić Džakula, N. Maltar-Strmečki, M. Plodinec, D.M. Lyons, D. Kralj, The effect of different amino acids on spontaneous precipitation of calcium carbonate polymorphs, *J. Cryst. Growth.* 486 (2018) 71–81. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2018.01.023>.
- [18] L. N. Hassani, F. Hindré, T. Beuvier, B. Calvignac, N. Lautram, A. Gibaud, F. Boury, Lysozyme encapsulation into nanostructured CaCO₃ microparticles using a supercritical CO₂ process and comparison with the normal route, *J. Mater. Chem. B*, 1 (2013) 4011–4019
- [19] R.S. Rani, M. Saharay, Molecular dynamics simulation of protein-mediated biomineralization of amorphous calcium carbonate, *RSC Adv.* 9 (2019) 1653–1663. <https://doi.org/10.1039/C8RA08459A>
- [20] A. Hernández-Hernández, A. B. Rodríguez-Navarro, J. Gómez-Morales, C. Jiménez-Lopez, Y. Nys, J. M. García-Ruiz, Influence of Model Globular Proteins with Different Isoelectric Points on the Precipitation of Calcium Carbonate, *Cryst. Growth Des.* 8, 5 (2008), 1495–1502 doi.org/10.1021/cg070512q
- [21] P. J. Smeets, K. R. Cho, R. G. Kempen, N. A. Sommerdijk, J. J. De Yoreo, Calcium carbonate nucleation driven by ion binding in a biomimetic matrix revealed by in situ electron microscopy, *Nat. Mater.* 14 (2015) 394–399
- [22] D.C. Thorn, H. Ecroyd, J.A. Carver, C. Holt, Casein structures in the context of unfolded proteins, *Int. Dairy J.* 46 (2015) 2-11. <https://doi.org/10.1016/j.idairyj.2014.07.008>.
- [23] D.S. Horne. Casein micelle structure: Models and muddles. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 11, 2-3, (2006) 148-153. ISSN 13590294. DOI 10.1016/j.cocis.2005.11.004.
- [24] P.H. Risso, D.M. Borraccetti, C. Araujo, M.E. Hidalgo, C.A. Gatti, Effect of temperature and pH on the aggregation and the surface hydrophobicity of bovine κ-casein, *Colloid Polym. Sci.* 286 (2008) 1369–1378. <https://doi.org/10.1007/s00396-008-1906-y>.
- [25] Horne, D.S. Casein structure, self-assembly and gelation. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 7, 5-6, (2002) 456-461. ISSN 13590294. DOI 10.1016/S1359-0294(02)00082-1.
- [26] R.W. Lencki. Evidence for fibril-like structure in bovine casein micelles. *Journal of Dairy Science*, 90, 1 (2007) 75-89. ISSN 15253198. DOI 10.3168/jds.S0022-0302(07)72610-3.

- [27] D.C. Thorn, H. Ecroyd, J.A. Carver. The two-faced nature of milk casein proteins: Amyloid fibril formation and chaperone-like activity. *Australian Journal of Dairy Technology*, 64, 1 (2009) 34-40. ISSN 00049433.
- [28] HM Jr Farrell, PH Cooke, ED Wickham, EG Piotrowski, PD Hoagland. Environmental influences on bovine kappa-casein: reduction and conversion to fibrillar (amyloid) structures. *J Protein Chem.* 22(3) (2003) 259-73. doi: 10.1023/a:1025020503769. PMID: 12962326.
- [29] D. West. Structure and function of the phosphorylated residues of casein. *Journal of Dairy Research*, 53(2) (1986) 333-352. doi:10.1017/S0022029900024948
- [30] J.P. Hindmarsh, P. Watkinson, Experimental evidence for previously unclassified calcium phosphate structures in the casein micelle. *J. Dairy Sci.* 100 (2017) 6938–6948
- [31] A. Pierre, G. Brulé, J. Fauquant. Étude de la mobilité du calcium dans le lait à l'aide du calcium45. *Lait*, 63 (1983) 473–489
- [32] Frédéric Gaucheron. The minerals of milk. *Reprod. Nutr. Dev.* 45 (2005) 473–483 473 DOI: 10.1051/rnd:2005030.
- [33] Le Graët, G. Brulé. Équilibres minéraux du lait : influence du pH et de la force ionique. *Lait*, 73 (1993) 51–60
- [34] TCA McGann, W Buchheim, RD Kearney, T Richardson. Composition and ultrastructure of calcium phosphate-citrate complexes in bovine milk systems. *Biochim Biophys Acta*, 760 (1983) 415–420
- [35] 35 [39] RLJ Lyster, S Mann, SB Parker, RJP Williams. Nature of micellar calcium phosphate in cow's milk as studied by high resolution electron microscopy. *Biochim Biophys Acta*, 801 (1984)315–317.
- [36] R. T. Bailey, C. Holt Fourier transform infrared spectroscopy and characterisation of biological calcium phosphates, *Dairy Sci. Technol.* 89 (2009) 301–316
- [37] C. Ho, D.F. Waugh. Interactions of Bovine Caseins with Divalent Cations. *Journal of the American Chemical Society*, 87, 4 (1965) 889-892. ISSN 15205126. DOI 10.1021/ja01082a033.
- [38] José M. Sanchez-Ruiz, Mario Martínez-Carrion. A Fourier-Transform Infrared Spectroscopic Study of Phosphoserine Residues in Hen Egg Phosvitin and Ovalbumin. *Biochemistry*. Vol 27, 9 (1988) 3338-3342
- [39] Fernanda Duarte, Alexandre Barrozo, Johan Åqvist, Nicholas H. Williams, Shina C. L. Kamerlin The Competing Mechanisms of Phosphate Monoester Dianion Hydrolysis. *Journal of the American Chemical Society*, 138, 33 (2016)10664-10673 DOI: 10.1021/jacs.6b06277
- [40] A. Ferraretto, C. Gravaghi, A. Fiorilli, G. Tettamanti, Casein-derived bioactive phosphopeptides: Role of phosphorylation and primary structure in promoting calcium uptake by HT-29 tumor cells, *FEBS Lett.* 551 (2003) 92–98. doi:10.1016/S0014-5793(03)00741-5.
- [41] P. De Sa Peixoto, J.V.C. Silva, G. Laurent, M. Schmutz, D. Thomas, A. Bouchoux, G. Gesan-Guiziu. How high concentrations of proteins stabilize the amorphous state of calcium orthophosphate: a solid-state nuclear magnetic resonance (NMR) study of the casein case. *Langmuir*, 33 (2017)1256–1264
- [42] HA Hassan, S Rani , T Fatima T, FA Kiani, S Fischer. Effect of protonation on the mechanism of phosphate monoester hydrolysis and comparison with the hydrolysis of nucleoside triphosphate in biomolecular motors. *Biophys Chem.* 230 (2017) 27-35. doi: 10.1016/j.bpc.2017.08.003. Epub 2017 Aug 15. PMID: 28941815.
- [43] T. Imade, Y. Sato, H. Noguchi. Interaction of calcium ion with bovine caseins. *Agricultural and Biological Chemistry*, 41, 11 (1977) 2131-2137. ISSN 00021369. DOI 10.1080/00021369.1977.9862827.
- [44] D.M. Byler, H.M. Farrell. Infrared Spectroscopic Evidence for Calcium Ion Interaction with Carboxylate Groups of Casein. *Journal of Dairy Science*, 72, 7 (1989) 1719-1723. ISSN 00220302. DOI 10.3168/jds.S0022-0302(89)79287-0
- [45] R.T. Recio, N.P. Guerra, A. Torrado, L.H. Skibsted, Interaction between calcium and casein hydrolysates: Stoichiometry, binding constant, binding sites and thermal stability of casein

- phosphopeptide complexes, *International Dairy Journal*, 88, (2019) 25-33. ISSN 09586946. DOI 10.1016/j.idairyj.2018.08.009.
- [46] M. Vavrusova, L.H. Skibsted. Calcium binding to dipeptides of aspartate and glutamate in comparison with orthophosphoserine. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 61, 22 (2013) 5380-5384. ISSN 00218561. DOI 10.1021/jf400741e.
- [47] J.-J. Baomy, P. Guenot, S. Sinbandhit, G. Brulé. Study of calcium binding to phosphoserine residues of casein and its phosphopeptide (1–25) by ³¹P NMR. *J. Dairy Res.* 56, (1989) 403–409]
- [48] K.J. Cross, N.L. Huq, E.C. Reynolds, Casein Phosphopeptide-Amorphous Calcium Phosphate Nanocomplexes: A Structural Model, *Biochemistry*. 55 (2016) 4316–4325. doi:10.1021/acs.biochem.6b00522.
- [49] A. Barth. Infrared spectroscopy of proteins. *Biochimica et Biophysica Acta – Bioenergetics*, 1767, 9 (2007) 1073-1101. ISSN 00052728. DOI 10.1016/j.bbabi.2007.06.004.
- [50] C. R. Vessely, J. F. Carpenter, D.K. Schwartz. Calcium-Induced Changes to the Molecular Conformation and Aggregate Structure of β -Casein at the Air–Water Interface. ACS Publications. Collection (2016) <https://doi.org/10.1021/bm050353w>
- [51] I.A. Karampas, C.G. Kontoyannis, Characterization of calcium phosphates mixtures, *Vib. Spectrosc.* 64 (2013) 126–133. doi:10.1016/j.vibspec.2012.11.003
- [52] A. Grunenwald, C. Keyser, A.M. Sautereau, E. Crubézy, B. Ludes, C. Drouet, Revisiting carbonate quantification in apatite (bio)minerals: A validated FTIR methodology, *J. Archaeol. Sci.* 49 (2014) 134–141. <https://doi.org/10.1016/j.jas.2014.05.004>.
- [53] T. Dudev, C. Lim, C. Monodentate versus Bidentate Carboxylate Binding in Magnesium and Calcium Proteins: What are the Basic Principles? *Journal of Physical Chemistry B*, 108,14 (2004). 4546-4557. ISSN 15206106. DOI 10.1021/jp0310347.
- [54] M. Nara, M. Tanokura, Infrared spectroscopic study of the metal-coordination structures of calcium-binding proteins, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 369 (2008) 225–239. <https://doi.org/10.1016/j.bbrc.2007.10.188>.
- [55] E.M. Jones, T.C. Squier, C.A. Sacksteder, An altered mode of calcium coordination in methionine-oxidized calmodulin, *Biophys. J.* 95 (2008) 5268–5280. <https://doi.org/10.1529/biophysj.108.139634>.
- [56] R. Innocenti Malini, A.R. Finney, S.A. Hall, C.L. Freeman, J.H. Harding, The Water-Amorphous Calcium Carbonate Interface and Its Interactions with Amino Acids, *Cryst. Growth Des.* 17 (2017) 5811–5822. doi:10.1021/acs.cgd.7b00874.
- [57] F. Sebastiani, S.L.P. Wolf, B. Born, T.Q. Luong, H. Cölfen, D. Gebauer, M. Havenith, Water Dynamics from THz Spectroscopy Reveal the Locus of a Liquid–Liquid Binodal Limit in Aqueous CaCO₃ Solutions, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 56 (2017) 490–495. doi:10.1002/anie.201610554.
- [58] M. A. Bewernitz, D. Gebauer, J. Long, H. Cölfen, L.B: Gower. Metastable Liquid Precursor Phase of Calcium Carbonate and Its Interactions with Polyaspartate. *Faraday Discuss*, 159 (2012) 291–312].
- [59] A.R. Finney, R. Innocenti Malini, C.L. Freeman, J.H. Harding, Amino Acid and Oligopeptide Effects on Calcium Carbonate Solutions, *Cryst. Growth Des.* 20 (2020) 3077–3092. doi:10.1021/acs.cgd.9b01693.
- [60] Ann Augustin, Mary Christine M Oliver, Yacine Hemar. Casein, Caseinates, and Milk Protein Concentrates. *Dairy Ingredients for Food Processing*. Oxford, UK: Wiley-Blackwell, (2011) 161–178. ISBN0813817463. DOI:10.1002/9780470959169.ch7
- [61] G. Piva. *L'Arte del resturo. Il resturo dei dipinti nel sistema antico e moderno secondo le operedi Secco-Suardi e del prof. R. M.ancia*. Milano: Ulrico Hoepli [Terza edizione] (1984)
- [62] Isabelle Brajer. Problems with Casein Glue on Wall Paintings Transferred to Canvas. *A Research and Development Report from the Workshop: Removal of Damaging Conservation Treatments on Mural Paintings* (2007) 42-52
- [63] A. Barth, The infrared absorption of amino acid side chains, *Prog. Biophys. Mol. Biol.* 74 (2000) 141–173. doi:10.1016/S0079-6107(00)00021-3.

Capítol 7

Estat de conservació de la pintura mural arrencada i traspassada amb caseïna



Formiats de magnesi –Microscòpia òptica (transmissió, llum polaritzada)

7.1 INTRODUCCIÓ

Encara que sembli mentida, una de les preguntes més habituals dels visitants de les sales dedicades al Romànic del Museu Nacional d'Art de Catalunya és si les pintures murals exposades són còpies. La resposta reiterada és que no. Es tracta de les pintures originals, arrencades amb la tècnica de l'*strappo* dels murs d'esglésies del Pirineu, a principis del segle XX, i traspassades a un nou suport amb caseïnat de calci. En aquesta intervenció, arriscada i laboriosa, hi desenvolupen un paper fonamental dos biopolímers: el col·lagen (o gelatina) i la caseïna.

Per separar una superfície pintada del seu suport original es pot actuar a través de dos procediments: l'*stacco* o l'*strappo*. Entre les dues operacions varia el gruix de material separat. Mentre que en l'*stacco* s'extreu amb escarpa i martell la pintura amb part del morter del mur, en l'*strappo* només se separa la fina pel·lícula pictòrica superficial que ha quedat adherida en teles de cotó prèviament impregnades amb gelatina, és a dir, amb el producte de la desnaturalització tèrmica irreversible del col·lagen.

La capacitat adhesiva de la gelatina, i també de la caseïna, és el que explica que es puguin arrencar pintures i després traspassar-les a nous suports. Les propietats adhesives del caseïnat de calci han estat reivindicades en diverses receptes ja des dels tractats medievals. Probablement, la manera més tradicional d'obtenir el caseïnat sigui a partir de la barreja de calç i formatge, com il·lustra el text de Cennino Cennini que reproduïm.

*A fare una colla di calcina e di formaggio. Egli è una colla la quale adoperano maestri di legname; la quale si fa di formaggio, mettudo in mollo nell'acqua. Rimenala con un'assicella a due mani, con un poca di calcina viva: mettila tra un'asse e un'altra; e poi le conmette e attacca bene insieme l'una coll'altra. E questo ti basti al fare di più maniere colle.*¹¹⁵

La cola que descriu Cennini [1] es va anar introduint també dins l'àmbit de la restauració, una disciplina que, a mitjan segle XIX, experimentava una transició de pràctiques amateurs cap a mètodes més científics. Precisament, en aquest context i aprofitant la capacitat d'adhesió d'aquesta mescla, Giovanni Secco Suardo (1798-1873) n'aconsella el seu ús per a traspassar pintures murals arrencades, i ho deixa escrit en el *Manuale ragionato per la parte meccanica dell'Arte del Ristauratore di dipiti*, del 1866 [2]. Els mètodes, materials i pràctiques d'intervenció sobre les obres d'art que Secco Suardo emprava i ensenyava en el seu taller escola de Bèrgam (Llombardia) han estat un llegat important per als restauradors italians en general. Ara bé, només alguns d'ells varen ser hereus directes de la seva tècnica d'arrencament i traspàs, amb coneixements transmesos a través d'una relació mestre aprenent. Ens referim primer a Antonio Zanchi (1826-1883) i posteriorment a Giuseppe Steffanoni¹¹⁶. Aquest darrer, després d'haver col·laborat en un

¹¹⁵ [Cennini, 1859, Capitolo CXII] [1].

¹¹⁶ El comte Secco Suardo va ensenyar la seva tècnica al fuster Antonio Zanchi qui va obrir a Bèrgam un taller especialitzat en l'arrencament de pintures murals. Amb l'augment d'encàrrecs, Zanchi va contractar un jove de 22 anys, Giuseppe Steffanoni. L'any 1877, mestre i ajudant es desplaçaren a Frankfurt per traspassar els frescos de Philipp Veit ubicats a la seu de l'Institut Städel [3, 4].

arrencament de pintures a Alemanya l'any 1877, decidí obrir el seu propi taller també a la ciutat de Bèrgam, *Giuseppe Steffanoni et figli*, especialitzat en arrencaments de pintura mural. A principis del segle XX, aquest taller gaudia de prestigi i reconeixement a escala europea [3].

Els Steffanoni eren *sttrartistes*, és a dir que utilitzaven la tècnica de l'*strappo* per a satisfer els diferents encàrrecs rebuts per part d'antiquaris i col·leccionistes, en un entorn, el del final del segle XIX, on els fragments de pintura mural havien entrat dins el circuit de compravenda artística, circuit que perseguia sobretot l'adquisició d'obres dels anomenats *old masters* o mestres "primitius". Seguint la tendència europea del romanticisme, a Catalunya, en aquell mateix moment, sorgeix també un gran interès pel món medieval que es concreta en els viatges històrics i literaris i en el moviment cultural de la Renaixença. El 1907, l'Institut d'Estudis Catalans organitza una missió arqueològica i jurídica durant la qual es visiten els pobles del Pirineu i es descobreixen, en aquell viatge, esglésies que conservaven pintura mural romànica. La troballa es va documentar amb fotografies, dibuixos i plànols que van ser publicats posteriorment pel mateix Institut. Uns anys més tard, l'estiu de 1919, la Junta de Museus rep la notícia que els frescos de Santa Maria de Mur (Pallars Jussà) havien estat arrencats, però, per falta de lleis de protecció del patrimoni, no pot evitar la seva venda al *Museum of Fine Arts* de Boston. El col·leccionista Lluís Plandiura, per encàrrec de l'antiquari i marxant d'art Ignaci Pollak, havia contractat a un prestigiós sttrapista de Bergam per fer els arrencaments de Mur. Es tractava de Franco Steffanoni, fill de Giuseppe.

Per prevenir la repetició de fets semblants i evitar l'espoli, el llavors responsable de la Junta de Museus, Joaquim Folch i Torres (1886-1963), va decidir encarregar una campanya d'arrencaments de les pintures descobertes des del 1907 als mateixos restauradors que ja havien intervingut a Mur. Així és com Franco Steffanoni, amb els seus col·laboradors Arturo Cividini i Arturo Dalmati, varen ser els responsables d'arrencar les pintures murals romàniques de les esglésies del Pirineu durant la campanya de 1919-1923.

El secretisme dels restauradors de principis de segle XX. Els mètodes, procediments i materials usats en la campanya de 1919-1923 se suposa que devien ser els de la tradició llombarda, encara que és escassa la documentació generada referent als aspectes tècnics dels arrencaments. De la correspondència enviada a Folch i Torres per part de Joan Vidal i Ventosa, fotògraf documental del Servei de Museus a qui se li havia demanat que fes un seguiment de la campanya, deduïm que la predisposició de Franco Steffanoni a transmetre els seus coneixements no era, precisament, la millor de totes [4].

Em preguntes quina cara fa l'Steffanoni a la petició d'ensenyarme la tècnica d'arrencar pintures? Dec contestarte que no m'ha ensenyat res, m'ha posat dificultats en tot, dienme "caro amico" donanme la mà cada moment, fen-me rescar mentres ells feien la maniobra, pro tinc la gran satisfacció de dirte que ho sé tot, absolutament tot, creuto, es cert, tinc mostres de les teles, he dibuixat les eines, se els ingradiens, en fi domino el procediment.

Al primer cop de veuro, més ben dit d'espiao, m'he sortit, escuso dirte quan dormien la mona, he regirat baguls, he pres mostres, i comprovat, en fi se la gravetat de la meva responsabilitat

devant del Museu, pro ja coneixes la meua serietat per a fer tal afirmació SE ARRENCAR PINTURES MURALS. Sols me falta saber com s'engaixen al lloc definitiu, pro això no puc aprendre per aquest pobles, això es fa a Barcelona, potser en el mateix Museu, tu comprendras si podre aprendre¹¹⁷

Vidal i Ventosa diu que “ho sap tot” de com fer arrencaments, però que li falta saber “com s’enganxen, les pintures, al lloc definitiu”. El mateix passa amb un segon document manuscrit, el més complet que es coneix, fins ara, sobre aspectes tècnics de la campanya d’arrencaments del 1919-1923, on falten les pàgines que haurien de detallar com es traspasa un fragment separat del mur a un nou suport. Es tracta d’un manuscrit d’Emili Gandia¹¹⁸ (1866-1939), conservador del Museu d’Art des de 1901 a qui se li acostumava a encomanar diferents tasques de seguiment i de supervisió, probablement, escrit durant l’estiu de 1921, mentre acompanyava l’equip d’Steffanoni. Malauradament, falten algunes pàgines que han estat arrencades i no comptem, doncs, amb tots els detalls del procediment sencer descrits [5]. En reproduïm alguns fragments que ajudem a entendre com es procedia per fer un *strappo*, alhora que en transcendeix la cura amb què triaven les eines i actuaven sobre les obres, vetllant per la seva bona conservació.

Si les pintures sols se troben brutes de pols com es de suposar per els molts anys que foren pintades, en aquest cas se disposarà d’aigua calenta, i en una esponja se passarà per tota la pintura fins que quedi ben netejat de la veladura de la brutícia dels anys transcorreguts.

Si l’passar la esponja s’observés que’l color de la pintura marjés serà degut a que no tenia fermesa per averse repintada en época posterior, i per lo tant no se pot considerar com a pintura al fresch més que la que queda ferma en la paret, sempre que la paret no demostre tendència ha desprendiments a causa del salobre que se fa per medició de l’humitat del terreny ó d’averi pe(ne)trat l’aigua per les goteres de la teug-lada.

En cas de que les pintures o parets se notés senyals de humitat sa de procedir a traurer la humitat per medi del foch..

Ja resoltes les operacions anteriors se procedirà a preparar les teles i la cola que han de servir per arrencar les pintures. La tela que ha d’emplearse, han de ser de teixit blanc de cotó fort i en el meing adrés possible.

Despres que s’han arrencat les pintures en les teles se forma un rotllo com si fos paper i bo hi enrrollades s’empaqueten dintre de caises ben construïdes a fi de que no es puguin mullar durant el traginar-les des de 1 punt que foren arrencades fins al lloch de destí.

Per desenrotllar les teles de les pintures sen-se que prenguin jestos, se humitejaren en una esponja’n poca aigua freda, pasant per tota la part de la tela hi d’aquesta forma se desdobra’n facilitat posant-la estesa plana pera poder treballar-la.

Es necessari tenir entarimats de fusta ben ajustats i plans colocats a nivell sobre ‘l enrejolats, i d’un perímetre de quatre metres (segons) a fi de que tingui mes amplada que les teles.

Les teles desenrotllades s’estendran a sobre del entarimat per la cara de la tela. Si son les pintures perteneixentes de parets planes sols cal posari tires de paper estret per les vores de la part de sota dels estremps de les teles i en els forats que tinguin per el centre de les pintures, amb el bon fi de que quan se posi’l mastich en després no quedi enganxada la tela en la tarima de fusta.

¹¹⁷ Arxiu MNAC. Fons privat de Folch i Torres. FP14-2/1. Doc. 92 [4].

¹¹⁸ Aquest manuscrit el trobem transcrit al llibre de Milagros Guardia i Immaculada Lorés del 2013 [Guardia i Lorés, 2013, pp. 219-22] [5].

Despres de colocades les tires de paper per sota de les teles se clava la pintura per totes les vores per medit de puntes de paris del tamany hi en el punt que s'indica en el petit croquis. La tela de la pintura sa d'clavar ben estirada per mediació d'mordasses de les que fan servir els vidriers tal com se senyalen.

En cas que les pintures perteneixessin dels absits de les esglésies, encara que per arrancar-les ja se tallen en trossos per no ser possible arrancar-los en una sola pesa, tot i 'n aixó no queden planers per la forma rodona dels absits i finestres, i aquest trossos tan-be san de clavar plans en el entarimat (...). Per aquest motiu san de clavar les puntes per les vores estirant tant com se pugui i si queden arrugats se tallaran per medit de cortes desde les vores cap al centre'n els punts que no se faci mal al dibuix de la pintura.

Si'n la part de la pintura ha seguit el morter del rebossat de la paret se te que traure tot lo possible, per medit d'un martell de asert com els que fan servir els fusters o millor dit de tapisser que son per un costat mes estret i ampla de pala. Em aquet martell se picará per el costat mes estret talment com se indica en el petit croquis, tot el gruix i grans de sorra fins que quedi ben pla per el gruix del morter del rebut de la paret posant cuidado en no foradar la pintura fins la tela.

Pera que quedi ben plana sense cap sot se disposará d'una raspa de fuster i se pasará planera per per sobre del gruix que quedi del morter agafat entre sobre de la pintura, tenint en compte que no se raspi part de la pintura, ja que sols se fa pera que quedi planer tot a nivell deixant els menus possibles grans de sorra. [Sic]¹¹⁹

Els arrencaments posteriors a Catalunya: dues escoles. Els arrencaments realitzats entre 1919 i 1923 per Steffanoni, Cividini i Dalmati varen crear escola i varen suposar la introducció de la metodologia llombarda. Es va instaurar, sobretot, a través d'Arturo Cividini que, instal·lat a Catalunya, va seguir amb els arrencaments de pintura. La seva manera de fer la continuaren la saga dels Gudiol¹²⁰ i Andreu Asturiol que finalment crearen un taller propi, actiu a través del llinatge familiar, fins ben entrat el segle XX.

Una segona escola d'arrencaments va ser introduïda per Manel Grau (1892-1974), restaurador del Museu d'Art de Catalunya, i provenia de Milà. El 1931, la Junta de Museus, que no havia aconseguit convèncer i contractar a Cividini, va enviar a Manel Grau a fer un pensionat a la Pinacoteca de Brera (Milà) per aprendre les tècniques italianes de restaurador Mauro Pellicoli (1887-1974) [6]. Tècniques que Grau va implementar en el taller del museu i que van ser heretades per les següents generacions de restauradors, entre ells, Joaquim Pradell (1921-2009) i Domènec Xarrié (1909-1984). Josep Maria Xarrié (1943-2013) fill i deixeble de Domènec, des de l'any 1969 va ser docent de la Universitat de Barcelona i el responsable de formar les futures generacions de restauradors, que s'emmarquen, per tant, dins d'aquesta segona tradició, pel que fa a les metodologies i pràctiques d'arrencaments de pintura mural [7].

Hi ha algunes petites diferències entre les dues escoles en les maneres de procedir. Segons escriu Josep Maria Xarrié [8], en el taller dels Gudiol-Asturiol s'utilitzava un caseïnat de calci més diluït

119 [Guàrdia i Lorès, 2013, p. 219] [5].

120 Ens estem referint a Mossen Josep Gudiol i Cunill i el seu nebot Ramon Gudiol i Ricart, germà de l'historiador Josep Gudiol i Ricart. Per conèixer detalls de la creació d'aquest taller de restauració es pot consultar les memòries de Josep Maria Xarrié, Restauració d'obres d'art a Catalunya [Xarrié, 2002, p. 73] [8].

perquè penetrés més en la capa pictòrica original, per exemple. El condicionament que feien del mur abans de l'arrencament també diferia, com veurem.

7.1.1 Procediment per a l'arrencament i traspàs de pintura mural

Arran de les paraules escrites per Emili Gandia podem entreveure la seqüència de passos que comporta una intervenció d'arrencament a *strappo* de pintura mural. A la **Figura 7.1** presentem un esquema general de tots aquests passos, on hi hem afegit les fases de traspàs a un nou suport. Aquest procediment, amb més o menys fidelitat, és el que es va anar seguint en les posteriors campanyes, al llarg del segle XX.

L'arrencament i traspàs, des d'un punt de vista químic. Posant l'accent en les substàncies afegides a les pintures murals, el procediment global d'arrencament i traspàs d'una pintura mural es divideix en cinc grans blocs: (i) condicionament inicial de la superfície pictòrica; (ii) encolat de les teles de *strappo* (iii) anivellament pel revers dels fragments arrencats (iv) aplicació d'una capa d'intervenció amb caseïnat de calci i (v) adhesió de la pintura a un nou suport.

7.1.1.1 Condicionament inicial de la superfície pictòrica: goma laca o llet?

Llegim a les memòries de Josep Maria Xarrié (1943-2013) [7] que abans de realitzar els arrencaments a *strappo*, acostumaven a impermeabilitzar la superfície pictòrica amb goma laca¹²¹. Es tracta d'una resina obtinguda de la secreció de l'insecte *coccus laca* formada per una mescla complexa de mono i polièsters d'àcids hidroxialifàtics i sesquiterpenoides, que no s'hidrolitza amb facilitat [9].

Ara bé, sembla que aquesta pràctica no era habitual en la tradició llombarda. En converses amb Ramon Gudiol¹²² hem sabut que quan les pintures ho requerien impermeabilitzaven també la superfície, però que ho feien amb llet. Procedien d'aquesta manera quan es trobaven amb capes pictòriques molt descohesionades o quan la tècnica pictòrica era al sec. Aquest és el cas, per exemple, de les pintures murals pintades el 1915 per Xavier Nogués al celler de les Galeries Laietanes¹²³, que van ser arrencades posteriorment per Ramon Gudiol i adquirides el 1947 per l'Ajuntament de Barcelona, actualment conservades al Museu Nacional d'Art de Catalunya. En manuals italians, hi descobrim instruccions en aquest mateix sentit, on s'hi escriu que cal fer penetrar llet a les pintures al sec, per poder realitzar un arrencament amb les mateixes pràctiques que quan s'arrenca pintura al fresc [10].

¹²¹ La resina goma laca o "Shellac" es pot separar en dues fraccions: un 30% de la resina és soluble en èter i està formada principalment pels monoèsters; el 70% restant està formada per polièsters i és insoluble en èter. La naturalesa molt hidroxilada de la goma laca la fa insoluble en dissolvents apolars. I si bé és sensible a l'aigua, la polimerització i la presència important d'enllaços polièster fa que només s'hidrolitzi en determinades condicions de pH [9].

¹²² Es tracta de Ramon Gudiol i Serra, fill de Ramon Gudiol i Ricart, col·laborador del taller Gudiol-Asturiol.

¹²³ En l'informe d'anàlisi de laboratori del Museu Nacional d'Art de Catalunya núm. 42437 s'especifica que la tècnica d'aquestes pintures, sobre guix, era al sec i que en la superfície s'hi identifica caseïna.

Particolarmente, le pitture a guazzo, dette anche a secco, non si possono –col sistema accennato- distaccare del muro e mettere in tela, perchè, essendo solubili nell'acqua, non sopportano nè la colle dell'intelaggio, nè la successive abluzioni. Tuttavia non sussiste in modo assolutotale impossibilità inquanto si può predisporre e rendere atte tali pitture ad essere operate allo stesso modo d'un affresco, riducendole prima insolubili nell'acqua. Tale trasformazione si obtiene col fari penetrare del latte¹²⁴.

Les anàlisis químiques ens poden ajudar a verificar la presència de llet, o de goma laca, a les capes superficials de pintura arrencada i traspasada.

7.1.1.2 Encolat de les teles d'estrappo. La funció de la gelatina (col·lagen)

En totes dues tradicions, el que sempre s'ha mantingut invariable és que per arrencar les pintures s'utilitzen teles de cotó amarades de cola, que s'adhereixen a la superfície pictòrica (Figura 7.1, passos 2,3,4). Quan la cola s'asseca crea una tensió que és capaç de separar l'estrat més superficial de pintura carbonatada que queda adherit a la tela mitjançant la cola. Llavors, amb l'ajuda d'eines com l'escarpa, s'acaba de separar del mur les teles de cotó que contenen la policromia (Figura 7.1, pas 9). Aquesta operació és l'*strappo* pròpiament. Per aconseguir-ho s'ha de fer servir cola forta¹²⁵ preparada d'una manera semblant a la descripció que trobem en el manual de Secco Suardo [2].

Colla per distacco dei freschi. Prendi di quella colla che viene estratta delle parti gelatinose degli animali, e che serve principalmente ai legnaiuoli, dai vocabolaristi detta colla forte, parti una, ed infondila in parti due di acqua. Dopo alcune ore si serà gonfiata molto ed ammollirà, per cui ponendola al fuoco presto si discioglerà perfettamente. Abi cura di rimuoverla continuamente, e che il fuoco sia mite, nè arrivi alla bollitura, perchè facilmente si carbonizza perdendo gran parte della sua tenacità¹²⁶.

El procés de preparació de la cola forta i les teles, com llegim, consta de tres passos. Primer cal barrejar una part de cola forta, sòlida, amb dues d'aigua, en fred, i deixar reposar unes hores fins que la cola s'infla. Després s'escalfa la cola, sense que l'aigua bulli. I finalment, s'impregnen amb la cola calenta fluïda les teles de cotó.

El procés sol-gel del col·lagen. La cola forta prové del col·lagen, una proteïna que en ser escalfada en medi aquós forma una dispersió col·loidal fluïda que es transforma en gel, i de gel passa a sòlid, seguint l'anomenat procés sol-gel. L'aigua afegida al col·lagen és capaç de trencar les interaccions de pont d'hidrogen de la seva estructura helicoidal i al mateix temps crear-ne de noves entre ella i certs grups funcionals de les cadenes proteïques, de manera que es formen col·loides hidròfils, la qual cosa impedeix que les cadenes es toquin. La dispersió col·loidal obtinguda, fluïda, correspon a la fase "sol".

¹²⁴ [Piva, 1959, p.286] [10].

¹²⁵ La cola forta és una varietat de les anomenades coles proteïques o coles animals. Es caracteritza per contenir cadenes de proteïna més llargues que altres gelatines. S'obté a partir de pells, ossos, tendons, i altres deixalles animals riques en col·lagen.

¹²⁶ [Secco Suardo, 1927, p. 299] [2].

Estat de conservació de les pintures murals arrencades i traspassades amb caseïna

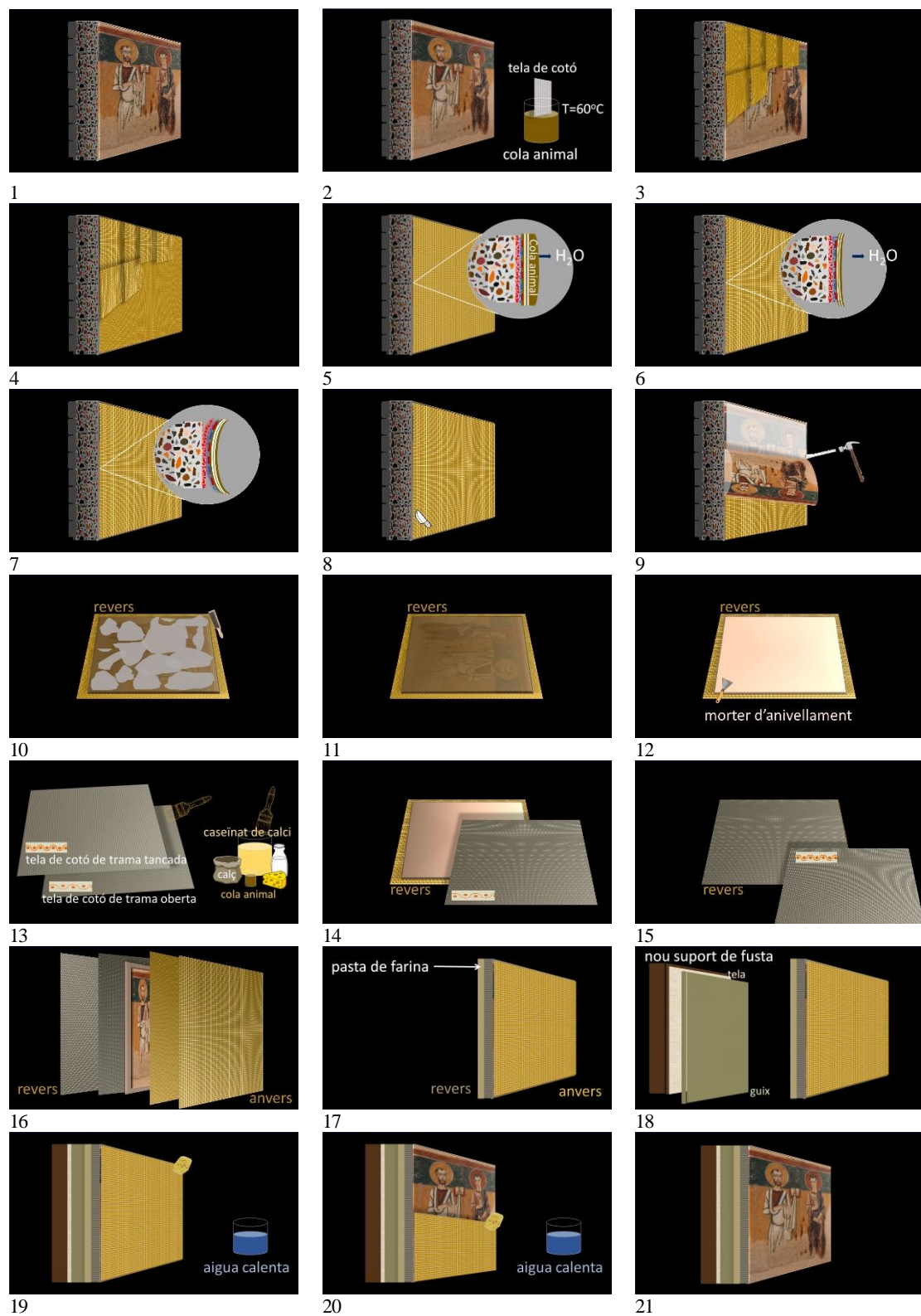


Figura 7. 1. Seqüència dels passos per fer l'arrencament a *strappo* d'una pintura mural i el traspàs amb caseïnat de calci a un nou suport.

Amb el refredament i l'evaporació de part de l'aigua, les cadenes proteiques s'acosten i s'atreuen mútuament, entrelaçant-se en un procés dinàmic que fa augmentar la viscositat del sistema. A més a més, l'aigua que encara no s'ha evaporat, en bona part, queda retinguda per capil·laritat entre la nova estructura polimèrica formada, donant lloc a la fase "gel". Posteriorment, en assecar-se aquest gel, s'elimina l'aigua atrapada en l'estructura polimèrica i es generen nous enllaços intermoleculars entre les diferents cadenes de la proteïna, el que porta a regenerar el sòlid, tot i que no amb els mateixos enllaços de pont d'hidrogen inicials que presentava el col·lagen. Si bé les cadenes de col·lagen intenten recuperar l'estructura inicial de triple hèlix, només aconseguixen alinear-se parcialment en seccions, creant una nova organització, a la que anomenem gelatina o també cola proteica[11] ¹²⁷ (Figura 7. 2).

El procés sol-gel a l'*strappo*. Aquest procés és reversible. És per això, que en seguir els passos descrits per preparar la cola forta, es reproduïxen, a la inversa, les diferents transformacions del procés sol-gel. En afegir aigua a la cola es crea una nova estructura que correspon a la d'un gel. I en escalfar, es proporciona energia a les cadenes de proteïna de forma que arriben a separar-se, el que fa que la dispersió de la gelatina en aigua es torni més fluïda.

És precisament aquest procés sol-gel reversible que pot experimentar la cola forta el que la fa adequada pel propòsit d'arrencar una superfície pictòrica (Figura 7.2). Per poder impregnar perfectament la tela i també la superfície, tot recobrint petites irregularitats, és necessari que la dispersió de la cola sigui fluïda i, per tant, calenta. En la seva preparació, però, és important no escalfar a temperatures elevades la dispersió de la cola perquè provocaria una desnaturalització excessiva de la proteïna i perdria les propietats adhesives per un escurçament massa acusat de la mida de les cadenes¹²⁸. Per aquest motiu es recomana no superar els 60 °C.

Un cop col·locades les dues teles damunt la superfície pictòrica, la gelatina pot crear interaccions tant amb la mateixa pintura mural com amb el teixit de fibres de cel·lulosa, assegurant-ne l'adhesió. El tipus d'interaccions que es poden donar, a priori, són diverses. Per exemple, estan estudiades en l'àmbit teòric les interaccions que formen els tripèptids Gly-Pro-X característics de la seqüència primària del col·lagen amb els cations calci Ca²⁺ [12]. D'altra banda, també estan documentades les unions entre les proteïnes i els polisacàrids [13].

A mesura que la dispersió col·loidal es va refredant sobre la superfície pictòrica, la viscositat de la mescla augmenta per la formació del gel. En aquest punt, però, encara no pot produir-se l'*strappo* de l'estrat pictòric. Ha de continuar el procés d'assecat i donar-se l'eliminació de prou molècules

¹²⁷ També anomenada cola animal. La més emprada és la cola de conill.

¹²⁸ L'escalfament del col·lagen produeix la seva desnaturalització, és a dir el trencament d'enllaços de pont d'hidrogen i d'altres per hidròlisi. La primera conseqüència és que les cadenes es fan més curtes, i la llargada de les cadenes polimèriques està directament vinculat a la capacitat adhesiva. També es destrueix l'estructura de triple hèlix característica d'aquesta proteïna. La desnaturalització es produeix a una temperatura característica per al col·lagen de cada espècie animal. La temperatura a la qual es desnaturalitza el col·lagen depèn del contingut de prolina i hidroxiprolina: a major contingut, més gran és la temperatura necessària. En aquest sentit, hi ha una gran diferència entre el col·lagen dels animals de sang calenta i el dels peixos. El contingut de prolina i la temperatura de desnaturalització són significativament més baixes en els segons [10].

d'aigua, perquè s'acostin encara més les cadenes de proteïna en un contacte progressiu fins a arribar a formar una pel·lícula sòlida, la qual cosa implica una reducció considerable del volum.

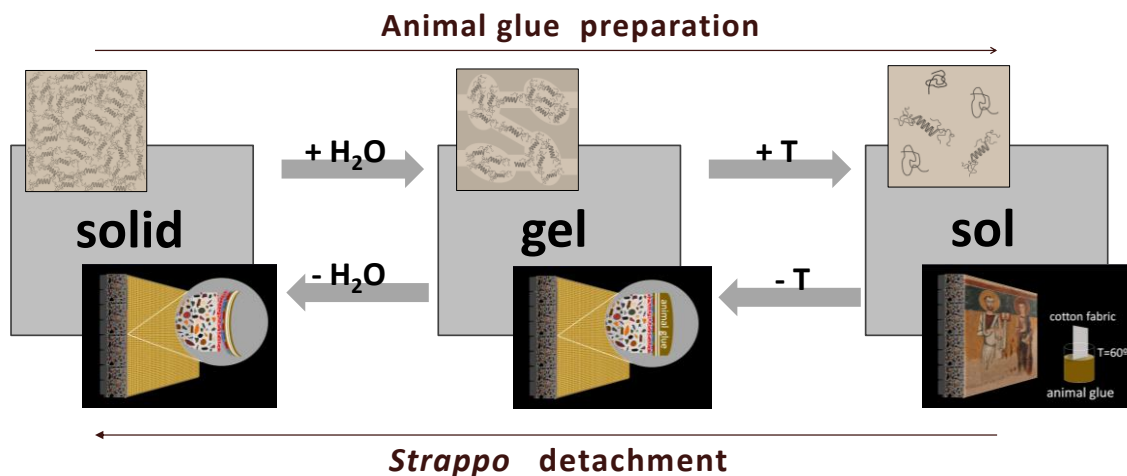


Figura 7.2. Esquema del procés sol-gel reversible que experimenta una cola animal

Per què arrenca la cola? La reducció del volum experimentada pel gel en formar-se el sòlid produeix una contracció que es transmet a l'estrat pictòric. En aquest moment una fina capa carbonatada que conté els pigments (sovint < 1 mm) queda adherida a la tela a través de la gelatina i tendeix a separar-se del substrat subjacent (Figura 7.1, passos 5, 6 i 7). De totes les possibles coles proteïques, s'utilitza la cola forta perquè és la que proporciona pel·lícules sòlides menys flexibles i, per tant, crea més tensió per arrencar la pintura.

Influència de la humitat. La pèrdua d'aigua durant el procés d'assecat s'atura quan la cola conté una quantitat d'aigua en equilibri amb la humitat relativa ambiental. Així doncs, els canvis higromètrics poden desplaçar aquest equilibri i reiniciar o prolongar la formació de gel.

Afirma Ramon Gudiol, restaurador del taller familiar Gudiol-Asturiol, que el gran enemic dels arrencaments a *strappo* és la humitat. I té tota la raó. Si la humitat relativa ambiental és molt elevada, el sistema arriba a l'equilibri abans, i el procés d'assecat no provoca l'eliminació del nombre de molècules d'aigua necessària perquè es produeixi una bona contracció. Aquesta és la raó per la qual a l'església de Sant Climent de Taüll encara es conserva alguna decoració. Després de l'adhesió de les teles amb cola forta, en una nova intervenció durant els anys seixanta, la pluja no va permetre que aquestes s'asseguessin correctament i Ramon Gudiol no va aconseguir mai arrencar els nous fragments. Per tal de minimitzar aquest problema, durant alguns arrencaments, es desplaçaven estufes a les esglésies amb la intenció d'assecar l'aire.

Influència de la presència de substàncies químiques. Una altra dificultat per a l'aplicació de la tècnica de l'*strappo* és la presència de sals a la superfície pictòrica, produïdes, sovint, pel transport i desplaçament per capil·laritat de l'aigua del subsol. La presència de sals solubles, àcids i bases

pot obstaculitzar el procés de gelificació de les coles proteiques. És per aquest motiu que en pintures murals que presenten cristallitzacions de nitrats, per exemple, l'arrencament no pot realitzar-se sense abans haver fet una neteja prèvia de la superfície pictòrica eliminant-ne aquestes sals [14].

Causa de la formació de “capes profundes”. En l'*strappo*, la separació entre la pintura i el mur es produeix més fàcilment en aquells punts on hi hagi un canvi de cohesió, causada, en part, per diferents graus de carbonatació. Així, per exemple, en aquelles pintures amb superposició de capes, el punt de separació més probable correspon a la interfície d'unió entre capes. És per això que els arrencaments a *strappo* deixen en els murs d'origen el que s'anomena "capes profundes" que són els nivells més interns de pintura que no s'han separat en el procés d'arrencament. En alguns casos, com a l'església de Santa Maria de Taüll, s'han arribat a realitzar, fins i tot, segons arrencaments d'aquestes “capes profundes” (Figura 7.3, dreta). A la Figura 7.3, veiem que en determinats elements iconogràfics de les pintures, com en el mantell de la Mare de Déu, per exemple, no hi ha coincidència entre els colors de les pintures de Santa Maria de Taüll i els de les seves capes profundes, evidenciant que el que no s'ha arrencat en la primera intervenció, precisament, són les capes de policromia pintades en primer lloc, més internes.



Figura 7.3. Detall de les pintures de Santa Maria de Taüll i del seu segon arrencament, tots dos conjunts conservats al Museu Nacional d'Art de Catalunya. En la secció estratigràfica d'una mostra de policromia blava del mantell de la Mare de Déu es percep com la capa de blau està aplicada sobre una capa negra, que és la que dona color a les capes profundes.

Nova solubilització de la gelatina. Per recuperar i tornar a lluir les pintures en bon estat, cal eliminar de la superfície les teles encolades. Les coles proteiques, a diferència de les coles de caseïna, no són resistents a l'aigua, llevat que no hagin estat tractades amb substàncies com el formaldehid capaços de desnaturalitzar la proteïna i formar estructures rígides. La seva solubilitat en aigua es manté fins i tot després d'un llarg envelliment. Precisament aquesta característica les converteix en productes reversibles per ser utilitzades en restauració. En el cas de la seva aplicació en la tècnica de l'*strappo*, un cop els fragments de pintura han estat arrencats, traslladats i ja

traspassats a un nou suport, la gelatina adherida tant a les teles com a la superfície pictòrica, s'elimina molt fàcilment, simplement passant esponges amb aigua calenta (Figura 7.1, passos 19 i 20). La temperatura i les molècules d'aigua faciliten de nou el procés sol-gel. Aquesta operació, en concret, requereix que els materials afegits en el traspàs de la pintura siguin resistents a l'aigua, característica que compleix el caseïnat de calci.

7.1.1.3 Morter d'anivellament

Abans d'iniciar el procés de traspàs amb caseïnat de calci a un nou suport, cal aconseguir que els diferents fragments arrencats presentin un revers anivellat. Aquesta necessitat ja la dona a conèixer Emili Gandia quan diu “pera que quedi ben plana sense cap sot se disposarà d'una raspa de fuster i se passarà planera per sobre del gruix que quedi del morter” [sic]. Probablement, aquesta operació, alguns cops, no era suficient per aplanar completament el revers i es recorria a afegir material. Quan hem obtingut seccions transversals o estratigrafies de mostres d'aquestes pintures, algunes vegades hi identifiquem aquesta nova capa de material afegit entre les capes originals i el caseïnat. A la Figura 7.4 podem veure exemples d'estratigrafies on aquesta capa de morter d'anivellament és molt evident.

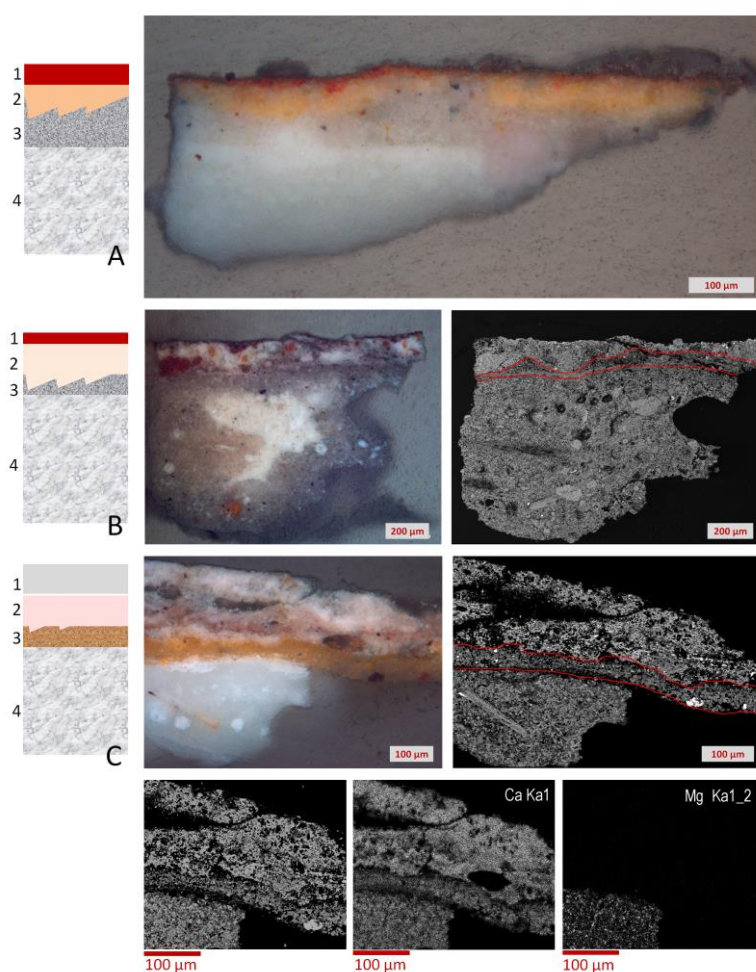


Figura 7.4. Tres seccions estratigràfiques de tres mostres de pintura mural arrencada i traspassada on s'hi observa la presència de capes de morter d'anivellament (capes 3).

La mostra C és la que presenta una intervenció més recent. La mostra B, presenta un gruix de policromia original arrencada molt variable (45-130 µm) i superior als assolits típicament amb un arrencament a strappo, perquè les pintures a què correspon varen ser arrencades amb un altre procediment.

La composició de la capa del morter d'anivellament és variable. En les mostres que hem extret d'intervencions més antigues, observem que aquesta capa conté carbonat de calci i altres materials -bàsicament aluminosilcats- d'una naturalesa molt semblant a la sorra o als pigments identificats en l'obra original, la qual cosa ens fa pensar que utilitzaven una barreja de calç i restes del material raspat o després per crear un nou morter per reomplir forats. En intervencions temporalment més properes, la naturalesa d'aquesta capa també correspon a un morter de calç, però la composició, i fins i tot de color, són totalment diferenciats de l'obra original. Aquest morter d'anivellament ha estat ignorat moltes vegades, segurament, per un doble motiu. Primer, perquè en l'escassa documentació escrita no s'hi fa mai referència. Segon, perquè és una capa discontinua o intermitent, és a dir, només la presenten aquelles parts de fragments arrencats que ho requereixen.

7.1.1.4 Capa d'intervenció¹²⁹ amb caseïnat de calci. Varietat de receptes

Un cop anivellades les pintures arrencades amb les teles de l'*strappo*, cal donar consistència al nou element obtingut desvinculat del mur, i això es fa adherint pel revers dues noves teles, també de cotó, amb un adhesiu que Emili Gandia anomena *mastich*. Sabem que es tracta del que actualment anomenem caseïnat de calci, però desconeixem la relació de productes que utilitzaven per a la seva elaboració. Tanmateix, la fórmula "secreta" emprada havia de ser semblant a la que proposava Secco Suardo en el seu manual i que reproduïm a la Taula 7.1. En aquesta taula afegim tres receptes més per preparar adhesius de caseïnat de calci, ordenades cronològicament. Una d'elles correspon al context italià entorn l'any 1959, i les altres dues formen part del receptari de l'Àrea de Restauració i Conservació Preventiva del Museu Nacional d'Art de Catalunya¹³⁰.

Taula 7.1. Relació cronològica de receptes per elaborar el caseïnat de calci

Recepta Secco Suardo [10]	Recepta Gino Piva [9] Itàlia, 1959	Recepta MNAC 1	Recepta MNAC 2
	Mastice di caseina e calce (caseato di calce)		
"Mastice di caseina" 1 part caseïna+ 3 parts calç + ¼ part cola forta + llet	120 g caseïna 360 g calç 30 g cola 0,5 L llet	60 g caseïna 180 g calç apagada 10 mL acetat de polivinil 1,1 litres de llet fresca	120 g caseïna 360 g calç apagada 80 mL acetat de polivinil 1080 mL aigua

En totes aquestes receptes la proporció caseïna:calç és 1:3. La caseïna podia obtenir-se a partir de la llet o del formatge *del piú magro* [9 i 10]. En els manuals referenciats s'explica que es feia bullir la llet amb un producte àcid, vinagre o suc de llimona, per tal de separar un sòlid que es rentava un cop fred. S'aconsegueix d'aquesta manera un pH inferior al punt isoelèctric de la caseïna (4,6) que en facilita el quallat. El formatge també es bullia, se'n separava l'aigua i s'utilitzava el residu sòlid,

129 Capa d'intervenció és un concepte introduït l'any 1965 per part de l'Instituto Centrale del Restauro de Roma, que fa referència a la futura reversibilitat dels materials afegits. Aquesta expressió descriu bé les capes de caseïnat de calci aplicades pels restauradors de principis del segle XX, encara que no s'hi referissin amb aquests termes ni actuessin amb aquesta intencionalitat.

130 Aquestes receptes han estat facilitades per les restauradores del Museu Nacional d'Art de Catalunya Paz Marquès i Teresa Novell.

un cop també rentat en fred [15]. Andreu Asturiol i Ramon Gudiol recorden que la majoria de vegades el caseïnat es preparava a partir del formatge, concretament parmesà, primer finament ratllat i després bullit. Per contra, al Museu Nacional d'Art de Catalunya, ben aviat, es van fer servir caseïnes comercials.

Ens adonem que en les receptes italianes, a banda de la calç i la caseïna hi apareixen dos ingredients més: cola forta i llet, que podien aportar fluïdesa al caseïnat de calci, de per si força viscos, sense restar-li ni capacitat adhesiva ni insolubilitat. La llet afegida només figura en les receptes més antigues del museu i, en cap d'elles, s'esmenta la cola forta sinó que s'afegeix acetat de polivinil a la preparació del caseïnat de calci. Sabem que s'empra acetat de polivinil, cola blanca, ja en intervencions del 1961, moment en què ja s'havien incorporat al mercat nous polímers fabricats per la indústria química que de seguida varen ser ben rebuts en l'àmbit de la restauració. La cola blanca havia tingut tan bona acollida que fins i tot s'havia començat a utilitzar per a envernissar alguns quadres, malgrat la seva baixa Tg (temperatura de transició vítria), que provoca un ràpid enfosquiment de la pel·lícula superficial a causa de la facilitat amb què la pols ambiental s'hi adhereix, com hem comprovat. Desconeixem la data i el motiu exacte pel qual es va substituir la llet fresca per aigua en les receptes del caseïnat, però probablement és per causes de disponibilitat comercial. Amb la desaparició de les lleteries de Barcelona, els repartidors també varen deixar de subministrar al museu.

7.1.1.5 Adhesió a un nou suport

Per finalitzar el traspàs, les pintures intervingudes s'han d'adherir a un nou suport, preparat de tal manera que reproduïx la geometria del mur original, tant si és una paret plana com una conca absidal. Els nous suports eren estructures de fusta on s'hi tensaven teles cel·lulòsiques, tipus arpillera, és a dir de fibres de jute, que es recobrien amb una capa de guix, sulfat de calci dihidratat. L'adhesiu utilitzat per aquesta finalitat, en les campanyes anteriors al 1960, conté midó. Els restauradors preparaven l'anomenada "pasta de farina" amb farina de blat en aigua. Posteriorment, s'utilitzaren altres materials polimèrics, sobretot acrílics.

Estratigrafia de la pintura mural arrencada i traspassada. Arribats a aquest punt, constatem que l'anatomia d'una pintura mural arrencada i traspassada no té res a veure amb l'anatomia d'una pintura mural. Les diferents intervencions que hem descrit suposen una acumulació successiva de capes que contenen substàncies amb capacitats de reacció química molt allunyades de la capacitat de reacció d'un morter de calç i sorra, i dista també de l'anatomia d'una pintura sobre tela (**Figura 7.5**).

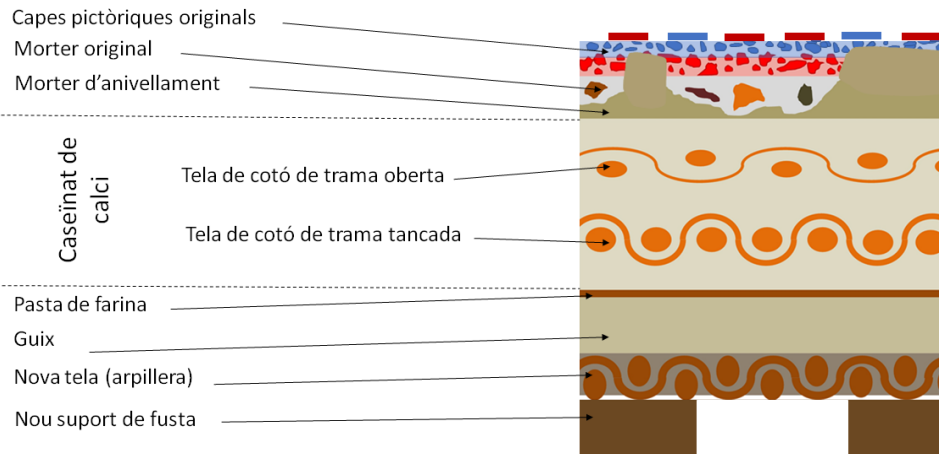


Figura 7.5. Esquema de la successió de capes que conformen una pintura mural després de l'arrencament i traspàs

Taula 7.2. Diferències entre la pintura mural arrencada i traspassada i altres tipus de pintura

PINTURA MURAL	PINTURA MURAL ARRENCADA i TRASPASSADA	PINTURA SOBRE TELA
<ul style="list-style-type: none"> - Capes contínues de morfologia, de textura i de porositat molt semblants. - Capes cohesionades per la carbonatació característica de la pintura mural 	<ul style="list-style-type: none"> - Capes de textures i morfologies molt diverses. - Hi ha discontinuïtat entre les capes i poca cohesió - Les capes intermèdies han estat aplicades amb la finalitat d'actuar com adhesiu i dotar de consistència a la fina capa de pintura arrencada. 	<ul style="list-style-type: none"> - Capes contínues, homogènies i cohesionades. - La superposició dels estrats és conseqüència de l'aplicació de procediments pictòrics dissenyats per garantir la màxima estabilitat del color a la superfície.
<p>Capacitat de reacció pròpia dels morters de calç antics. Poca sensibilitat als canvis de temperatura i humitat</p>	<p>Capacitat de reacció elevada a causa de la presència d'hidròxids. Sensibilitat alta a les variacions de temperatura i humitat.</p>	<p>Capacitat de reacció pròpia de l'envelliment dels materials pictòrics, que evolucionen cap a la formació de carboxilats i oxalats, per exemple. Sensibilitat mitjana als canvis de temperatura i humitat.</p>

7.1.2 Estat de conservació de la pintura mural arrencada i traspassada

La naturalesa estratificada d'aquests conjunts de pintura els fa especialment complexes a l'hora de dissenyar-ne les condicions ambientals òptimes per a la seva conservació. Cada un dels estrats pot reaccionar de forma individual o autònoma a les fluctuacions ambientals d'humitat, per exemple, atès que la higroscopicitat dels diferents materials coles, teles de cotó, midó, guix, caseïnat o carbonat de calci, és molt diversa. En aquest capítol ens centrem en les capes d'intervenció amb caseïnat, perquè la caseïna ha estat assenyalada, tant en la literatura com entre els restauradors, com una de les principals causants de problemes de conservació en diferents conjunts de pintura mural arrencades i traspassada.

Alguns exemples de pintura arrencada a Europa. Ja en un capítol anterior esmentàvem la casuística del conjunt de pintura mural de la catedral de Viborg (Dinamarca), on el caseïnat era el principal responsable del lamentable estat de conservació de les pintures, molt afectades per la humitat [16]. L'alteració de la caseïna també ha estat la causa suggerida per explicar els desprendiments de les pintures murals del Campo Santo de Pisa, arrencades i traspassades l'any 1944. Els estudis de Colombini de l'any 2008, en el marc del projecte d'intervenció de les pintures, arribaven a la conclusió que la presència de certs bacteris anaeròbics havia provocat la despolimerització de la caseïna i, per tant, una gran disminució de la seva capacitat adhesiva, afectant l'estat de conservació de l'obra [17].

Il contenuto di diversi amminoacidi costitutivi della proteina caseina spesso è risultato inferiore a quello aspettato, evidenziando un chiaro stato di degrado. In particolare, la drastica diminuzione della lisina, della metionina, della tirosina ma anche della prolina e della fenilalanina, amminoacidi particolarmente sensibili a fenomeni di putrefazione e di degrado metabolico anaerobico, e la formazione di ossalati ha messo in evidenza che I processi di deterioramento del legante proteico sono associati non solo al normale invecchiamento ma soprattutto agli effetti causati dall'umidità e, più in generale, dal microclima esistente all'interno del Camposanto. Una caseina, quindi, che non assicurava più le sue proprietà collanti e la cui tendenza a rigonfiare produceva cretature della superficie: una caseina da sostituire con un legante più stabile rispetto al tempo ed al microclima¹³¹.

Conjunts de pintura mural del Museu Nacional d'Art de Catalunya. Existeixen alguns treballs previs enfocats a determinar-ne l'estat de conservació. El primer estudi exhaustiu¹³² va ser realitzat per Eduard Porta i Joaquim Pradell, que en reporten les conclusions i resultats en un informe signat l'abril de 1989 [18]. La revisió que fan de les obres és sistemàtica i tenen en compte totes les capes de la pintura mural arrencada i traspassada. Alerten de les alteracions i deformacions que presenten

¹³¹ [Colombini, 2008] [17].

¹³² Este trabajo no había sido realizado nunca en su totalidad ni tampoco se había utilizado un método visual y comparativo como el actual para documentarlo [18].

els suports de fusta (en part provocats pels desplaçaments d'aquestes obres a Olot i a París¹³³) i de les esquerdes i mal estat de les capes de guix. Les anàlisis del químic de la Universitat de Barcelona, Antoni Palet, vinculades a aquest informe, determinen una clara disminució del grau de polimerització de les fibres de cel·lulosa de les teles de cotó, una de trama oberta i una altra de trama tancada, incorporades a les capes d'intervenció i impregnades de caseïnat. Però també hi trobem escrit: "El aceptable estado en el que se encuentran los aglutinantes, caseína y harina, es un dato positivo en la conservación de las pinturas".

Precisament, aquesta qüestió, és a dir veure com evoluciona l'estat de conservació de les capes que contenen caseïna i calç, és la que abordem en el present capítol. El punt de partida és una publicació de l'any 2014 [19] en la que apuntàvem parcialment alguns dels temes que desenvoluparem tot seguit. La variabilitat d'ingredients en les receptes dels caseïnats, necessàriament ha de quedar reflectida en les composicions de les capes d'intervenció. L'anàlisi química ens pot ajudar a identificar les possibles formulacions emprades. Acotem l'estudi al període d'intervencions anteriors a 1960, data a partir de la qual es comença afegir acetat de polivinil als caseïnats, perquè la reactivitat específica entre l'acetat de polivinil i el carbonat de calci pot emascarar alguns aspectes de la reactivitat de la caseïna amb el calci, qüestió prioritària en el nostre estudi.

Objectiu.

Ens plantegen un doble objectiu. Primer, obtenir informació sobre quins són els probables ingredients usats per elaborar els adhesius de les intervencions de traspàs de principis del segle XX. Segon, veure quina reactivitat química s'ha donat entre ells i amb altres substàncies de l'entorn per ajudar-nos a definir l'actual estat de conservació de les capes d'intervenció amb caseïnat de pintures murals arrencades i traspassades i conservades al Museu Nacional d'Art de Catalunya.

¹³³ Per a protegir la col·lecció, durant la Guerra Civil, moltes de les obres del Museu Nacional d'Art de Catalunya es varen traslladar a Olot. Posteriorment, els absis romànics també varen viatjar fins a París per formar part de l'exposició del 1937: *L'art catalan du Xème au XVème siècle*.

7.2 MATERIALS I TÈCNIQUES D'ANÀLISI

Acabem de veure que a causa del secretisme al voltant dels procediments d'arrencament i traspàs a principis del segle XX, no han transcendit exactament quines eren les receptes emprades pels adhesius de caseïnat.

Hem elaborat diferents preparacions de referència amb els probables ingredients -caseïna obtinguda del formatge, caseïna obtinguda de la llet, caseïna industrial i llet afegida als preparats amb calç- per tal d'avaluar si presenten algun tret particular, pel que fa al comportament químic, que permeti distingir la seva presència en els caseïnats històricament utilitzats.

A les taules 7.3 i 7.4 llistem els productes usats i quines han estat les referències preparades. S'han seguit, en la mesura del possible, els procediments descrits en la documentació històrica. Així, la proporció entre la caseïna i la calç ha estat 1:3, s'ha afegit llet a algunes referències i a les mescles de caseïnat s'hi ha intercalat un fragment de tela de cotó. Hem tingut en compte la utilització de dos tipus de calç, calcítica i dolomítica. S'han seleccionat mostres de conjunts de pintura representatius de diferents campanyes d'arrencament (Taula 7.5) per comparar els resultats de l'anàlisi amb els de les preparacions de referència.

Taula 7.3. Productes utilitzats

Producte	Descripció i preparació
LCa	Pasta de calç calcítica comercial tipus CL90 S PL segons la norma UNE-EN 459-1 S'hi determina CaO, Ca(OH) ₂ i de forma minoritària MgO i Mg(OH) ₂ (per SR-μXRD)
LCaMg	Pasta de calç dolomítica comercial tipus DL85 S segons la norma UNE-EN 459-1 >30% de MgO respecte MgO + CaO
Cas I	Caseïna en pols comercial (Restauració. Conservació. Materials. Calàbria 33) CAS 9000-71-9
Cas II	Pasta obtinguda a partir de formatge fresc ratllat, que s'ha barrejat en aigua desionitzada, i s'ha mantingut 10 minuts en ebullició. S'ha decantat el líquid sobrenedant i s'ha deixat refredar a l'ambient.
Cas III	Pasta obtinguda a partir de 100 mL de llet fresca a la que s'hi han afegit 3 gotes d'àcid acètic al 10%, i s'ha mantingut 10 minuts en ebullició. S'ha deixat refredar a l'ambient i s'ha filtrat per separar la pasta.
M	Llet fresca utilitzada 1 dia després de munyir i que no ha estat sotmesa a cap tipus de tractament
Tela	Tela de fibres de cotó de trama oberta

Taula 7.4. Preparacions de referència de caseïnats de calci/magnesi segons diferents formulacions

Referència	Descripció i preparació
CasII Ca	10 g de caseïna II + 30 g LCa + 30 mL H ₂ O desionitzada
CasIII Ca	10 g de caseïna III + 30 g LCa + 30 mL H ₂ O desionitzada
CasIIMCa	10 g de caseïna II + 30 g LCa + 30 mL H ₂ O desionitzada + 2 mL llet fresca
CasM Ca	10 g de caseïna I + 30 g LCa + 30 mL H ₂ O desionitzada + 2 mL llet fresca
CasCa	10 g de caseïna I + 30 g LCa + 30 mL H ₂ O desionitzada
CasIICaMg	10 g de caseïna II + 30 g LCaMg + 30 mL H ₂ O desionitzada
CasIIICaMg	10 g de caseïna III + 30 g LCaMg + 30 mL H ₂ O desionitzada
CasIIMCaMg	10 g de caseïna II + 30 g LCaMg + 30 mL H ₂ O desionitzada + 2 mL llet fresca
CasM CaMg	10 g de caseïna I + 30 g LCaMg + 30 mL H ₂ O desionitzada + 2 mL llet fresca
CasCaMg	10 g de caseïna I + 30 g LCaMg + 30 mL H ₂ O desionitzada

Taula 7.5. Mostres analitzades de pintura mural arrencada i traspassada de la col·lecció del Museu Nacional d'Art de Catalunya

Mostres	Conjunt de pintura mural	Intervenció d'arrencament i traspàs
C1, C2, C3, C4, C5, C6, C7, C8	Pintures murals de l'absis central de Sant Climent de Taüll. Procedeixen de l'església de Sant Climent de Taüll (la Vall de Boí, Alta Ribagorça) Mestre de Taüll Segle XII	Campanya 1919-1923 a càrrec d'Steffanoni, Cividini i Dalmati
M1, M2, M3, M4	Pintures murals de l'absis central de Santa Maria de Taüll. Procedeixen de l'església parroquial de Santa Maria de Taüll (Vall de Boí, Alta Ribagorça) Mestre de Santa Maria de Taüll Segle XII	Campanya 1919-1923 a càrrec d'Steffanoni, Cividini i Dalmati
B1, B2	Fragments de pintura mural de la decoració absidal del registre dels apòstols. Procedeixen de l'església de Sant Romà de les Bons (Encamp, Andorra) Mestre de Santa Coloma d'Andorra Segle XII	1928 a càrrec de Cividini
X1a, X1b, X1c	Pintures murals de la sala capitular de Santa Maria de Sixena. Procedeixen del monestir de Santa Maria de Sixena (Vilanova de Sixena, Osca)	1940-1944 a càrrec de Gudiol
X2a, X2b	Mestre de la sala capitular de Sixena c. 1200	1961 a càrrec de Pradell

Tècniques d'anàlisi. Hem utilitzat com en altres capítols, la microscòpia òptica OM, la microscòpia electrònica SEM-EDS i FESEM, la difracció de raig X μ SR-XRD i les espectroscòpies IR. Addicionalment, en els caseïnats, per a la identificació de proteïnes, ha estat especialment adequat també l'ús de la cromatografia líquida HPLC.

Volem ressaltar la versatilitat de l'espectroscòpia IR que permet identificar fases de carbonat de calci, tant amorfes com cristal·lines, i alhora les interaccions de les caseïnes amb el catió Ca^{2+} , especialment fosfats i carboxilats.

En aquesta ocasió, totes les referències de la Taula 7.4 i la majoria de mostres de la Taula 7.5 s'han analitzat amb llum sincrotró. La capacitat de focalitzar l'anàlisi μ SR-FTIR en àrees de fins a $10 \times 10 \mu\text{m}$ que possibilita la llum sincrotró, ens ha permès obtenir millors resultats que amb l'espectroscòpia μ FTIR convencional, en el sentit que s'han pogut resoldre bandes de fosfats poc clares o emmascarades en els espectres convencionals i identificar directament bandes de carboxilats. Les mesures amb μ SR-XRD s'han fet amb unes dimensions de feix $5\text{-}7 \mu\text{m} \times 35\text{-}50 \mu\text{m}$ les quals ens ha permès obtenir un perfil de distribució de compostos de les diferents capes i també identificar compostos cristal·lins minoritaris com els hidroxicarbonats o alguns fosfats.

Hem obtingut seccions transversals de les preparacions de referència de caseïnats (Taula 7.4) mitjançant un equip FIB (Focused Ion Beam) (Figura 7.6) .

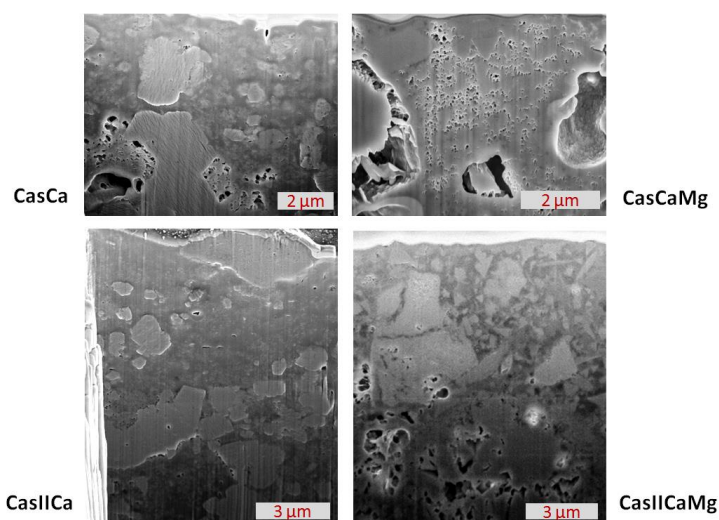


Figura 7.6. Imatges SEM de seccions transversals de preparacions de referència de caseïnats obtingudes mitjançant un equip FIB.

7.3 RESULTATS I DISCUSSIÓ

7.3.1 Caracterització de preparacions de referència de caseïnats

Les principals característiques de la reactivitat química entre la caseïna i la calç, deduïdes a partir de l'anàlisi de les preparacions CasCa, CasCaMg i CasD que hem vist al capítol anterior, es poden resumir en tres:

- Es produeix una reorganització de les diferents cadenes de proteïna de manera que la superfície de les preparacions esdevé hidròfoba i a l'interior es formen estructures reticulades.
- La caseïna interactua principalment amb el catió calci Ca^{2+} a través de la formació de fosfats i de carboxilats.
- La presència de caseïna condiona l'evolució de la carbonatació i en determina les fases i la morfologia del carbonat de calci format.

Abordem, ara, la discussió de cada un d'aquests aspectes, per tal de distingir quines són les particularitats de cada recepta pel que fa al comportament químic i veure si podem associar a cada un dels ingredients algun producte de reacció, en concret. Tenim en compte també que el formatge o la llet, utilitzats en la preparació de les referències, incorporen noves substàncies com ara lípids i carbohidrats.

7.3.1.1 Canvis en la morfologia de la caseïna a la superfície

Les superfícies de totes les preparacions de referència, realitzades ara amb caseïnes obtingudes a partir de formatge fresc (Cas II) o de llet fresca (CasIII), contenen més proteïna que a l'interior i la seva textura és contínua, poc porosa, lleugerament brillant, dura i resistent a l'aigua, igual que a les preparacions amb les caseïnes comercials CasI i CasIV que hem vist en el capítol anterior. Els espectres $\mu\text{SR-FTIR}$ de la superfície presenten també un augment de la intensitat de les bandes entre 1508 i 1516 cm^{-1} que corresponen a vibracions dels enllaços apolars, aromàtics, de certs aminoàcids de la caseïna¹³⁴ (Figura 7.7a). Aquesta major presència de grups apolars a la superfície explica la seva resistència a l'aigua.

Recordem també que la reorganització i ubicació de les diferents cadenes de α -caseïna, β -caseïna i κ -caseïna condiona la morfologia de la superfície, la qual cosa depèn del temps d'assecat. Una morfologia replegada la trobem quan a la preparació hi ha menys proporció d'aigua com en el cas de les referències CasCa i CasCaMg. Aquesta morfologia es correspon amb la definida com a n2

¹³⁴ Aminoàcids amb anells aromàtics com la fenilalanina, Phe, o el triptòfan, Trp, presenten bandes a 1519 - 1514 cm^{-1} i a 1496 cm^{-1} respectivament. A 1519 cm^{-1} també hi poden haver contribucions de l'Alanina, Ala, i de l'isoleucina, Ile, aminoàcids apolars. Recordem que les vibracions de la tirosina (Tyr-OH) també apareixen a 1516 - 1518 cm^{-1} i les de la Tyr-O⁻ a 1498 - 1500 cm^{-1} [32].

(vegeu [Capítol 6:n2](#)) en el monitoratge de l'assecat de les gotes de dispersions de caseïnat de calci. Les altres preparacions presenten una superfície més o menys llisa, amb esquerdes, coincident amb la definida com a n3 (vegeu [Capítol 6:n3](#)) perquè han tingut un assecat més lent atès que tant la caseïna obtinguda del formatge com de la llet incorporen més quantitat d'aigua per la manera com s'elaboren. El mateix passa amb la llet afegida, que també aporta més quantitat d'aigua a la barreja inicial del caseïnat. En les imatges de microscòpia electrònica de la [Figura 7.7b](#) podem veure aquestes morfologies i al mateix temps observar que no es veuen condicionades pel tipus de calç, calcíca o dolomítica.

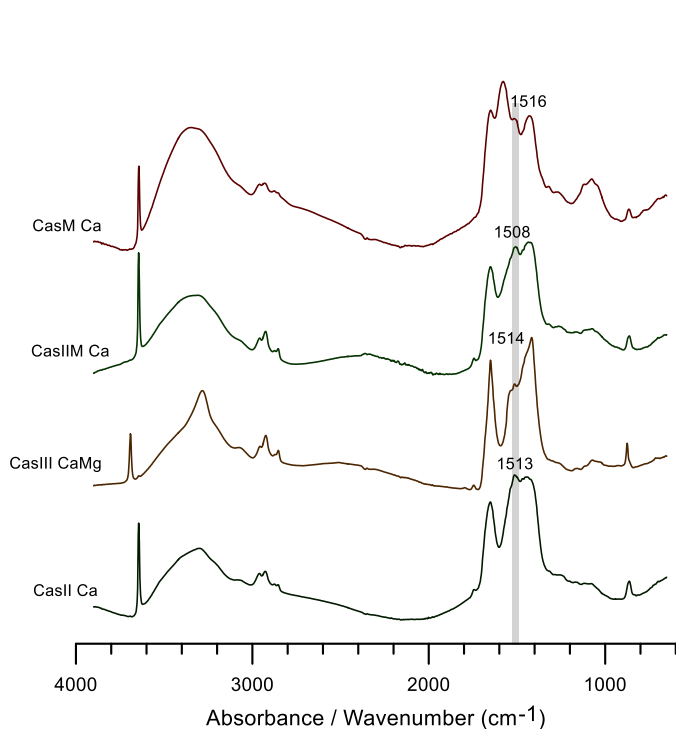


Figura 7.7a. Espectres μ SR-FTIR de la superfície de diferents preparacions de referència en les que s'hi observa les bandes relacionades amb la vibració d'enllaços aromàtics (CasII, caseïna obtinguda del formatge; CasIII, caseïna obtinguda de la llet; CasIIM, caseïna obtinguda del formatge + llet afegida; CasM, caseïna comercial + llet afegida). S'han representat aquells espectres amb bandes d'aromàtics més intenses.

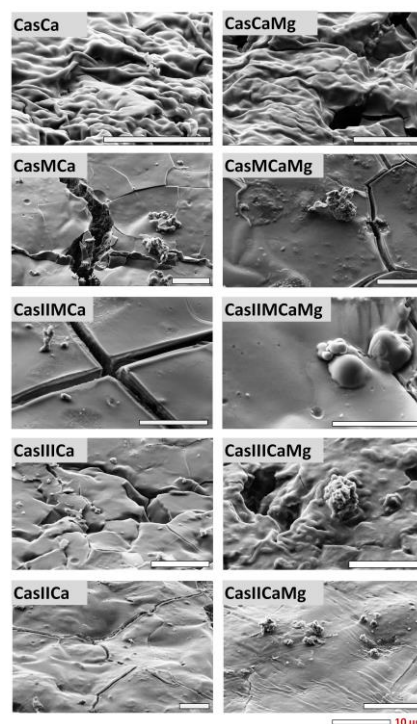


Figura 7.7b. Imatges SEM-SE (electrons secundaris) de detalls de la superfície de les diferents preparacions de referència tant amb calç calcíca com amb calç dolomítica.

En resum. A totes les referències es produeix una reorganització de les cadenes de caseïna, de manera que els grups químics apolars com els anells aromàtics es concentren a la superfície, fet que explica les característiques superficials hidròfugues dels caseïnats.

7.3.1.2 Interacció dels fosfats amb els ions Ca^{2+} i/o Mg^{2+}

Pel que fa a la presència de fosfats als caseïnats, aquí sí que hem observat diferències en els espectres d'infraroig i en les imatges i anàlisi EDS de microscòpia electrònica, segons quina sigui la recepta o formulació de partida. Mitjançant la difracció $\mu\text{SR-XRD}$ no hi hem detectat fosfats i, per tant, interpretem que presenten una naturalesa amorfa en aquestes preparacions de referència, amb només quatre anys d'envelliment.

Preparacions de referència amb caseïna comercial (CasCa i CasCaMg). Aquestes preparacions corresponen a les descrites al capítol anterior, en les que hi hem determinat fosfats orgànics, enllaçats a la caseïna, i certa proporció de fosfats lliures, inorgànics. En els espectres d'infraroig, en l'interval comprès entre 900 i 1200 cm^{-1} hi observem una banda centrada a $1076\text{-}1078\text{ cm}^{-1}$, amb dos eixamplaments, un a partir de 1100 cm^{-1} , i l'altre cap a 1050 cm^{-1} . L'aparició de bandes de poca intensitat en aquestes zones dels eixamplaments els relacionem amb la presència incipient de fosfats lliures (vegeu [Capítol 6: Figures 6.18 i 6.19](#)).

Preparacions de referència amb caseïna obtinguda de la llet (CasIIICa i CasIIICaMg) i caseïna comercial amb llet afegida (CasMCa, CasMCaMg). Hi identifiquem una major presència de fosfats lliures, probablement incorporats amb la mateixa llet. En el perfil de l'espectre d'infraroig, similar a l'anterior, hi veiem un augment en la intensitat i en el nombre de bandes dins de la regió $1020\text{-}1070\text{ cm}^{-1}$ on apareixen bandes dels fosfats inorgànics ([Figura 7.8](#)).

Quan el caseïnat s'ha preparat a partir de caseïna obtinguda de la llet (referències CasIIICa i CasIIICaMg) en els espectres s'hi defineix una nova banda cap a $1020\text{-}1030\text{ cm}^{-1}$ ([Figura 7.8](#)) molt més evident en els preparats amb calç calcítica que dolomítica. En les referències CasMCa i CasMCaMg que contenen llet afegida, en els espectres també s'hi defineix una nova banda relacionada amb fosfats lliures, aquesta a 1060 cm^{-1} , i també més notòria en el cas dels caseïnats calcítics ([Figura 7.8](#)).

En totes aquestes referències (CasMCa, CasMCaMg, CasIIICa i CasIIICaMg) al voltant de 1100 cm^{-1} , s'observen desplaçaments cap a números d'ona més elevats, $1116\text{-}1120\text{ cm}^{-1}$. Aquests desplaçaments, a banda d'indicar la interacció amb el catió calci Ca^{2+} o el catió magnesi Mg^{2+} , poden estar relacionats amb la presència d'hidrogenfosfat HPO_4^{2-} .

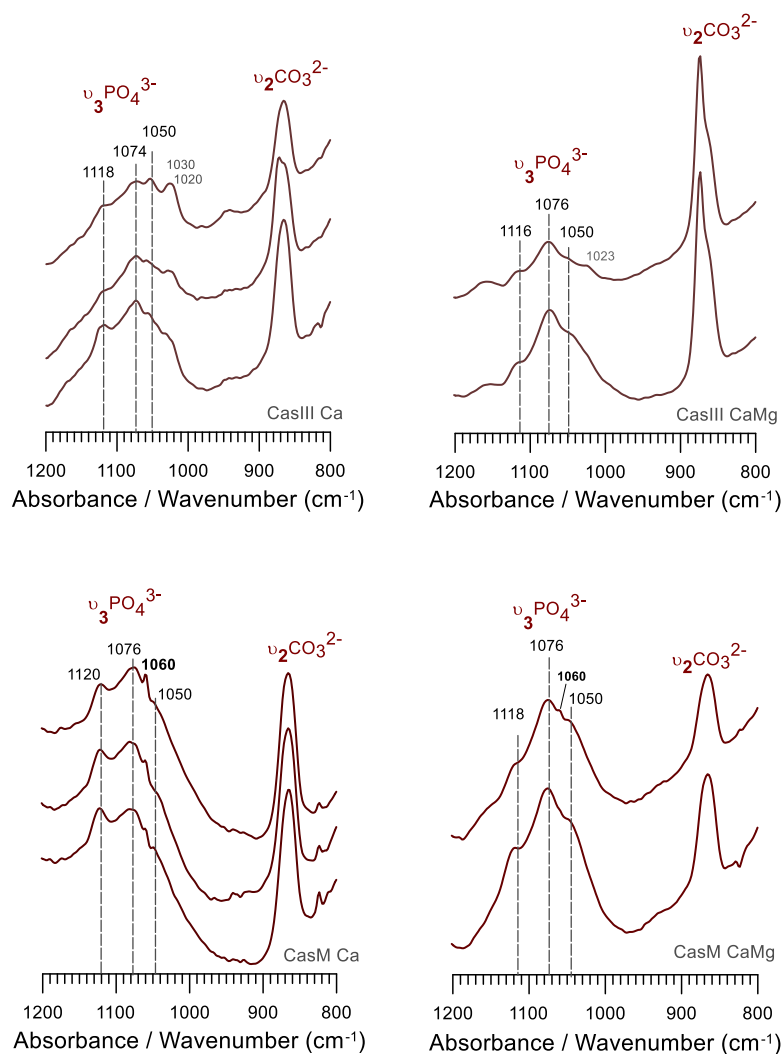


Figura 7.8. Espectres μ SR-FTIR en la regió 800-1200 cm^{-1} on hi apareixen les vibracions característiques dels fosfats (Ref. CasIIICa i CasIIICaMg amb caseïna obtinguda de la llet i Ref. CasM Ca i CasM CaMg amb caseïna comercial + llet afegida).

Preparacions de referències amb caseïna obtinguda del formatge, sense llet afegida (CasIICa i CasIICaMg) i amb llet fresca afegida (CasIIMCa i CasIIMCaMg). En aquestes preparacions hi identifiquem sobretot fosfats lliures, inorgànics. En els espectres d'infraroig hi observem la presència de bandes espectrals característiques de la **brushita** $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, DCPD, a 791, 873, 987, 1062, 1140, 1211, 3172, 3282, 3489 i 3538 cm^{-1} (Figura 7.9 i Taula 2.17).

En les referències que contenen el catió magnesi Mg^{2+} , l'espectre obtingut presenta les bandes en la posició i la intensitat relativa característica de la brushita. En canvi, en la referència CasIICa, amb calç calcítica, tot i que es mantenen les bandes a 3538 i 3489 cm^{-1} associades a les aigües d'hidratació de la brushita, el perfil espectral de la vibració $\nu_3\text{PO}_4^{3-}$ és diferent i presenta sobretot una banda intensa al voltant de 1060 cm^{-1} . La brushita és una fase precursora per a l'obtenció

d'hidroxiapatita i, per això, no descartem que es trobi en procés de transformació, en la calç calcítica. Contràriament, en les preparacions amb calç dolomítica, la brushita es manté perquè el catió magnesi Mg^{2+} presenta un fort efecte inhibidor de la formació de l'estructura cristal·lina d'hidroxiapatita i, en canvi, no afecta la formació d'altres fases més solubles, entre elles, la mateixa brushita [22].

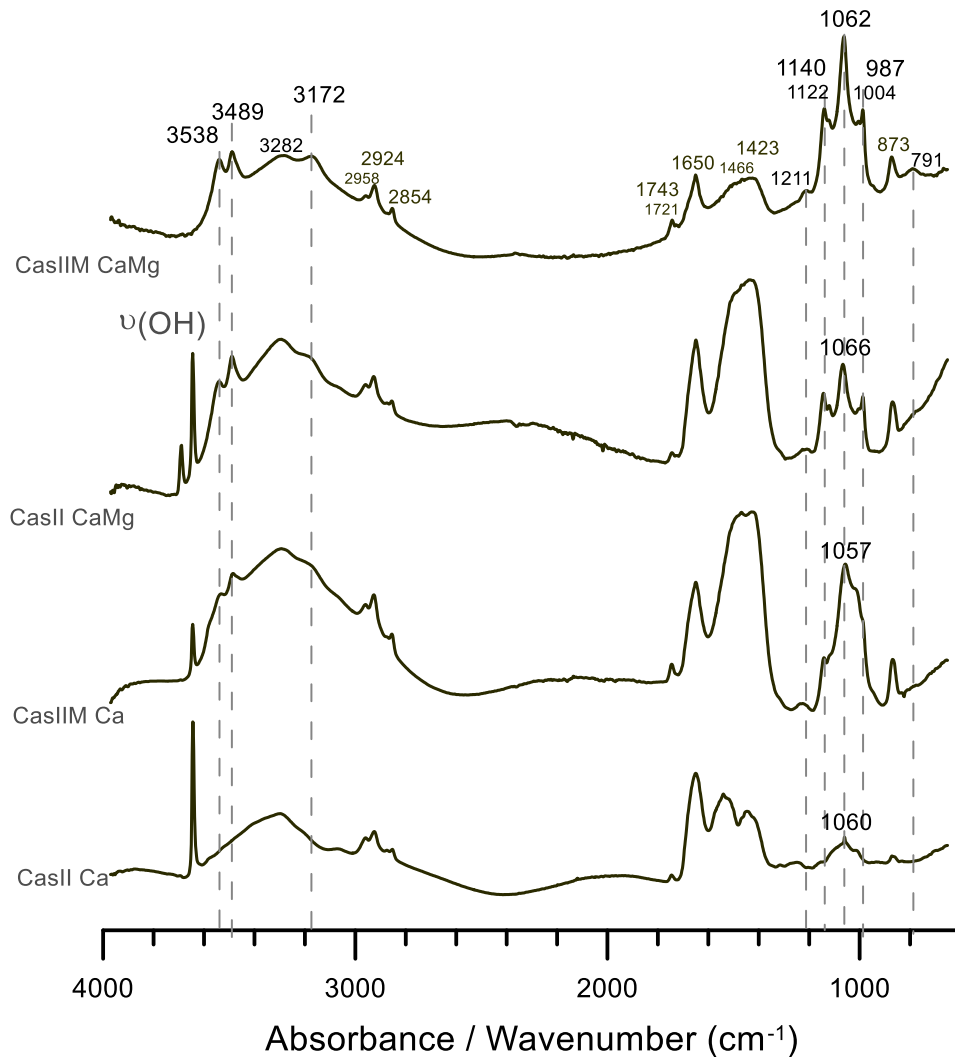


Figura 7.9. Espectres μ SR-FTIR de les preparacions de referència que contenen caseïna obtinguda a partir de formatge, sense llet afegida (CasII Ca i CasIICaMg) i amb llet afegida (CasIIM Ca i CasIIMCaMg), en els que marquem les bandes característiques de la brushita (-----).

En les preparacions amb caseïna obtinguda del formatge, en ser observades amb microscòpia electrònica i analitzades per EDS, hi determinem la presència d'uns nòduls rics en els elements P i Ca (Figura 7.10a). Aquests nòduls no els identifiquem ni en les referències que contenen caseïna comercial ni en les referències amb caseïna obtinguda a partir de la llet. Per la seva forma i la seva mida, al voltant de 10-15 μ m, relacionem els nòduls de P i Ca amb les micel·les de caseïna. Recordem que aquestes micel·les, estabilitzades per la repulsió electroestàtica entre grups polars,

es destrueixen quan el pH del medi baixa per sota del punt isoelèctric de la proteïna, circumstància que es dona en utilitzar additius àcids per preparar la caseïna a partir de la llet. En canvi, aquestes micel·les poden quedar protegides en el formatge i amb ell incorporar-se al caseïnat de calci. Això ens suggereix que els fosfats lliures identificats a través de l'espectroscòpia d'infraroig en aquestes referències no siguin de nova formació, sinó que poden correspondre als mateixos fosfats de les micel·les de caseïna, sobretot si tenim en compte que s'ha proposat una estequiometria per aquests fosfats propera a la de la brushita [23]. Pensem que els fosfats de les micel·les poden experimentar també transformacions de fase, fins a arribar a compostos més estables com l'hidroxiapatita. En el cas d'un entorn amb presència d'ions magnesi Mg^{2+} , aquestes transformacions no estaran tan afavorides a conseqüència de l'efecte inhibitor del magnesi que hem descrit en el paràgraf anterior.

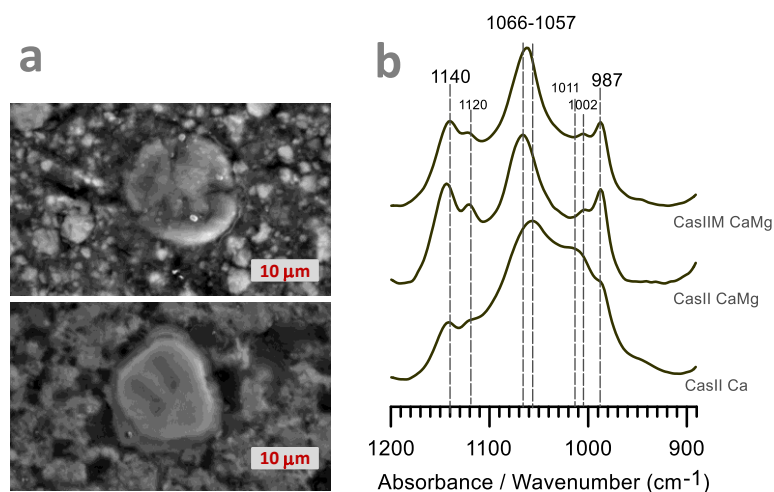


Figura 7.10. a: Imatges SEM-SE (electrons secundaris) de nòduls rics en P i Ca identificats a la referència CasII Ca, amb caseïna obtinguda del formatge.

b: Detall dels espectres μ SR-FTIR en la regió $900-1200\text{ cm}^{-1}$ on hi apareixen bandes característiques de la brushita, més clares en les referències amb calç dolomítica CasIIMCaMg i CasIICaMg. S'observen variacions en la intensitat i posició de les bandes en la referència CasIICa amb calç calcítica. Totes són preparacions de referència amb caseïna obtinguda a partir de formatge, sense llet afegida (CasIICa i CasIICaMg) i amb llet afegida (CasIIMCaMg).

En resum. Les caseïnes obtingudes a partir de la llet o la llet afegida incorporen a la mescla un major percentatge de fosfats lliures, comparat amb les caseïnes comercials, fet que s'observa per un augment de la intensitat i del nombre de bandes dins de la regió $1020-1070\text{ cm}^{-1}$ dels espectres d'infraroig. La presència de nòduls amb P i Ca (que contenen brushita que es pot transformar en hidroxiapatita) són un indicador que ha estat emprada una caseïna obtinguda a partir de formatge per elaborar el caseïnat.

7.3.1.3 Interacció dels grups carboxílics amb els ions Ca^{2+} i/o Mg^{2+}

En la regió de l'espectre d'infraroig compresa entre $1500\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$, on apareixen les vibracions de tensió asimètrica dels carboxilats -COO^- , hi observem la presència de diverses bandes en totes les preparacions de referència. Ara bé, el número i posició d'aquestes bandes varia en funció de quina sigui la recepta de partida i, per tant, dels ingredients que contenen.

Preparacions de referències amb caseïna obtinguda del formatge, sense llet afegida (CasIICa) i amb llet fresca afegida (CasIIMCa). En aquestes preparacions s'hi troben carboxilats d'àcids grassos, resultat de la reacció dels lípids làctics que poden introduir-se amb el mateix formatge. En els espectres d'infraroig de les referències CaIICa i CaIIMCa observem bandes a 1534 i 1574 cm^{-1} que associem al doblet de la vibració $\nu_{\text{as}}\text{COO}^-$ dels **carboxilats d'àcids grassos de Ca**, perquè en l'espectre també identifiquem bandes característiques dels lípids, com la banda a 1744 cm^{-1} que correspon a la vibració de tensió $\nu(\text{C}=\text{O})$ de l'enllaç èster dels triglicèrids, i les bandes a 2852 , 2922 i 2957 cm^{-1} de la vibració $\nu(\text{CH})$ dels grups metil i metilè característiques dels àcids grassos (Figura 7.11).

Preparacions de referència amb caseïna comercial i llet fresca afegida CasMCa i CasMCaMg. En les preparacions amb calç calcítica que contenen llet fresca afegida, determinem en els espectres d'infraroig una banda a 1577 cm^{-1} que pot correspondre a vibracions dels **aspartats**, amb coordinació de pont, i/o dels **glutamats** amb coordinació monodentada (Figura 7.11 contextualitzada a la Figura 7.12)¹³⁵. En el cas de preparacions amb calç dolomítica, observem aquesta banda a freqüències lleugerament més elevades, a 1585 cm^{-1} . Com que les condicions de carbonatació han estat les mateixes, podem relacionar-la amb la formació d'**aspartats i/o glutamats** influenciats per la presència del catió magnesi Mg^{2+} , que com hem vist en capítols anteriors [24] afavoreix la coordinació monodentada (Figura 7.11 contextualitzada a la Figura 7.12).

¹³⁵ En les preparacions de referència de caseïnes comercials CasD, hem determinat a 1579 cm^{-1} les vibracions dels aspartats/ glutamats.

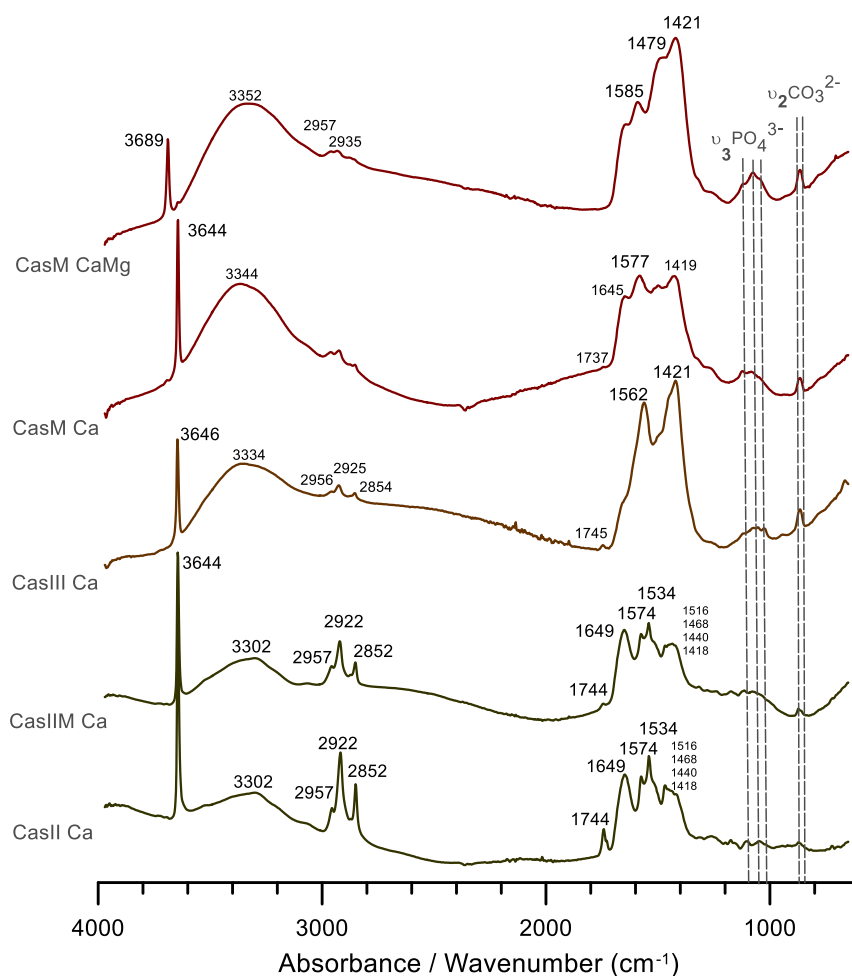


Figura 7.11. Espectres $\mu\text{SR-FTIR}$ de diferents preparacions de referència, on hi observem en la regió $1500\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ bandes corresponents a diferents tipus de carboxilats. Referències amb caseïnes obtingudes del formatge (CasII Ca i CasIIM Ca), amb caseïna obtinguda de la llet (CasIIICa), amb caseïna comercial + llet afegida (CasM Ca i CasM CaMg) (s'han representat aquells espectres on la intensitat de les bandes dels carboxilats és més gran).

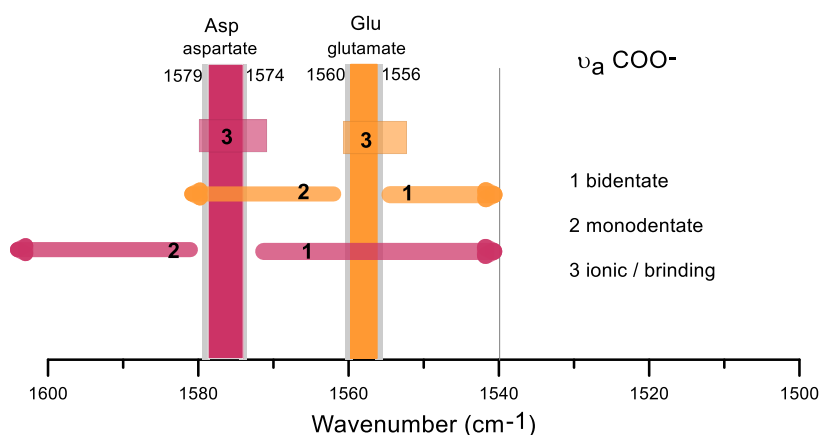


Figura 7.12. Esquema de la localització de les vibracions de tensió asimètrica $\nu_a \text{COO}^-$ dels glutamats i aspartats en l'espectroscòpia FTIR segons quin sigui el mode de coordinació: (1) bidentada, amb desplaçaments cap a números d'ona més baixos, respecte de la posició del carboxilat iònic; (2) monodentada, amb desplaçaments cap a números d'ona més alts; o (3) de pont, al voltant de les posicions dels carboxilats iònics.

Preparacions de referència amb caseïna obtinguda de la llet (CasIIICa i CasIIICaMg). En els espectres d'infraroig d'aquestes preparacions hi observem una banda intensa a 1562 cm^{-1} (Figura 7.11). La intensitat d'aquesta banda pot ser explicada per diferents motius. El tractament àcid de la llet per obtenir la caseïna pot haver protonat¹³⁶ els aminoàcids glutamina i asparagina de manera que augmenta el nombre de glutamats i aspartats amb potencialitat per reaccionar amb el Ca^{2+} o el Mg^{2+} . Per altra banda, aquest mateix tractament àcid, concretament, amb àcid acètic, pot haver deixat residus que reaccionin i formin acetat de calci, que presenta vibracions properes a aquest número d'ona.

En resum. El tipus de carboxilats formats poden ser un indicatiu addicional per determinar els ingredients de partida en la recepta del caseïnat de calci. Quan s'afegeix llet a la caseïna industrial, es detecten més fàcilment els aspartats i glutamats formats per la caseïna. Si la caseïna s'obté del formatge, la presència de carboxilats d'àcids grassos és molt notòria.

7.3.1.4 Lípids

Tant el formatge com la mateixa llet, a banda de la caseïna contenen altres substàncies de diferent naturalesa -greixos, carbohidrats com la lactosa, i altres proteïnes- que queden incorporats, en més o menys extensió, en els caseïnats de calci.

L'espectre d'infraroig de la caseïna obtinguda de la llet, comparat amb l'espectre de la caseïna comercial, presenta diferències a causa d'una major presència de lípids que no s'han eliminat durant la preparació. Hi observem una banda a 1746 cm^{-1} de la vibració $\nu(\text{C}=\text{O})$ de l'enllaç èster dels triglicèrids, les bandes a 2925 i 2854 cm^{-1} de la vibració $\nu(\text{CH})$ dels grups metil i metilè dels àcids grassos, una banda a 1163 cm^{-1} pròpia dels greixos d'origen animal i també bandes a 1455 , 1378 , i 721 cm^{-1} totes elles característiques dels lípids (Figura 7.13A). Algunes d'aquestes bandes dels lípids, com la banda al voltant de 1160 cm^{-1} , es fan evidents en els espectres de les preparacions que contenen aquesta caseïna i de les preparacions amb llet afegida (Figura 7.13B). La intensitat d'aquesta banda és menor a les preparacions elaborades amb caseïna obtinguda a partir del formatge, on hi hem identificat carboxilats d'àcids grassos.

¹³⁶ Aquesta protonació es produeix, per exemple, en la hidròlisi de la caseïna amb àcid clorhídric 6M

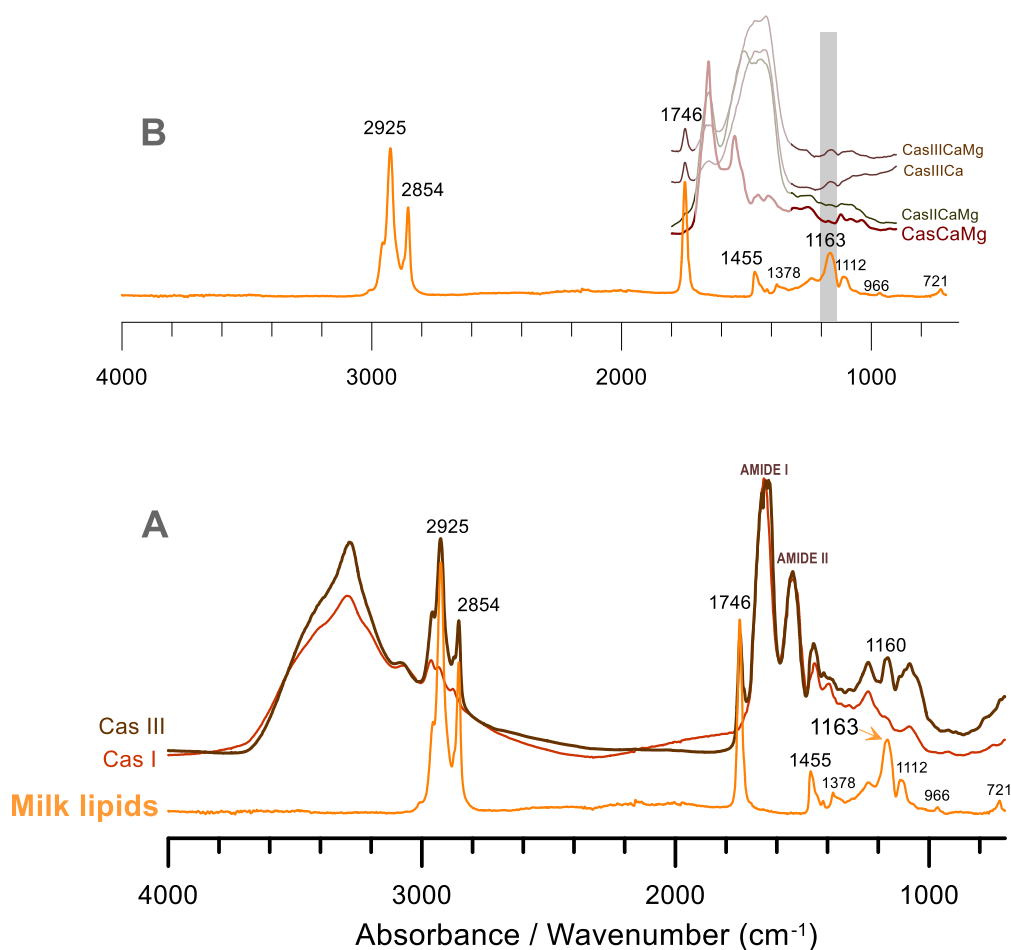


Figura 7.13. Espectres μ FTIR de productes emprats o presents en les preparacions de referència de caseïnats. En groc es presenta l'espectre de la fracció de lípids separada en l'elaboració de la caseïna a partir de la llet. **A:** es compara l'espectre dels lípids de la llet amb l'espectre de la caseïna comercial Cas I i el de la caseïna obtinguda a partir de la llet Cas III. **B:** s'indica la banda al voltant de 1160 cm^{-1} , característica dels greixos animals, en diferents preparacions, de més a menys intensitat seguint l'ordre: Ref. CasIII CaMg (caseïna obtinguda de la llet), Ref. CasII CaMg (caseïna obtinguda del formatge) i Ref. CasCaMg (caseïna comercial).

7.3.1.5 Evolució de la carbonatació

En les diferents formulacions, la influència de la caseïna sobre el procés de carbonatació és la mateixa. En totes elles, identifiquem hidròxids, portlandita $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i brucita $\text{Mg}(\text{OH})_2$, que no han carbonatat (**Figura 7.14**). En les referències que contenen calç dolomítica, la presència de brucita $\text{Mg}(\text{OH})_2$ és notable, en consonància amb els resultats de l'estudi de morters dolomítics,

mentre que en les de calç calcítica la determinem en molt baixa proporció com correspon a la composició de partida de la calç emprada¹³⁷.

El carbonat de calci que es forma en totes les preparacions de referència és, majoritàriament, de naturalesa amorfa, **ACC**, i es manté en el transcurs del temps, com hem vist ja en els caseïnats del capítol anterior. També hi identifiquem calcita i vaterita. La presència d'aragonita és molt escassa. L'hem determinat a través de l'anàlisi μ SR-XRD en la Ref CasIICa a prop de partícules de periclasse MgO contingudes en el morter calcític (**Figura 7.15**). En les referències amb calç dolomítica, probablement, la interacció entre la caseïna i el mateix hidròxid de magnesi $\text{Mg}(\text{OH})_2$ no facilita un augment de la concentració d'ions Mg^{2+} en el medi on precipita el carbonat de calci suficient perquè es doni la relació $[\text{Ca}^{2+}]/[\text{Mg}^{2+}]$ en les condicions necessàries per a la formació d'aragonita (vegeu **Capítol 5**).

La formació de **vaterita** es veu afavorida pel pas del temps. A la **Figura 7.16** es presenten seqüències de difractogrames μ SR-XRD on es mostra com es va formant vaterita des de la superfície cap a l'interior, concretament per a les preparacions CasCa i CasCaMg al cap de 4 anys de carbonatació. La vaterita també s'ha detectat a la preparació CasIIICaMg (**Figura 7.14**). En altres preparacions de referència, com a la CasIICa que conté caseïna obtinguda del formatge, no es detecta vaterita fins al cap de 6 anys de carbonatació (**Figura 7.17**).

És interessant ressaltar que en l'anàlisi μ SR-XRD, juntament amb la vaterita, hem determinat la presència de **defernita** (**Figura 7.14**). Es tracta d'un hidroxicarbonat de calci hidratat $\text{Ca}_6(\text{CO}_{2,65})_2(\text{OH})_{0,657}(\text{H}_2\text{O})_2$. La seva presència és conseqüència del procés gradual de transformació que experimenta l'hidròxid de calci $\text{Ca}(\text{OH})_2$, que abans de transformar-se en carbonat de calci CaCO_3 passa per espècies intermèdies hidratades. L'estequiometria amb nombres decimals de la defernita n'és un cas. Aquestes fases es formen en molt poca proporció durant la carbonatació de ciments i de morters i, per tant, es detecten amb dificultat amb XRD perquè, a més a més, acostumen a ser poc cristal·lines [25]. Pensem que la presència de la caseïna en les nostres preparacions de referència, que fa més lent el procés de carbonatació, ha facilitat la identificació de la defernita.

Podem veure a la **Figura 7.14**, que en les preparacions de referència amb calç dolomítica, conjuntament amb la brucita $\text{Mg}(\text{OH})_2$ encara hi queda portlandita $\text{Ca}(\text{OH})_2$ que no ha carbonatat, fet que condiciona la reactivitat del $\text{Mg}(\text{OH})_2$ com hem vist en el Capítol 5. Per això, en les preparacions de referència de caseïnats amb calç dolomítica no hem determinat cap dels possibles productes de reacció del catió magnesi Mg^{2+} amb el CO_2 .

¹³⁷ La calç comercial emprada compleix criteris de la norma European Standard EN-459-1:2015 segons la qual conté un 97-98% de CaCO_3 i la resta pot correspondre a MgCO_3 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 i/o SiO_2 .

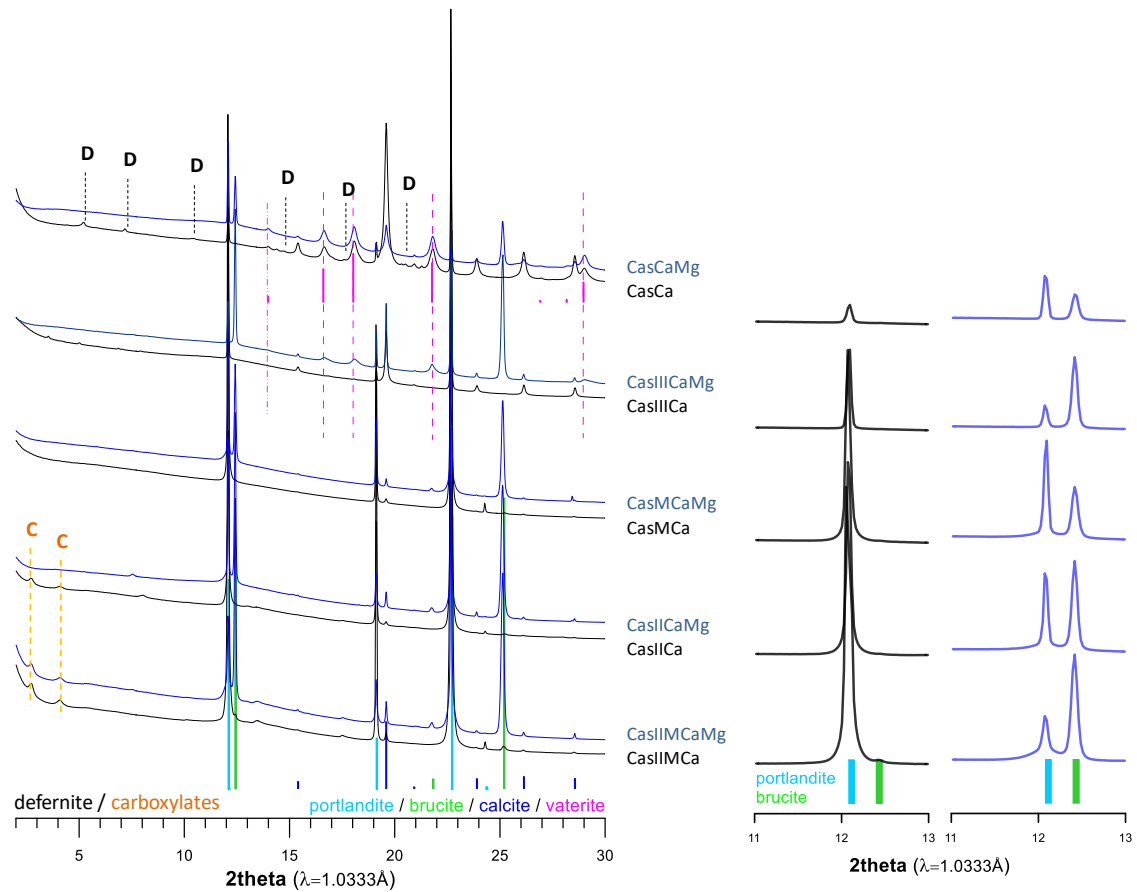


Figura 7.14. Difractogrames μ SR-XRD obtinguts de seccions transversals de 26 μ m de gruix del conjunt de preparacions de referència de caseïnats de calci amb calç calcítica i dolomítica (després de 4 anys de carbonatació). **A la dreta:** ampliació per fer més evident la presència dels hidròxids. En les preparacions de referència amb caseïna obtinguda a partir del formatge (CasIICa, CasIIMCa i CasIIMCaMg) s’hi determina la presència de carboxilats d’àcids grassos (esteàric i palmític) també identificats mitjançant l’espectroscòpia d’infraroig (Figura 7.9).

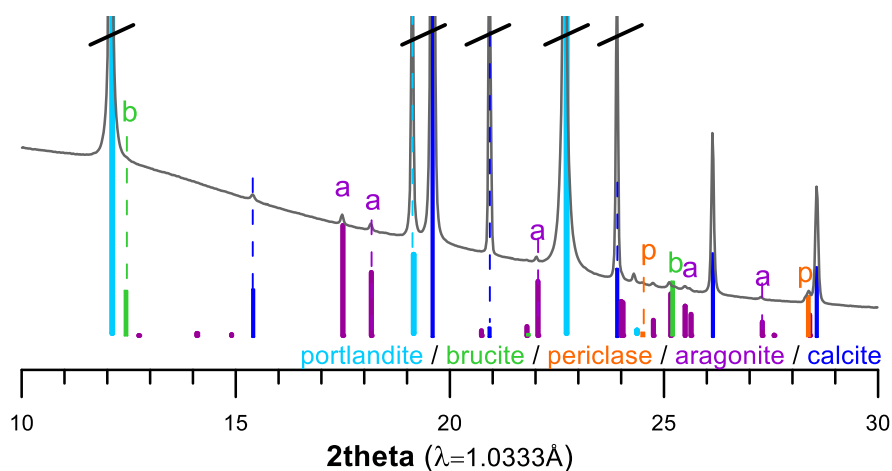


Figura 7.15. Difractograma μ SR-XRD obtingut d’una secció transversal de 26 μ m de gruix de la preparació de referència de calç calcítica CasIICa (després de 4 anys de carbonatació) on s’hi detecta aragonita CaCO_3 juntament amb periclase MgO i brucita $\text{Mg}(\text{OH})_2$, en petita proporció.

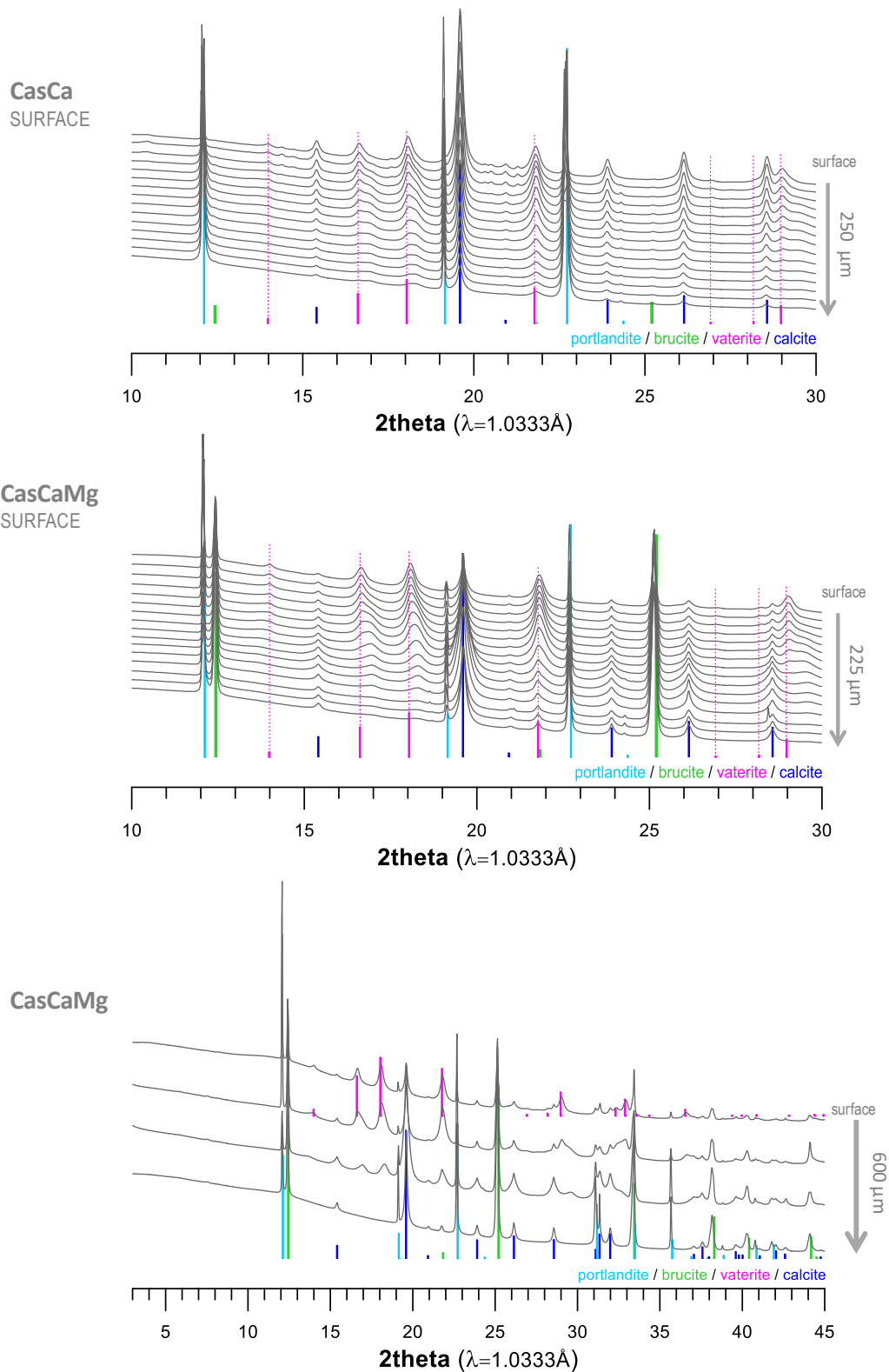


Figura 7.16. Seqüències de difractograms $\mu\text{SR-XRD}$ de seccions transversals de 26 μm de gruix de les preparacions de referència CasCa i CasCaMg, després de 4 anys de carbonatació. S'observa com es va formant vaterita des de la superfície cap a l'interior i com l'evolució fa que la vaterita sigui més cristal·lina a la superfície.

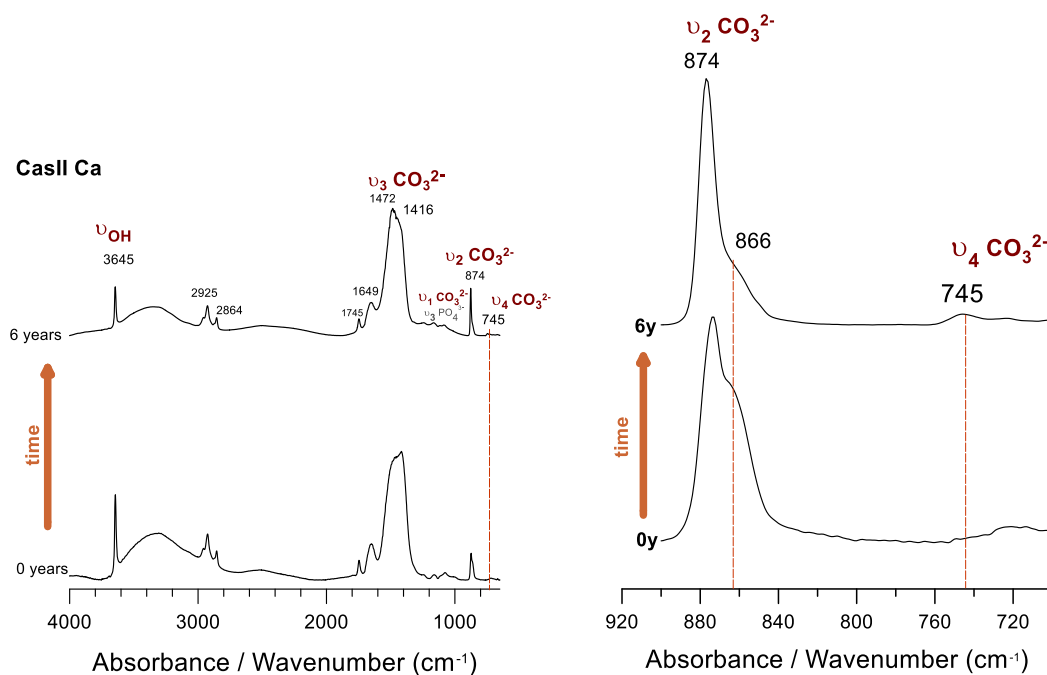


Figura 7.17. Espectres μ FTIR que mostren l'evolució temporal de la carbonatació a la superfície de la referència CasII Ca després de 6 anys de carbonatació. Amb el pas del temps es forma vaterita (banda a 745 cm^{-1}) i encara s'hi determina ACC (bandes a 1472 i 1416 cm^{-1} i banda a 866 cm^{-1}).

En resum. Independentment de quin sigui l'origen de la caseïna -comercial o obtinguda a partir de la llet o del formatge- aquesta té els mateixos efectes sobre el procés de carbonatació, de manera que el fa més lent perquè dificulta la dissolució de les partícules dels hidròxids, dificulta la difusió del CO_2 des de la superfície a l'interior i es produeixen interaccions amb el catió calci Ca^{2+} . Conseqüència d'això és que en els caseïnats s'hi determinen hidròxids que no han carbonatat, i també fases formades en els estadis inicials de la carbonatació com la defernita (en baixa proporció) i l'ACC i la vaterita, conjuntament amb la calcita, formada des d'un inici. Aquest resultat es dona per igual tant si la calç és calcítica com dolomítica.

7.3.1.6 Síntesi del comportament químic de cada tipus d'ingredient dels caseïnats

A partir dels resultats obtinguts, resumits a les taules 7.7 i 7.8 veiem que els indicis que ens permeten determinar quins han estat els ingredients de les formulacions dels caseïnats, ens els proporcionen especialment: (i) la presència de determinats fosfats i nòduls de P i Ca i (ii) el tipus de carboxilat format. Recopilem a la Taula 7.9 els principals trets distintius de cada ingredient. Podem concloure que les substàncies que ara identifiquem en les capes d'intervenció de pintura traspassada es poden arribar a correlacionar amb els ingredients que es van fer servir en el passat durant les diferents campanyes d'arrencament i traspàs.

Taula 7.6. Taula resum de les substàncies identificades a les preparacions de referència amb calç calcítica

				Portlandita	Brucita	Periclasa	Defernita	ACC	Calcita	Vaterita	Aaragonita	Fosfats Ca	Lípids	Carboxilats àcids grassos	Carboxilats proteïna	Aromàtics		
Cas I	CasCa	llet	S															
			I															
	CasMCa		S															
			I															
Cas II	CasIIMCa	S																
		I																
	CasIICa	S																
		I																
Cas III	CasIIICa	S																
		I																

S: superfície / I: interior



Taula 7.7. Taula resum de les substàncies identificades a les preparacions de referència amb calç dolomítica

				Portlandita	Brucita	Periclasa	ACC	Calcita	Vaterita	Aaragonita	Fosfats Ca	Lípids	Carboxilats àcids grassos	Carboxilats proteïna	Aromàtics		
Cas I	CasCaMg	llet	S														
			I														
	CasMCaMg		S														
			I														
Cas II	CasIIMCaMg	S															
		I															
	CasIICaMg	S															
		I															
Cas III	CasIIICaMg	S															
		I															

S: superfície / I: interior



Taula 7.8. Resum dels principals trets distintius relacionats amb els ingredients de les receptes de caseïnats

Formulacions amb caseïna obtinguda del formatge	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Carboxilats d'àcids grassos (bandes d'infraroig: doblet ν_{as} a 1534 i 1574 cm^{-1}) ▪ Fosfats tipus brushita $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (bandes d'infraroig: 1060-1066 cm^{-1}.) ▪ Nòduls de P i Ca (identificats per SEM-EDS)
Formulacions amb caseïna obtinguda de la llet	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Carboxilats (banda d'infraroig: 1560 cm^{-1}) ▪ Lípids d'origen animal (banda d'infraroig: augment d'intensitat a $\sim 1160 \text{ cm}^{-1}$)
Formulacions amb llet afegida	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Carboxilats (bandes d'infraroig: $\sim 1577^{138} \text{ cm}^{-1}$ pel Ca^{2+} i $\sim 1585 \text{ cm}^{-1}$ pel Mg^{2+}). ▪ Lípids d'origen animal (banda d'infraroig: augment d'intensitat a $\sim 1160 \text{ cm}^{-1}$)

7.3.2 Caracterització de mostres de pintura mural arrencada i traspassada

7.3.2.1 Identificació de proteïnes: caseïna i cola animal

Iniciem la caracterització de les mostres dels conjunts de pintura històrica corroborant que certament els adhesius de traspàs estan elaborats amb caseïna. Per fer-ho hem recorregut a la cromatografia líquida HPLC que ens permet distingir entre proteïnes, en el nostre cas, entre caseïna i cola animal. Els espectres obtinguts amb la tècnica d'espectroscòpia d'infraroig de les proteïnes, presenten moltes similituds entre ells. En el cas dels espectres de la caseïna i de la cola animal, s'observa alguna variació en la regió 2800-3000 cm^{-1} on figuren les vibracions $\nu(\text{CH})$ dels enllaços metil i metilè, a conseqüència de les diferències en l'estructura primària que impliquen variacions en la seqüència i proporció d'enllaços C-H de les cadenes laterals dels aminoàcids. Ara bé, el pas del temps i la reactivitat química, provoquen que es modifiqui el perfil espectral d'aquesta regió i que ja no ens resulti útil per a distingir entre els dos tipus de proteïna i, encara menys, per a identificar-les si estan mesclades (Figura 7.18).

En canvi, a través de la cromatografia líquida podem obtenir el percentatge d'aminoàcids presents en una mostra concreta i comparar-los amb la distribució de percentatges característica de cada proteïna, relacionada amb la seva estructura primària. Veiem a la Figura 7.19 que la distribució és clarament diferent entre la caseïna i la cola animal. Malgrat la dificultat afegida que suposa que les proteïnes estiguin barrejades, la cromatografia líquida ha estat útil per identificar els ingredients proteics utilitzats en els adhesius de traspàs que, efectivament, contenen caseïna, com indiquen les anàlisis de mostres del conjunt pictòric de Sixena, per exemple.

¹³⁸ Aquesta banda és propera als resultats que hem obtingut pels carboxilats amb les preparacions de referència CasD2-1 a 1579 cm^{-1} .

Conjunt de pintura mural de Sixena. Hem analitzat 4 mostres del conjunt de pintura mural de la sala capitular de Santa Maria de Sixena, que va ser arrencat i traspassat en dues intervencions diferents després d'estar afectat per un incendi del 1936. El primer arrencament, mostres X1, va anar a càrrec de Josep Gudiol, en la campanya 1940-1944, probablement seguint la tradició llombarda. El segon arrencament del 1961, mostres X2, el va dur a terme Joaquim Pradell, clarament, seguint la tradició instaurada per Manel Grau. Hem analitzat dues mostres de cada intervenció: una de la superfície de la pintura i una altra de l'interior corresponent a la capa d'intervenció amb el probable caseïnat.

Veiem en els resultats de l'anàlisi cromatogràfica representats a la **Figura 7.20** que en la mostra X2 superficial la relació d'aminoàcids és comparable a la relació que es troba a una cola proteica. Aquesta cola proteica identificada a la superfície pot correspondre a residus no eliminats durant l'arrencament a *strappo*. A la mateixa **Figura 7.20**, observem que a la resta de mostres el percentatge d'aminoàcids indica una barreja de cola animal i **caseïna**. A les capes internes, la cola proteica pot ser-hi per haver estat un dels ingredients de la recepta original del caseïnat preparat pels restauradors, seguint les formulacions de Secco Suardo.

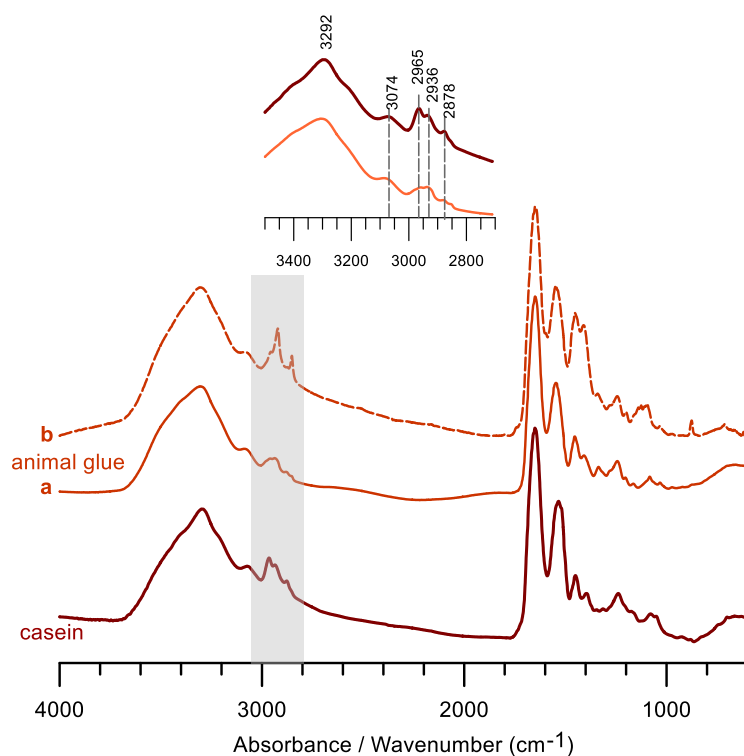


Figura 7.18. Espectres μ FTIR de la caseïna i de la cola anima. **a**- cola animal sense envellir; **b**- cola animal després de 2 anys d'haver-se aplicat sobre una capa de morter de calç. Les modificacions més importants s'observen en la regió $2800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$, corresponents a les vibracions $\nu(\text{CH})$ metil i metilè.

Estat de conservació de les pintures murals arrencades i traspassades amb caseïna

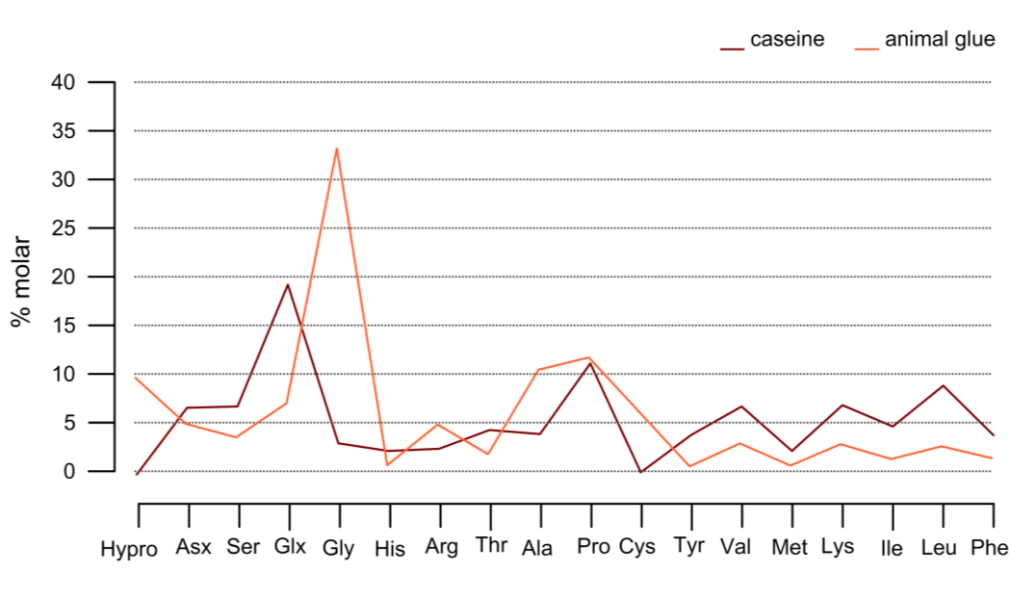


Figura 7.19. Distribució del percentatge d'aminoàcids determinats per HPLC comparats entre la caseïna i la cola animal [Glx= Glu+ Gln i Asx= Asp + Asn].

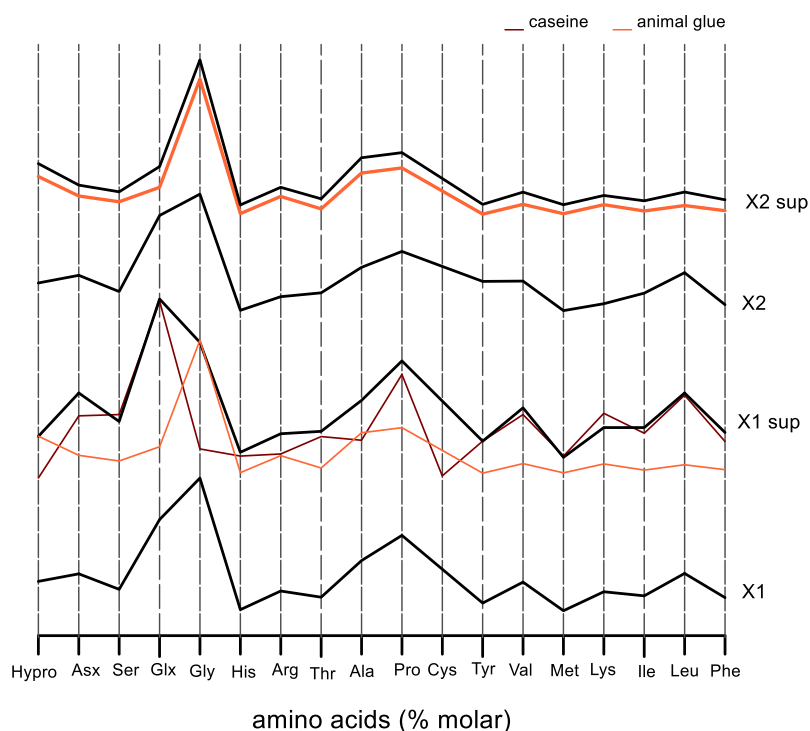


Figura 7.20. Relació d'aminoàcids obtinguts de l'anàlisi per HPLC de mostres de pintura X1 (Gudiol) i X2 (Pradell), tant de la superfície com de l'interior de la capa de caseïnat [Glx= Glu+ Gln i Asx= Asp + Asn].

Del conjunt de resultats, ens crida l'atenció la presència de caseïna a la superfície de la pintura arrencada i traspassada en la campanya 1940-1944 (mostra X1 superficial). Aquesta dada és significativa, perquè pot ser indicativa de l'ús de **llet com a fixatiu** per protegir la pintura abans de realitzar el procés d'arrencament. Probablement, Josep Gudiol, tot seguint la tradició llombarda, en

trobar-se unes pintures descohesionades i poroses pels efectes del foc, va impermeabilitzar-les amb llet, tal com sabem que feien en el taller de restauració Gudiol-Asturiol durant les intervencions del segle XX.

En resum. En caseïnats preparats a principis del segle XX per a l'arrencament i traspàs de pintura mural, seguint la tradició llombarda, s'hi ha identificat cola animal conjuntament amb la caseïna.

7.3.2.2 Evolució de la carbonatació

Al voltant de cent anys després de l'arrencament i traspàs de les pintures murals, en les capes d'intervenció de les mostres analitzades encara hi detectem, de forma molt residual, hidròxid de calci $\text{Ca}(\text{OH})_2$ que no ha carbonatat (mostres B de Sant Romà de les Bons, vegeu [Taula 7.5](#)). També hi detectem quantitats significatives d'hidròxid de magnesi $\text{Mg}(\text{OH})_2$, la qual cosa relacionem amb l'ús de calç dolomítica (mostres C de Sant Climent de Taüll i mostres X de Santa Maria de Sixena, vegeu [Taula 7.5](#)). Pel que fa als productes de carbonatació del calci, en totes les mostres, hi determinem **carbonat de calci amorf, ACC, calcita** i també **vaterita**. ([Figura 7.21](#))

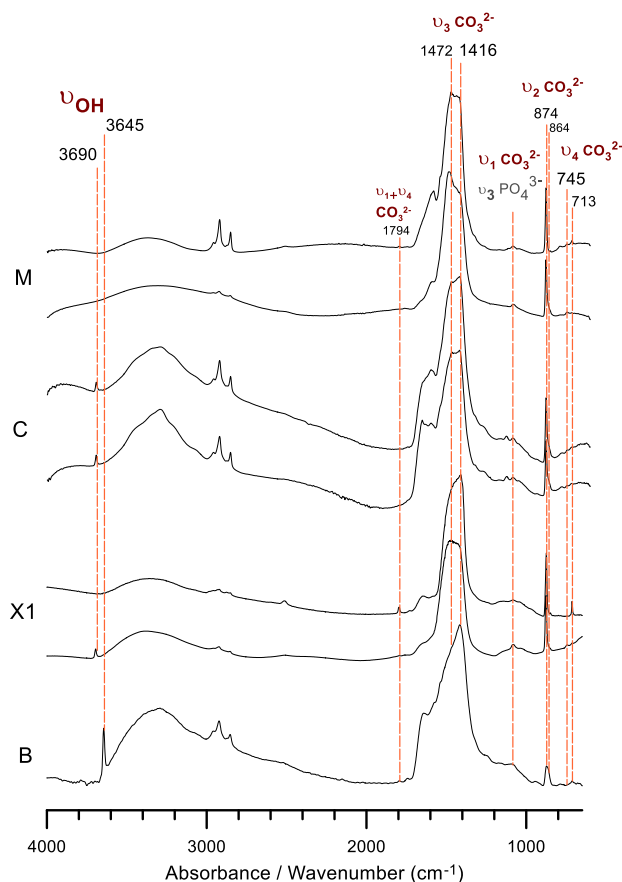


Figura 7.21.

Espectres $\mu\text{SR-FTIR}$ i μFTIR de diferents mostres de capes d'intervenció on s'observa la presència d'ACC (doblet a 1472 i 1416 cm^{-1} i banda ampla a 866 cm^{-1}), de calcita (bandes a 874 i 713 cm^{-1}) i de vaterita (banda a 745 cm^{-1}). També s'hi determina la presència de νOH dels hidròxids, a 3690 cm^{-1} ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) i a 3645 cm^{-1} ($\text{Ca}(\text{OH})_2$).

La tendència de la vaterita a anar-se formant amb el pas del temps, que hem identificat en les preparacions de referència, es confirma en aquestes mostres, en les que determinem la vaterita distribuïda homogèniament per tota la capa d'intervenció fins a arribar als materials originals. Un exemple el podem veure a la **Figura 7.22**, que correspon a una mostra M de les pintures de Santa Maria de Taüll, on la vaterita és present a tot el gruix que es mostra de la capa d'intervenció amb calç calcítica.

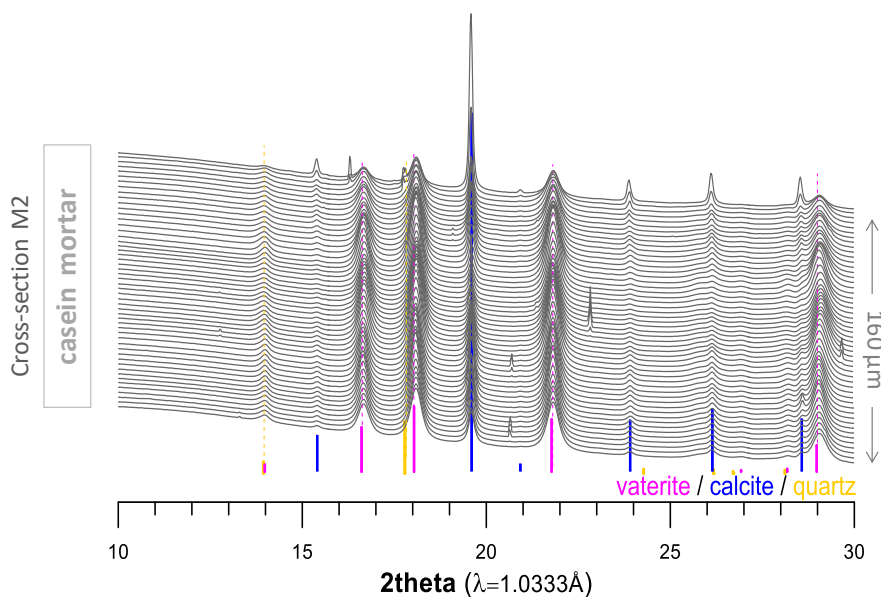


Figura 7.22. Seqüència de difractograms μ SR-XRD ($\lambda=1.0333 \text{ \AA}$) d'un recorregut de $160 \mu\text{m}$ de profunditat de la capa d'intervenció amb caseïna d'una secció transversal de $26 \mu\text{m}$ de gruix d'una mostra M2 de les pintures de Santa Maria de Taüll.

A la **Figura 7.23**, que correspon a una altra mostra de Santa Maria de Taüll, també veiem que la vaterita que s'ha anat formant després d'uns 100 anys d'envelliment es troba distribuïda per tota la capa de morter i que, en aquest cas, ha penetrat cap a les capes originals. La presència de vaterita conjuntament amb calcita s'observa tant si la calç és calcítica com dolomítica, com veiem a la mateixa **Figura 7.23**, en comparar un difractograma d'una mostra de Santa Maria de Taüll (mostra M amb calç calcítica) amb un altre difractograma d'una de mostra de Sant Climent de Taüll (mostra C amb calç dolomítica).

Amb el pas del temps els materials orgànics, com la caseïna, poden transformar-se i evolucionar fins a la formació d'oxalats. No obstant això, en les capes d'intervenció analitzades pràcticament no detectem oxalats, només en algun cas i en proporcions molt minses (**Figura 7.24**).

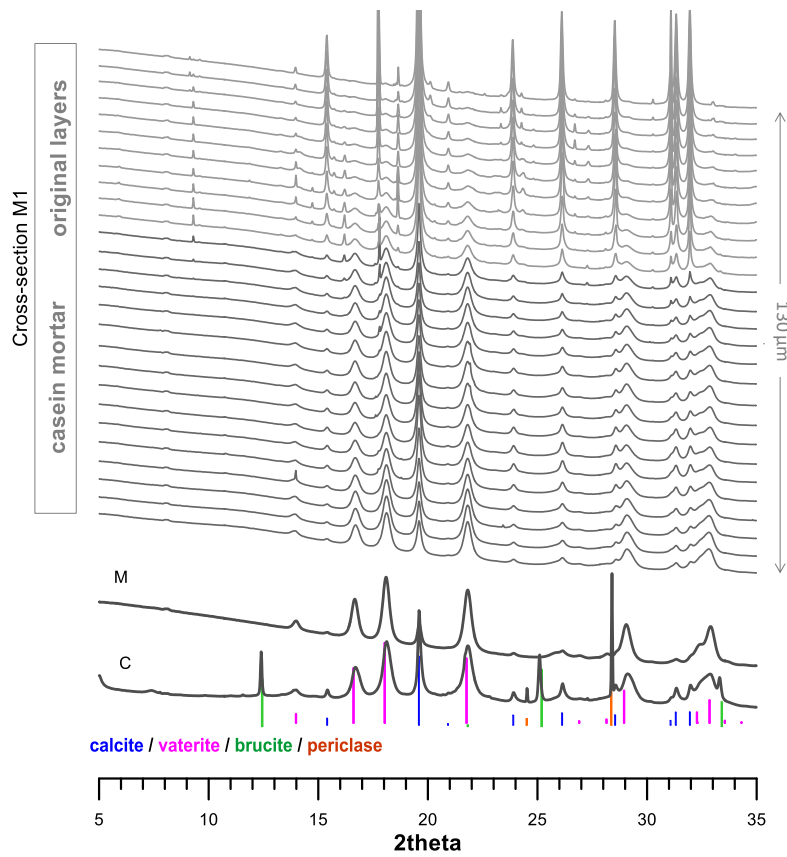


Figura 7.23. A dalt: seqüència de difractograms μ SR-XRD ($\lambda=1.0333 \text{ \AA}$) d'una secció transversal de $26 \mu\text{m}$ de gruix d'una mostra M1 de Santa Maria de Taüll. A baix: comparació entre una mostra de Santa Maria de Taüll (mostra M amb calç calcítica) i una mostra de Sant Climent de Taüll (mostra C amb calç dolomítica).

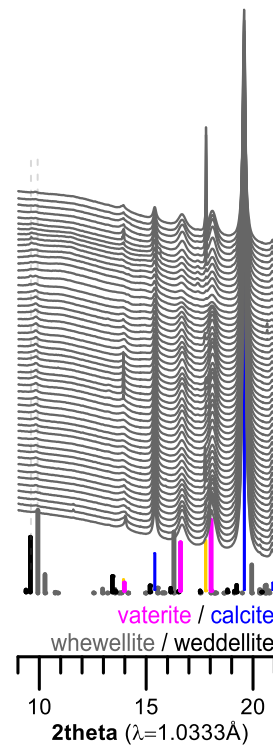


Figura 7.24.

Seqüència de difractograms μ SR-XRD, al llarg de $150 \mu\text{m}$ de profunditat, de la capa d'intervenció amb caseïna d'una secció transversal de $26 \mu\text{m}$ de gruix d'una mostra M de les pintures de Santa Maria de Taüll. Es pot veure la poca presència d'oxalats de calci (whewel·lita $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ i weddel·lita $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) en les capes d'intervenció amb caseïnat.

L'efecte inhibitor que té la caseïna sobre el procés de carbonatació l'observem clarament en els caseïnats de les pintures arrencades a principis del segle XX. En aquest sentit, l'anàlisi μ SR-XRD ens ha permès identificar **hidroxicarbonats de calci** encara presents dins de la capa d'intervenció de les pintures murals de l'absis central de Sant Climent de Taüll (Figura 7.25). En aquest cas, a banda de la defernita, $\text{Ca}_6(\text{CO}_{2,65})_2(\text{OH}_{0,657})_7(\text{H}_2\text{O})_2$, que també s'ha determinat en les preparacions de referència, hi determinem $\text{Ca}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ i $\text{Ca}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$, tots ells proposats com a fases del procés gradual de transformació de l'hidròxid de calci cap a carbonat de calci.

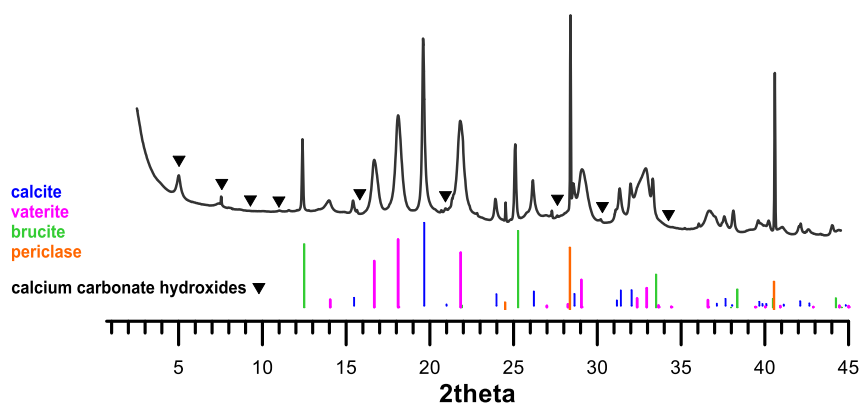


Figura 7.25. Diffractograma μ SR-XRD ($\lambda=1.0333 \text{ \AA}$) de la capa d'intervenció d'una mostra C de Sant Climent de Taüll, obtingut d'una secció transversal de $26 \mu\text{m}$ de gruix. Juntament amb la vaterita i la calcita també identifiquem hidroxicarbonats de calci: $\text{Ca}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ / $\text{Ca}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$ / $\text{Ca}_6(\text{CO}_{2,65})_2(\text{OH}_{0,657})_7(\text{H}_2\text{O})_2$ defernita.

En les mostres de capes d'intervenció de les pintures murals amb calç dolomítica tampoc no hem determinat cap dels possibles productes de reacció del catió magnesi Mg^{2+} amb el CO_2 , tot i haver transcorregut uns cent anys.

En resum. En les capes d'intervenció de la pintura mural arrencada i traspassada a principis del segle XX, la presència de caseïna fa més lent el procés de carbonatació i, per això hi identifiquem hidròxids de calci i de magnesi que no han carbonatat, ACC, vaterita i hidroxicarbonats de calci. En els caseïnats amb calç dolomítica no es formen compostos de reacció de la brucita $\text{Mg}(\text{OH})_2$ amb el CO_2 .

7.3.2.3 Interacció dels fosfats amb els ions Ca^{2+} i/o Mg^{2+}

En les mostres C, M, B i X1 identifiquem per microscòpia electrònica la presència de nòduls rics en els elements P i Ca, que hem relacionat amb la utilització de caseïna obtinguda a partir del

formatge (Figura 7.26A). Mitjançant l'espectroscòpia d'infraroig hi determinen una barreja de fosfats, orgànics i inorgànics.

En la regió $900\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ dels espectres d'infraroig, com en les preparacions de referència, observem la banda centrada a $1076\text{-}1078\text{ cm}^{-1}$ on s'encavalquen les vibracions del fosfat èster de la serina i la vibració $\nu_1\text{CO}_3^{2-}$ del carbonat de calci (calcita i ACC) acompanyada, ocasionalment, d'una petita banda al voltant de 990 cm^{-1} que correspon a la vibració $\nu_1\text{PO}_4^{3-}$ d'interacció de les fosfoferines amb el catió calci Ca^{2+} . Alhora, observem bandes a 1062 , 1122 i a 1036 cm^{-1} que relacionem amb la presència de fosfats lliures (Figura 7.28B).

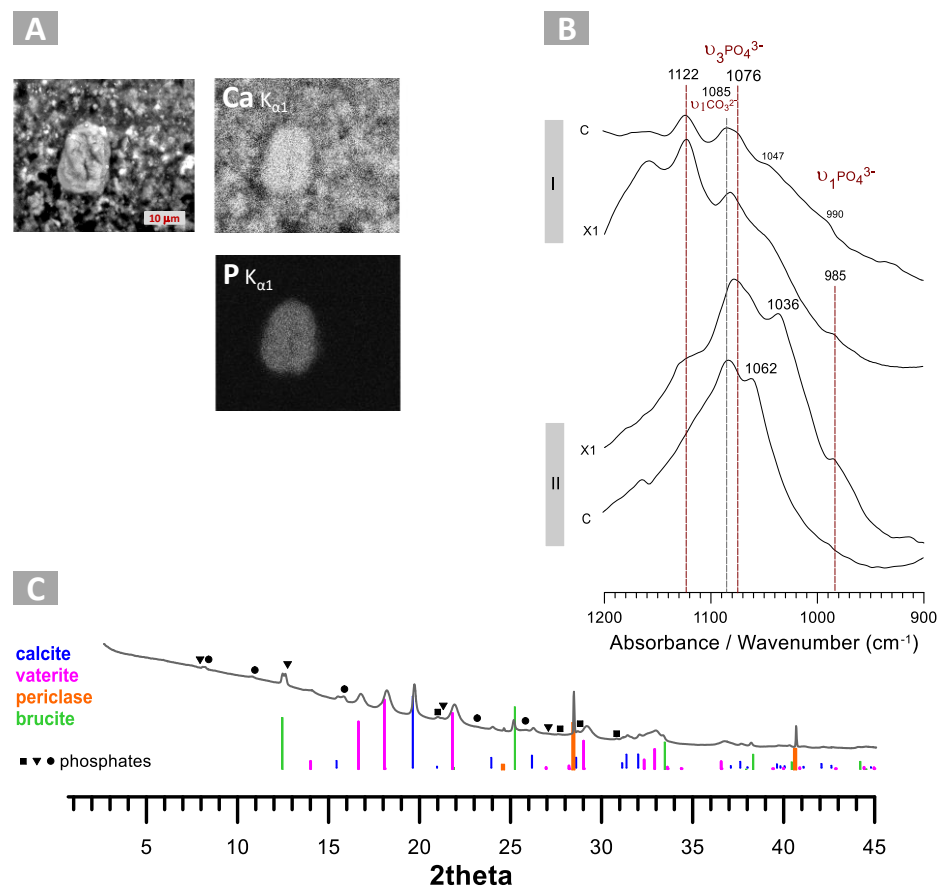


Figura 7.26. A: imatge i mapes de distribució d'elements SEM-EDS d'una secció transversal d'una mostra C. B: espectres $\mu\text{SR-FTIR}$ i μFTIR de mostres C i X1 en la regió $900\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ on apareixen bandes característiques dels fosfats, tant orgànics com inorgànics. Observem que hi ha variabilitat en els resultats segons la zona d'anàlisi (I o II). També determinem en aquesta regió la vibració ν_1 dels carbonats. C: difractograma $\mu\text{SR-XRD}$ ($\lambda=1.0333\text{ \AA}$) obtingut d'una secció transversal de $26\text{ }\mu\text{m}$ de gruix d'una mostra C, on s'identifiquen fosfats.

Els nòduls de P i Ca, com ja hem vist, els associem a micelles de la llet que contenen fosfats en transformació [23]. En aquest sentit, a l'anàlisi $\mu\text{SR-XRD}$ d'una mostra de Sant Climent de Taüll (mostra C), per exemple, és interessant veure que s'insinua la presència de fases cristal·lines associades a fosfats, encara que la baixa intensitat dels pics en dificulta la identificació de la fase concreta. Alguns pics poden correspondre a la fase de fosfat octo càlcic $\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ OCP, altres a fosfats tipus hidroxiapatita $\text{Ca}_{10}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6$ HAP, i algun a hidrogenfosfat de

magnesi hidratat $MgHPO_4 \cdot H_2O$ (Figura 7.26C). En tot cas, aquest resultat ens confirma que en caseïnats que tenen **quasi cent anys d'envelliment**, els **fosfats inicials**, de naturalesa amorfa, tant d'origen orgànic com inorgànic, s'han transformat en formes més estables i **han evolucionat cap a fases cristal·lines**.

En resum. En les capes d'intervenció pel traspàs de pintura mural de principis del segle XX s'hi troben nòduls de fosfats de calci, que són un indicatiu de la utilització de formatge com ingredient de partida en la recepta de preparació del caseïnat de calci.

7.3.2.4 Interacció dels grups carboxílics amb els ions Ca^{2+} i/o Mg^{2+}

De forma coherent amb la utilització de caseïna obtinguda a partir del formatge, identifiquem en les capes d'intervenció la presència de **carboxilats d'àcids grassos**. Quan hem analitzat mostres d'aquestes capes mitjançant tècniques de proteòmica¹³⁹, els resultats confirmen la utilització de derivats de llet de vaca: Beta-casein OS=Bos taurus [CASB_BOVIN] i Alpha-S1-casein OS=Bos taurus [CASA1_BOVIN]. La llet de vaca presenta entre un 3 i 5% de greixos, compostos per un 98% de triglicèrids amb àcids grassos. Aquests són tant de cadena curta (àcid butíric C4:0 i àcid hexanoic C6:0), de cadena mitjana C8:0-C14:0, com de cadena llarga, entre ells àcid palmític C16:0, àcid estearic C18:0 i àcid oleic C18:1 [26]. Els carboxilats que identifiquem corresponen a aquests àcids grassos (Figura 7.27).

Aquestes bandes dels carboxilats d'àcids grassos (doblet $\nu_{as} COO^-$ a 1542 i 1576 cm^{-1}) poden encavalcar-se i emascarar la presència de carboxilats d'aminoàcids de les proteïnes. Així i tot, en alguns espectres de les mostres M i C s'observa un cert eixamplament o desdoblament de bandes: una d'elles a 1579 cm^{-1} i l'altra cap a 1591 cm^{-1} , fet que pot indicar la presència de més d'un tipus de carboxilat (Figura 7.28). La confirmació de la presència de glutamats/aspartats, no obstant, es fa difícil perquè, com veurem en l'apartat 7.3.2.6, en aquestes mostres, també hi identifiquem formiats, amb vibracions característiques properes als valors de número d'ona obtinguts.

En resum. En les capes d'intervenció pel traspàs de pintura mural de principis del segle XX hi hem identificat carboxilats d'àcids grassos, probablement incorporats amb el formatge.

¹³⁹ Els resultats de les anàlisis estan extretes de l'informe intern del Museu Nacional d'Art de Catalunya: 3194/2915 Unitat de Proteòmica CCiT-UB i corresponen a una mostra C.

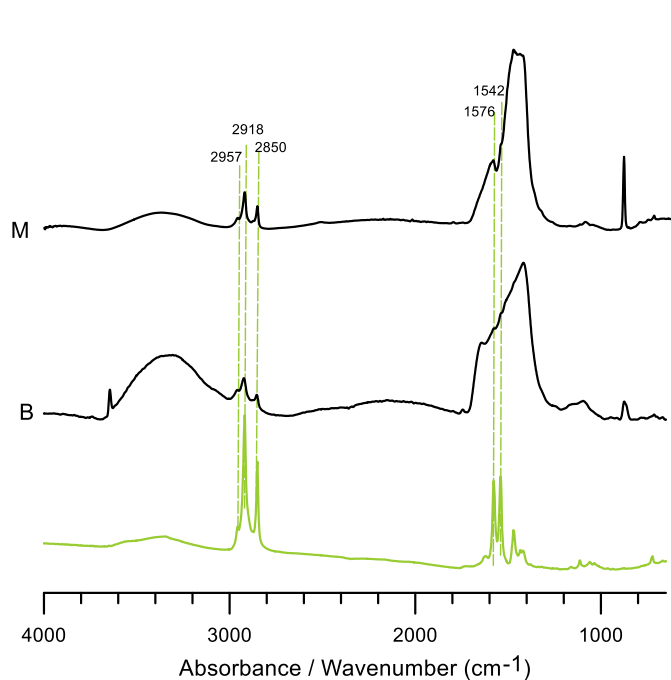


Figura 7.27. Espectres μ SR-FTIR de la capa d'intervenció de les pintures de Santa Maria de Taüll (M) i de Sant Romà les Bons (B) on s'identifiquen carboxilats d'àcids grassos, comparats amb un espectre d'estearat de calci (espectre μ FTIR, en verd).

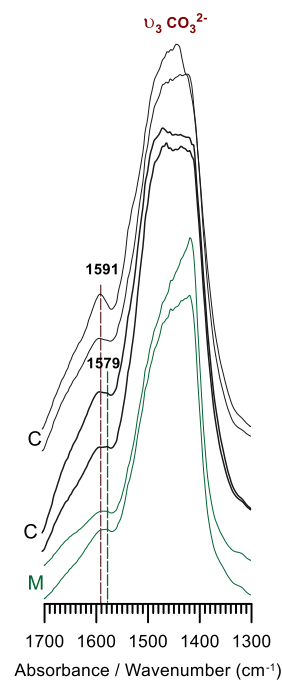


Figura 7.28. Espectres μ SR-FTIR en un interval que inclou la regió de vibració asimètrica dels carboxilats d'aminoàcids de les proteïnes 1540-1610 cm^{-1} .

7.3.2.5 Ingredients i receptes per a l'elaboració de caseïnats

Segons les dades de la caracterització química de les mostres C, M, B i X (descrites a la Taula 7.5) constatem que els restauradors de principis de segle XX, en els traspassos de pintura mural, utilitzaven tant calç calcítica com dolomítica, probablement, de forma no intencionada, per elaborar el caseïnat de calci. També hem vist que en aquestes intervencions la caseïna emprada s'obtenia a partir del formatge i que s'afegia cola a la mescla d'ingredients. Per tant, podem concloure que la formulació que van fer servir s'acosta considerablement a la **recepta de Secco Suardo**, si és que a més a més hi afegien llet. La presència de formiats a les mostres, com ara veurem, ens dificulta la identificació d'aquest darrer ingredient.

Taula 7.9. Taula resum de la caracterització de les mostres de pintura arrencada i traspassada

	Portlandita	Bruçita	Periclasa	Defernita	ACC	Calcita	Vaterita	Aaragonita	Fosfats Ca	Nòduls de P i Ca	Carboxilats àcids grassos	Carboxilats proteïna
Sèrie mostres C												
Sèrie mostres M												
Sèrie mostres B												
Sèrie mostres X1												

7.3.2.6 Identificació de formiats de Ca^{2+} i de Mg^{2+}

D'entrada, en els caseïnats no esperàvem trobar-hi formiats. En les mostres C, M i X1 hi hem identificat formiat de calci, $\text{Ca}(\text{HCO}_2)_2$ formicaïte, i en les mostres C i X1, també hi hem identificat formiat de magnesi, $\text{Mg}(\text{HCO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, dashkovaïte. A les figures 32 i 33 es mostren els espectres d'infraroig. En la regió $2870\text{--}2900\text{ cm}^{-1}$ hi veiem les vibracions de tensió dels enllaços C-H. Hi ha bandes coincidents en les dues regions on hi figuren les vibracions de tensió dels carboxilats, la $\nu(-\text{COO}^-)$ asimètrica entre 1580 i 1660 cm^{-1} , i la $\nu(-\text{COO}^-)$ simètrica entre 1350 i 1400 cm^{-1} . En aquest darrer interval també hi trobem les contribucions de les vibracions de flexió dels enllaços O-C-H. En l'interval $780\text{--}810\text{ cm}^{-1}$ hi figuren les vibracions de flexió dels carboxilats combinades amb les vibracions de flexió dels enllaços O-C-H. Les bandes febles que observem en els espectres dels formiats en els intervals $2690\text{--}2780$ i $2940\text{--}3010\text{ cm}^{-1}$ corresponen a sobretons i modes de combinació, respectivament [27]. Les vibracions vinculades a les aigües d'hidratació del formiat de magnesi les trobem dins l'interval $3240\text{--}3470\text{ cm}^{-1}$ i les observem també en els espectres d'algunes mostres (Figura 7.30).

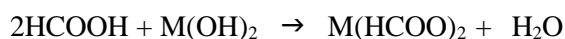
Hi ha un tercer resultat FTIR de les mostres, amb bandes a 3299 i 3380 cm^{-1} i bandes en les regions característiques dels formiats, que coincideix exactament amb l'espectre del producte obtingut en fer reaccionar una barreja de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i $\text{Mg}(\text{OH})_2$ amb àcid fòrmic (Figura 7.29 b). Es tracta d'un formiat hidratat, i no descartem que sigui mixt¹⁴⁰. Les diferències que evidenciem entre els espectres dels formiats, segons siguin de Ca o Mg, responen al mateix comportament químic que ja comentat per la resta de carboxilats (vegeu Capítol 2. Apartat 2.5.2.5.1). El catió Ca^{2+} presenta més possibilitats de coordinació -monodentada, bidentada i de pont- la qual cosa es tradueix en més bandes en les regions de la vibració de tensió dels carboxilats; i els compostos de

¹⁴⁰ En fer una prova de laboratori i barrejar $\text{Ca}(\text{OH})_2$ amb àcid fòrmic només obtenim formicaïta $\text{Ca}(\text{HCO}_2)_2$.

Mg²⁺ retenen més aigües d'hidratació. El tercer tipus de formiat identificat presenta totes dues característiques.

Els formiats no els hem detectat en les referències i, per tant, el seu origen pot ser divers. Poden ser productes d'envelliment del mateix caseïnat, per transformació dels carboxilats, per exemple. O bé, s'han format per la reacció amb substàncies de l'entorn o substàncies afegides a les pintures¹⁴¹, la qual cosa es veu afavorida pel pas del temps. La reactivitat dels biominerals calcaris amb àcids orgànics és un tema recurrent en l'emmagatzematge i exposició de béns culturals conegut amb el nom de *Byne's decay* [28]. Els objectes de col·leccions de ciències naturals, com ara petxines o perles, exposats en mobiliari de fusta, acostumen a presentar eflorescències compostes per sals complexes (formiats i acetats de calci, principalment) originades per la reacció del carbonat de calci amb els àcids emesos per la mateixa fusta.

En el nostre cas, una probable font externa d'àcid fòrmic, poden ser les fustes del mateix suport dels fragments traspassats. En alguns conjunts les teles de traspàs estan adherides directament a l'estructura de fusta i queden fàcilment accessibles als vapors àcids, des del revers. Ens consta que en alguns conjunts, quan s'han fet mesures¹⁴² del grau d'humitat de les fustes, aquest encara era força elevat, per la qual cosa és molt probable que no es tingués en compte l'ús de fusta seca per construir les estructures dels nous suports. L'àcid fòrmic, volàtil, pot difondre's a través de l'estructura porosa i accedir als hidròxids amb qui reaccionaria formant la sal corresponent, tot i que també pot reaccionar directament amb el CaCO₃ [29].



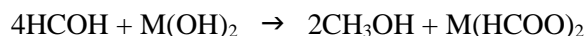
L'àcid fòrmic també pot estar present a l'ambient com a subproducte de l'oxidació d'aldehids insaturats. El formaldehid és un contaminant que a Europa es troba recurrentment en atmosferes interiors d'ambients domèstics en una concentració mitjana al voltant de 20-30 µg/m³. Les fonts d'emissió d'aquest compost orgànic volàtil són múltiples i habituals com ara el mobiliari de fusta, els teixits o les pintures, entre d'altres. També s'ha usat com a desinfectant. Les sales d'exposició i les reserves¹⁴³ dels museus no són alienes a la seva presència. En el nostre cas, cal considerar la possibilitat que el formaldehid hagi reaccionat directament amb els materials de les capes de caseïnat. En condicions alcalines el formaldehid pot experimentar la reacció de Cannizzarro [30]. La presència d'hidròxids en les capes d'intervenció ha pogut afavorir aquesta reacció química que els hauria transformat en formiats, tant de calci com de magnesi.

¹⁴¹ En el transcurs del segle XX, s'ha fet servir el formaldehid amb finalitats de conservació preventiva (com a desinfectant) en obres artístiques.

¹⁴² Simona Sajeve, Informe intern del Museu Nacional d'Art de Catalunya de l'any 2016.

¹⁴³ Les mesures de compostos orgànics volàtils a les reserves del museu indiquen la presència tant d'àcid fòrmic com de formaldehid. El formaldehid es troba en concentracions de l'ordre de 12 ppb.

En aquest tipus de reaccions, catalitzades pels grups OH⁻, una primera molècula d'aldehid actua com agent reductor d'una segona molècula, de manera que aquesta segona es redueix a alcohol i la primera s'oxida a carboxilat. En el cas del formaldehid, els productes de reacció obtinguts són el metanol i les sals de l'àcid fòrmic corresponents.



Volem esmentar, finalment, que trobem reportat a la literatura que el monòxid de carboni (CO), procedent de la combustió incompleta de substàncies orgàniques, també pot tenir un paper rellevant en la presència de formiats en superfícies alcalines [26]. Recordem que les pintures de Sixena, per exemple, han patit els efectes d'un incendi. A les mostres procedents de Sixena hem identificat formiats de calci mitjançant $\mu\text{SR-XRD}$ (Figura 7.31).

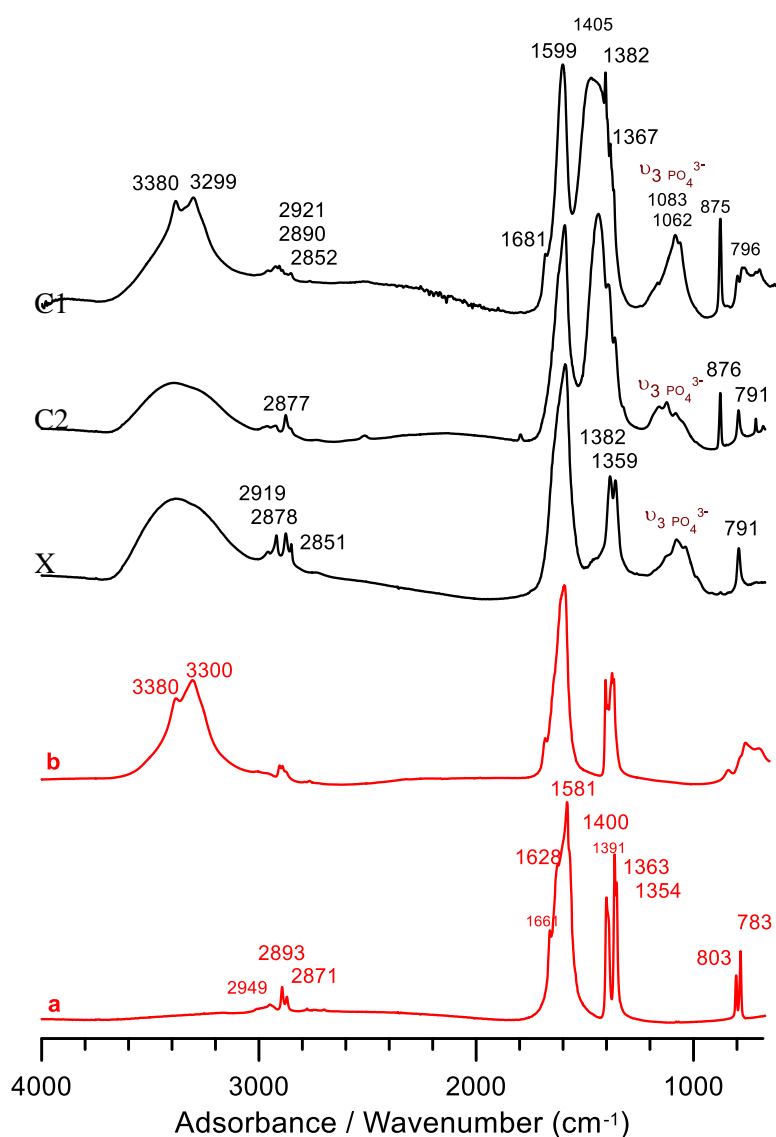


Figura 7.29. Espectres μFTIR i $\mu\text{SR-}\mu\text{FTIR}$ de mostres comparades amb espectres de referència (en vermell): a: $\text{Ca}(\text{HCO}_2)_2$ i b: formiat obtingut en barrejar $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{HCOOH}$.

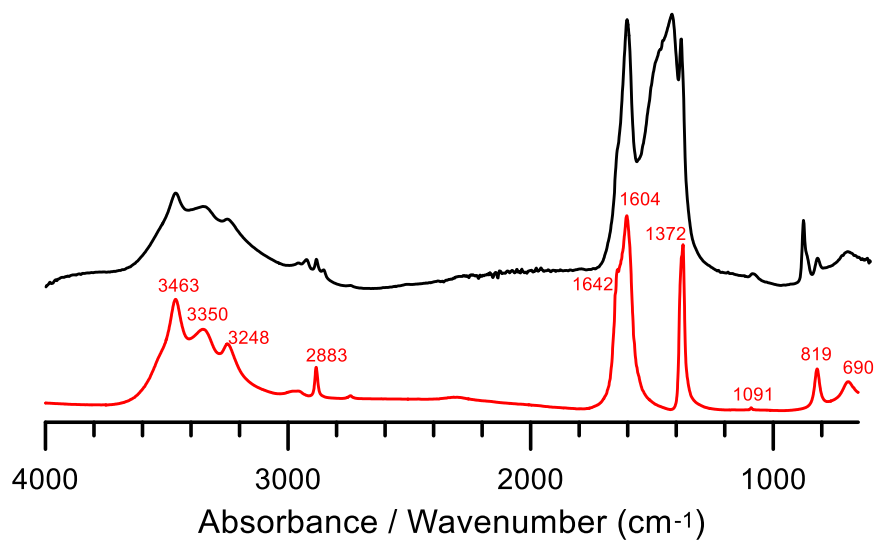


Figura 7.30. Espectres μ FTIR d'una mostra C comparat amb l'espectre (en vermell) del $\text{Mg}(\text{HCO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

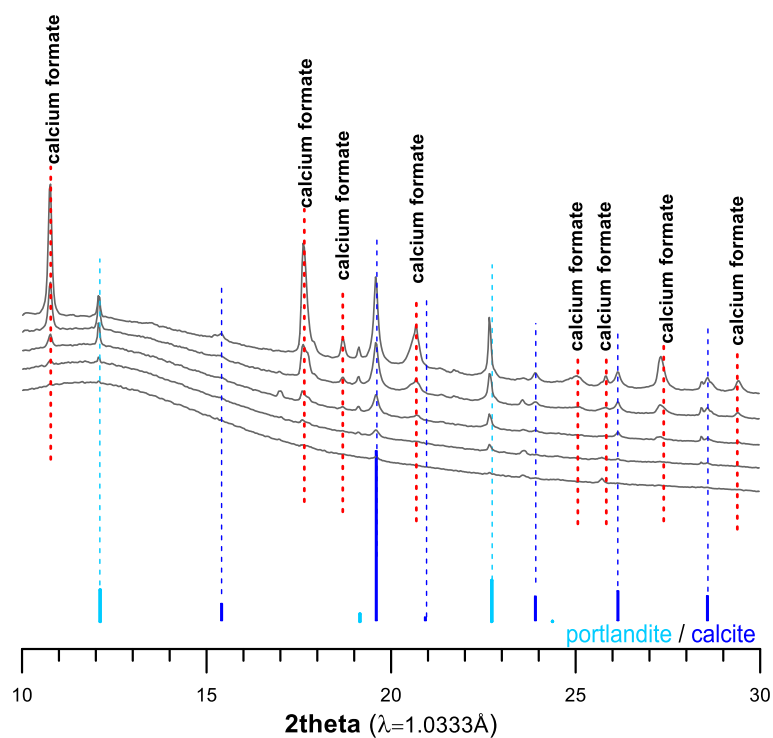


Figura 7.31. Seqüència de difractograms μ SR-XRD obtinguts d'un tall prim (26 μm de gruix) d'una secció transversal d'una mostra X de les pintures de Santa Maria de Sixena.

En resum. Els hidròxids de calci i magnesi i el carbonat de calci amorf de les capes d'intervenció de les pintures traspasades a principis del segle XX, en part, han reaccionat i format formiats.

7.3.3 Algunes notes sobre l'estat de conservació de les capes d'intervenció

Acabem de veure un exemple del notable grau de reactivitat de les capes de caseïnat de les pintures arrencades i traspassades. Els hidròxids, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i $\text{Mg}(\text{OH})_2$, i el mateix carbonat de calci, majoritàriament de naturalesa amorfa, poden reaccionar amb alguns compostos orgànics volàtils COV presents en l'entorn de les pintures i donar lloc a compostos com els formiats. Cal tenir en compte, per tant, la qualitat de l'aire on s'exposen i emmagatzemen aquestes pintures, conjuntament amb el control de la temperatura i la humitat. De fet, s'haurien de mantenir en condicions de conservació properes a les de certs espècimens d'origen natural, com ara les perles, de composició química -proteïna i carbonat de calci- no molt allunyada de la composició de les capes de caseïnat.

Segons quines siguin les condicions de temperatura i humitat, la reactivitat latent d'aquestes capes estarà més o menys activa. Una disminució de la temperatura, en presència d'humitat, comporta un augment de la concentració del CO_2 dissolt¹⁴⁴ que reaccionarà més fàcilment amb el $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Una variació de la humitat relativa a valors massa elevats permetrà la presència d'una capa nanomètrica d'aigua, físicament adsorbida sobre les partícules d'ACC, que facilitarà la seva transformació a calcita o altres polimorfs anhidres a través de passos successius de dissolució i reprecipitació [31]. Les variacions d'humitat també afectaran les restes de gelatina (cola animal) usada en l'operació d'*strappo* encara presents a la superfície de les pintures. Cal així doncs, un control estricte d'aquests paràmetres.

La sensibilitat a l'aigua de l'ACC present a les capes de caseïnat és més gran que la de la calcita¹⁴⁵, qüestió que cal considerar en el moment de dissenyar intervencions de restauració en medi aquós. També cal tenir en compte que la reactivitat química de les capes que contenen brucita $\text{Mg}(\text{OH})_2$ encara és més acusada. En presència d'humitat i en absència de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, l'hidròxid de magnesi podria reaccionar amb el CO_2 i acabar formant diferents hidroxicarbonats de magnesi.

Totes aquestes reaccions que esmentem impliquen la formació de noves estructures cristal·lines que comporten variacions en l'estructura química i modificacions en la morfologia de les partícules micromètriques. La cristal·lització de noves fases en el si del caseïnat, especialment si aquestes comporten un augment de volum, pot provocar pressions i tensions sobre els materials de l'entorn immediat que poden transmetre's i traslladar-se fins a arribar a les teles de traspàs, la qual cosa, finalment, repercutirà en pèrdua d'adhesió entre les diferents capes dels conjunts de pintura arrencada i traspassada.

A la **Figura 7.32** presentem un exemple gràfic del que volem dir. En el transcurs de quatre anys, sobre una secció transversal d'una mostra de pintura inclosa en resina s'han format unes eflorescències just damunt la interfície entre els materials originals i els materials afegits en la intervenció de traspàs, en aquest cas, un caseïnat elaborat amb calç dolomítica. Aquestes

¹⁴⁴ Com és característic dels gasos, la solubilitat del CO_2 és més elevada en disminuir la temperatura.

¹⁴⁵ El producte de solubilitat de la calcita a 25 °C és $10^{-8,474}$ i el producte de solubilitat de l'ACC és $10^{-6,398}$ (Vegeu Capítol 2).

crystal·litzacions s'han escampat superficialment sobre la secció perquè és allà on han trobat més espai per créixer. Aquest mateix creixement, si s'hagués donat internament, dins de la capa de caseïnat, necessàriament hauria provocat un desplaçament dels materials de l'entorn per poder ocupar el mateix volum. Hem pogut identificar la naturalesa d'aquestes eflorescències i es tracta, precisament, de formiats de magnesi.

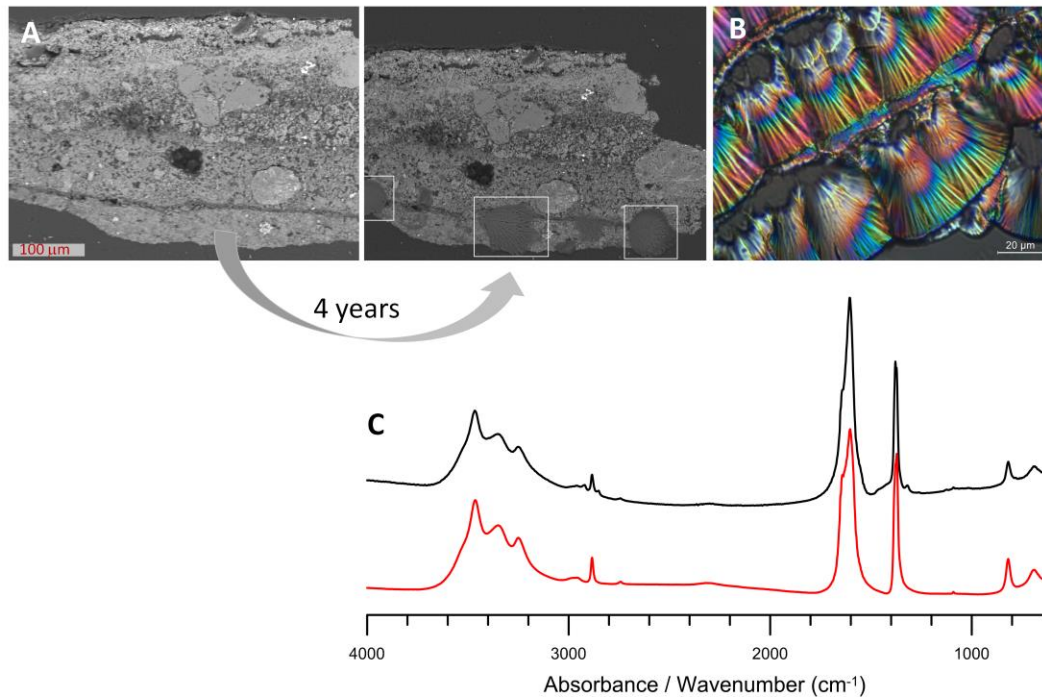


Figura 7.32. **A:** imatges de microscòpia electrònica SEM-BSE (electrons retrodispersats) d'una mateixa secció transversal de mostra de pintura traspasada i arrencada amb 4 anys de diferència. **B:** imatge de microscòpia òptica dels cristalls formats per la reacció del $Mg(OH)_2$ amb àcid fòrmic. **C:** espectre μ FTIR de l'eflorescència formada en la interfície de la secció estratigràfica A comparada amb l'espectre dels cristalls B (en vermell).

En la majoria de mostres analitzades els formiats s'han identificat a prop de les teles de traspàs, és a dir pel revers de la superfície pictòrica, allà on el caseïnat és més accessible. En seccions transversals de mostres de pintura històrica, s'observa que precisament el punt d'unió entre el caseïnat i la segona tela de traspàs de trama tancada és un punt feble, allà on més fàcilment es produeix una pèrdua d'adhesió entre estrats (Figura 7.33).

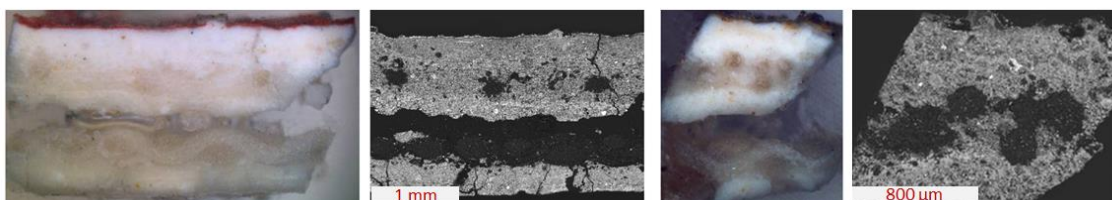


Figura 7.33. Imatges de microscòpia òptica i electrònica de seccions transversals de mostres C i B, en les que es pot veure entre quins estrats es produeix la interrupció de l'adhesió amb més facilitat.

El procediment que varen utilitzar els restauradors de principis de segle XX per afegir les teles de traspàs amb caseïnat, tot col·locant la pintura bocaterrosa i actuant sobre el seu revers, ha condicionat que la capa hidrofòbica del caseïnat -que hem caracteritzat a la superfície de les preparacions de referència- a les pintures traspassades, en canvi, es trobi just al voltant de la segona tela de traspàs de trama tancada¹⁴⁶, la qual cosa també pot repercutir en una adhesió més feble amb la cel·lulosa, hidròfila (Figura 7.34). La part hidrofòbica del caseïnat tampoc presenta gaire afinitat pel midó present en l'adhesiu de pasta de farina.

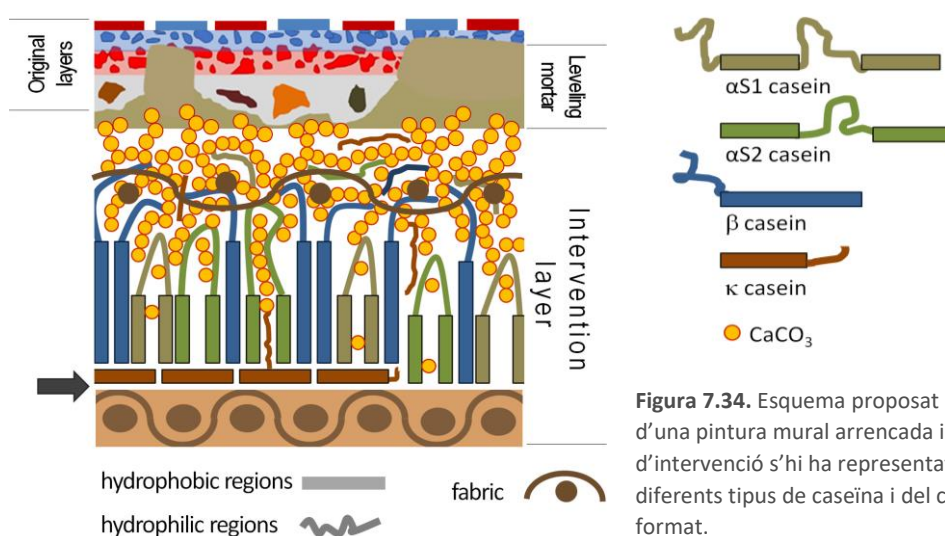


Figura 7.34. Esquema proposat per a l'estratigrafia d'una pintura mural arrencada i traspassada. A la capa d'intervenció s'hi ha representat la distribució dels diferents tipus de caseïna i del carbonat de calci format.

Per contra, l'adhesió entre els materials originals i el caseïnat l'estimem força correcta, atès que en contacte amb la pintura arrencada hi trobem les fraccions de la caseïna de naturalesa més hidròfila, on s'hi formen cadenes de carbonat de calci, sigui amorf o cristal·lí, amb total afinitat pels materials de la pintura amb els quals interactuen. La presència d'aigua en la formulació del caseïnat afavoreix la bona adhesió amb la pintura arrencada perquè facilita la carbonatació que es produeix just en entrar en contacte els dos estrats, de manera que les cadenes del nou carbonat de calci interaccionen amb els materials originals i s'hi enllacen (Figura 7.34). La llet usada com ingredient de partida, que fa més fluït el caseïnat, resulta beneficiosa per aquesta finalitat. Així doncs, les pintures traspassades amb adhesius propers a la formulació proposada per Secco-Suardo presenten un bon comportament pel que fa al seu estat de conservació.

A la Figura 7.35 podem veure una seqüència de difractogrames μ SR-XRD de la zona d'unió entre els materials originals i la capa d'intervenció aplicada pels restauradors italians a principis del segle XX. Les dues capes presenten composicions molt afins. Contenen essencialment carbonat de calci CaCO_3 . La calcita és present sobretot a les capes originals i a les capes d'intervenció hi ha

¹⁴⁶ En l'informe intern del Museu Nacional de Catalunya 3194/2915 Unitat de Proteòmica CCiT-UB, ja esmentat, els resultats de l'anàlisi de proteòmica de mostres de caseïnats, concretament de la part en contacte amb la pintura, indiquen que s'hi detecta β -caseïna i α -caseïna. L'absència de κ -caseïna és coherent amb la reubicació de les cadenes de caseïna proposada i mostrada a la Figura 7.37.

vaterita que, de vegades, veiem com s'ha arribat a formar dins la capa dels materials originals. A la mostra M es va utilitzar un caseïnat amb calç calcítica i a la mostra C es va utilitzar un caseïnat amb calç dolomítica, on encara hi determinem la brucita $Mg(OH)_2$ sense reaccionar amb el CO_2 .

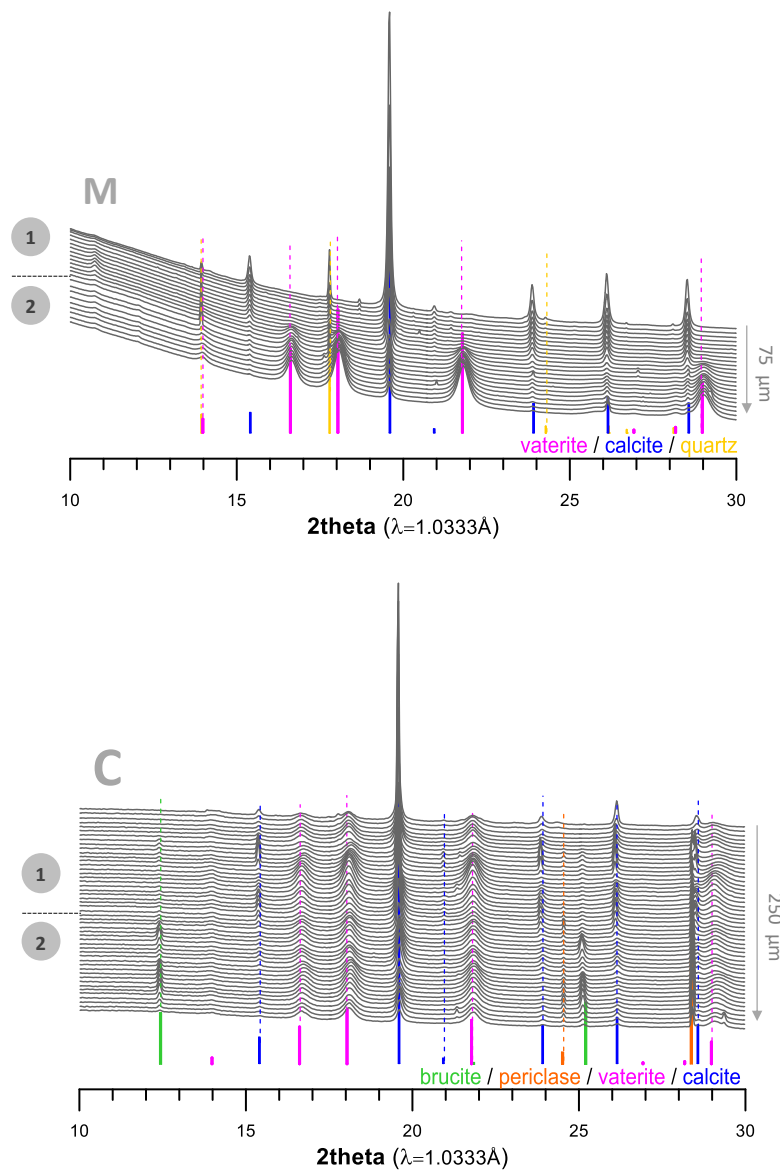


Figura 7.35. Seqüència de difractograms μ SR-XRD de seccions transversals de 26 μ m de gruix duna mostra M de Santa Maria de Taüll i d'una mostra C de Sant Climent de Taüll. Ambdues comprenen la zona d'unió entre els materials originals (1) i la capa d'intervenció amb caseïnat de calci (2).

En resum. La reactivitat química de les capes d'intervenció amb caseïnat és notòriament elevada a causa de la presència dels hidròxids de calci i de magnesi i de la naturalesa amorfa del carbonat de calci. És per això que cal mantenir les pintures en condicions estrictament controlades pel que fa a la humitat, la temperatura i la qualitat de l'aire, per evitar la nova formació de compostos cristal·lins que provocarien tensions en el si de les capes, amb efectes finals en l'adhesió de les pintures. L'adhesió entre les capes originals i el caseïnat es troba en bon estat i està garantida per la carbonatació, encara activa, que es produeix en la capa d'intervenció.

7.4 CONCLUSIONS

Per identificar els ingredients dels caseïnats de principis del segle XX usats en el traspàs de pintura mural arrencada, ha estat útil la caracterització de preparacions de referència de composició coneguda amb les mateixes tècniques instrumentals emprades per analitzar mostres històriques. Les tècniques amb llum sincrotró ens han permès millorar la resolució de l'anàlisi. Així, mitjançant la μ SR-FTIR hem pogut resoldre bandes, especialment de carboxilats i fosfats, que han aportat informació significativa a l'estudi de la composició dels caseïnats, i amb la μ SR-XRD hem pogut visualitzar la formació i distribució de la vaterita, així com identificar fases minoritàries de fosfats i d'hidroxicarbonats, dades que permeten entendre millor el procés de carbonatació sota la influència de la caseïna.

La caseïna ha influenciat de forma similar la carbonatació tant en les capes d'intervenció de les mostres històriques com en les preparacions de referència. La caseïna inhibeix i retarda la carbonatació de manera que: (i) queden hidròxids sense carbonatar, majoritàriament de magnesi; (ii) es forma carbonat de calci amorf ACC juntament amb calcita; (iii) amb el pas del temps es va formant més vaterita i (iv) s'identifiquen fases dels estadis inicials de carbonatació: hidroxicarbonats com ara la defernita $\text{Ca}_6(\text{CO}_{2,65})_2(\text{OH})_{0,657}7(\text{H}_2\text{O})_2$.

A la composició dels caseïnats històrics hi hem determinat fosfats cristal·lins, possiblement formats a partir de l'evolució de fosfats amorfs. També hi hem detectat fosfats amorfs com la brushita $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ DCPD, i alhora interaccions de les fosfoerines amb els cations calci. Alguns d'aquests fosfats formen nòduls que relacionem amb les micel·les de caseïna. Això suggereix, en comparar amb les preparacions de referència, que s'ha usat una caseïna obtinguda a partir del formatge. També apunten en aquest sentit, els carboxilats d'àcids grassos identificats en les mateixes mostres de capes d'intervenció.

L'anàlisi de proteïnes mitjançant la cromatografia líquida ens ha permès identificar en les mostres històriques cola animal juntament amb la caseïna, la qual cosa és coherent amb la recepta de caseïnat proposada per Secco Suardo (1part de caseïna, 3 parts calç, ¼ part cola forta i llet) i seguida pels restauradors llombards de principis del segle XX. També hem vist que aquests restauradors utilitzaven ocasionalment llet per fixar les pintures murals, abans del seu arrencament.

La capacitat adhesiva dels caseïnats i la seva idoneïtat per a les intervencions de traspàs de pintura mural arrencada s'explica a partir de la reorganització de les regions hidròfiles i hidròfugues del polímer de caseïna en interactuar amb la calç. La manera d'aplicar el caseïnat sobre el revers de la pintura arrencada fa que s'hi orienti la part més hidròfila. Entre el revers i el caseïnat es produeix la unió per la interacció amb les regions polars de la caseïna sumada a la interacció de les cadenes d'ACC amb els materials originals. La carbonatació més lenta i prolongada en el temps garanteix una bona adhesió amb el pas dels anys.

És per això que l'estat de conservació de les capes d'intervenció aplicades a principis del segle XX és acceptable, a condició que es mantinguin en condicions de conservació preventiva estables

(temperatura, humitat relativa i també qualitat de l'aire) a causa de la gran reactivitat química que presenten. Les fluctuacions d'humitat o la presència de compostos orgànics volàtils poden fer reaccionar els hidròxids que es mantenen sense carbonatar o el mateix ACC. En la majoria de mostres analitzades hi hem identificat productes de reacció del Ca^{2+} , probablement, originats a causa d'aquesta reactivitat química, concretament formiats de calci $\text{Ca}(\text{HCO}_2)_2$ formicaite, i formiats de magnesi $\text{Mg}(\text{HCO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, dashkovaite.

7.5 BIBLIOGRAFIA

- [1] Il Libro dell'arte o Trattato della pittura di Cennino Cennini da Colle di Valdelsa; di nuovo pubblicato, con molte correzioni e coll'aggiunta di più capitoli tratti dai codici fiorentini, per cura di Gaetano e Carlo Milanese. Firenze: Felice Le Monnier (1859) [consulta 15-3-2021] edició en línia novembre (2005) Disponible a <http://www.liberliber.it/biblioteca/licenze/>
- [2] Giovanni Secco Suardo. *Il Restauratore di dipinti*, Hoepli, Milano 1894 (successive edizioni: Hoepli, Milano 1918; Cisalpino Goliardica, Milano 1927; Cisalpino Goliardica, Milano 1979; Cisalpino Goliardica, Milano 1988; Hoepli, Milano 1993)
- [3] C. Giannini. Dalt d'una mula. Franco Steffanoni, restaurador a Catalunya Història d'una tècnica de restauració inventada a Bèrgam i exportada a Europa, *Butlletí MNAC*, 10 (2009) 13-33 [en línia] disponible a: https://www.academia.edu/24940278/_Dalt_duna_mula_Franco_Steffanoni_restaurador_a_Catalunya_a_Hist%C3%B2ria_duna_t%C3%A8cnica_de_restauraci%C3%B3_inventada_a_B%C3%A8rgam_i_exportada_a_Europa
- [4] M. D. Gallardo. El restaurador Arturo Cividini en la campanya d'arrencaments de les pintures murals romàniques dels Pirineus (1919-1923). *Unicum*, 16 (2017) 99-112 [en línia] disponible a : <https://raco.cat/index.php/UNICUM/article/view/332759>
- [5] M. Guàrdia, I. Lorés. El Pirineu Romànic vist per Joseph Gudiol i Emili Gandia. Tremp: Gasineu Edicions (2013) ISBN 978-84-941734-1-7
- [6] M. Mestre, M. Campuzano. Manuel Grau Mas, un discepolo di Mauro Pelliccioli nei Musei di Barcellona. *A Mauro Pelliccioli e la cultura del restauro nel XX secolo*, Convegno Internazionale di Studi, Associazione Giovanni Secco Suardo, (2018) 313-326
- [7] P. Rovira i Pons. Josep M. Xarrié i la història moderna de la restauració a Catalunya. *Unicum*, 13 (2014) 5-9 [en línia] [Consulta: 16-09-2021] disponible a: <https://raco.cat/index.php/UNICUM/article/view/283372>
- [8] J.M. Xarrié. *Restauració d'obres d'art a Catalunya*, Barcelona: Publicacions de l'Abadia de Montserrat, (2002) ISBN 84-8415-432-7
- [9] J. S. Mills, R. White, *The Organic Chemistry of Museum Objects*, Oxford: Butterworth-Heinemann (1994) 115-8
- [10] G. Piva. L'Arte del resturo. Il resturo dei dipinti nel sistema antico e moderno secondo le operedi Secco-Suardi e del prof. R. M.ancia, Milano: Ulrico Hoepli (1984).
- [11] K. Gelse, T. Poschl, T. Aigner. Collagens - structure, function and biosynthesis. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 55 (2003)1531-1546 DOI:10.1016/j.addr.2003.08.002
- [12] R. Aminova, L. Galiullina, V. Klochkov, A. Aganov, A. A quantum chemical study of an interaction between collagen fragments and calcium ions using calculations of model complexes. *Russian Chemical Bulletin, International edition*, 54, 1 (2015). 210-215 <https://doi.org/10.1007/s11172-015-0844-3>

- [13] G. Stainsby. Proteinaceous gelling systems and their complexes with polysaccharides. *Food Chemistry*, 6 (1980) 3-14 [https://doi.org/10.1016/0308-8146\(80\)90003-5](https://doi.org/10.1016/0308-8146(80)90003-5)
- [14] M. Matteini, A. Moles, A. *La química en la restauración*. Hondarribia: Nerea (2001) ISBN 978-84-89569-54-6
- [15] G. Cecchini, G. Giordano, D. Milani, D. *Materiali tradizionali per il rstauro dei dipinti. Preparazione e applicazioni secondo il manuale di Giovanni Secco Suardo*. Bergamo: Lurano (1995)
- [16] I. Brajer. Problems with Casein Glue on Wall Paintings Transferred to Canvas. in *A Research and Development Report from the Workshop: Removal of Damaging Conservation Treatments on Mural Paintings* (2007) 42-52
- [17] M. P. Colombini. Caratterizzazione dei materiali organici, Il Camposanto di Pisa: Un progetto di restauro integrato 6 ,7, 8 Marzo (2008) Abstract p.47
- [18] E. Porta, J. Pradell. Conclusiones del estudio sobre el estado de conservacion de las pinturas murales del MAC. Barcelona: Arxiu de l'Àrea de Restauració i Conservació Preventiva del Museu Nacional d'Art de Catalunya (1989)
- [19] N. Oriols, N. Salvadó, S. Butí. *Estado de conservación de los estratos de intervención con caseína, en la pintura mural arrancada y traspasada de la colección del Museu Nacional d'Art de Catalunya. A La ciència y el arte V, Ciencias experimentales y conservación del patrimonio*. Madrid: Secretaría General Técnica. Centro de Publicaciones. Ministerio de Educación, Cultura y Deporte (2015) 161-184 ISBN 978-92-0-000259-5
- [20] R.T. Bailey, C. Holt, C. Fourier transform infrared spectroscopy and characterisation of biological calcium phosphates. In: Hukins, D.W.L. (eds) *Calcified Tissue. Topics in Molecular and Structural Biology*. Palgrave, London (1989) https://doi.org/10.1007/978-1-349-09868-2_5
- [21] I.A. Karampas, C.G. Kontoyannis, Characterization of calcium phosphates mixtures, *Vib. Spectrosc.* 64 (2013) 126–133. doi:10.1016/j.vibspec.2012.11.003
- [22] D.M. Hilger, J.G. Hamilton, D. Peak, The influences of magnesium upon calcium phosphate mineral formation and structure as monitored by x-ray and vibrational spectroscopy, *Soil Syst.* 4 (2020) 1–13. <https://doi.org/10.3390/soilsystems4010008>.
- [23] [23a] Y. Le Graët, G. Brulé. Équilibres minéraux du lait: influence du pH et de la force ionique. *Lait*, 73 (1993) 51–60 [23b] F. Gaucheron. The minerals of milk. *Reprod. Nutr. Dev.* 45 (2005) 473–483 473 DOI: 10.1051/rnd:2005030.
- [24] T. Dudev, C. Lim, C. Monodentate versus Bidentate Carboxylate Binding in Magnesium and Calcium Proteins: What are the Basic Principles? *Journal of Physical Chemistry B*, 108,14 (2004). 4546-4557. ISSN 15206106. DOI 10.1021/jp0310347.
- [25] E.T. Stepkowska, M.A. Aviles, J.M. Blanes, J.L. Perez-Rodriguez, Gradual transformation of Ca(OH)₂ into CaCO₃ on cement hydration : XRD study, *J. Therm. Anal. Calorim.* 87 (2007) 189–198. <https://doi.org/10.1007/s10973-006-7840-7>.
- [26] H. L. Månsson. Fatty acids in bovine milk fat. *Food & nutrition research*, 52, (2008) 10.3402/fnr.v52i0.1821. <https://doi.org/10.3402/fnr.v52i0.1821mansson> ,
- [27] [N. V. Chukanov, A.D. Chervonnyi, *Infrared Spectroscopy of Minerals and Related Compounds*, Springer Mineralogy 2016, DOI 10.1007/978-3-319-25349-7
- [28] G. Eggert, A. Fischer, The formation of formates: a review of metal formates on heritage objects, *Herit. Sci.* 9 (2021) 1–13. doi:10.1186/s40494-021-00499-z.
- [29] Al-Hosney HA, Carlos-Cuellar S, Baltrusaitis J, Grassian VH. Heterogeneous uptake and reactivity of formic acid on calcium carbonate particles: a Knudsen cell reactor, FTIR and SEM study. *Phys Chem Chem Phys.* 2005 Oct 21 7(20):3587-95. doi: 10.1039/b510112c. Epub 2005 Sep 9. PMID: 16294235.
- [30] M.F. Striegel, The effects of gas phase formaldehyde on selected inorganic materials found in museums, *Objects Spec. Gr. Postprints*, Vol. One. (1992) 1–12. www.conservation-us.org.

- [31] A.J. Giuffre, A.C. Gagnon, J.J. De Yoreo, P.M. Dove, Isotopic tracer evidence for the amorphous calcium carbonate to calcite transformation by dissolution-reprecipitation, *Geochim. Cosmochim. Acta.* 165 (2015) 407–417. doi:10.1016/j.gca.2015.06.002.
- [32] A. Barth, The infrared absorption of amino acid side chains, *Prog. Biophys. Mol. Biol.* 74 (2000) 141–173. doi:10.1016/S0079-6107(00)00021-3.

Capítol 8

La tècnica pictòrica de la pintura mural romànica sobre el mur



Fragment de pintura mural de Sant Climent de Taüll – Microscopi estereoscòpic

8.1 INTRODUCCIÓ

De la mateixa manera que és nítida l'empremta que els tractats medievals han deixat en l'estil romànic, no queda del tot clar, en resseguir-hi les instruccions referides a com pintar sobre el mur, si la tècnica pictòrica recomanada és estrictament el *fresc* o s'hi contempla també la possibilitat de pintar al *sec*. Aquest ha estat un debat recurrent entre els historiadors de l'art. A partir del capítol XV de *De diversis artibus* [1] -l'únic capítol d'aquest tractat del segle XII que fa referència a com pintar sobre el mur- alguns autors¹⁴⁷ interpreten que les instruccions donades per Teòfil són del tot coherents amb les pràctiques de la pintura al sec, a la calç.

Capítol XV La mixtura dels pigments de les vestidures en el mur.

En canvi, en un mur, omple les vestidures amb ocre, havent-hi afegit una mica de calç per la brillantor, i fes-ne les ombres amb roig sol o amb prasinus o amb posc, que es fa amb l'ocre i amb verd. El color carn en el mur es forma a partir d'ocre, cinabri i calç. El posc d'aquest, el rosa i les llums fes-los com hem dit més amunt. Quan les imatges o les reproduccions d'altres coses es pinten en un mur sec, immediatament ruixa'l amb aigua fins que estigui completament moll. I en aquesta mateixa humitat estén tots els colors que cal aplicar, tots els quals s'han de barrejar amb calç i s'han d'assecar juntament amb aquest mur perquè quedin ben fixats. En la base, sota el blau i el verd posa el color que es diu ueneda, compost de negre i calç sobre el qual, quan estigui sec, posa en el seu lloc una capa fina de blau trempat amb el rovell d'un ou barrejat amb aigua en abundància i sobre d'aquest posa una altra vegada una capa més gruixuda per embellir. El verd cal barrejar-lo també amb saba i amb negre.¹⁴⁸

D'altres, com David C. Winfield, afirmen que han trobat evidències que molts pintors bizantins i medievals iniciaven els seus treballs al fresc [2]. Winfield comenta que el fresc era la manera de pintar pròpia de l'alta edat mitjana perquè provenia de l'evolució natural dels procediments clàssics descrits per Vitruvi i Plini. Argumenta que això queda reflectit tant en el *Mappae Clavicula* com en el Manuscrit de *Lucca*, en els quals es descriu la pintura mural amb l'adjectiu de simple¹⁴⁹ perquè cal barrejar els pigments només amb aigua i no amb altres substàncies com ara cera o cola de peix, tal com es fa quan es pinta sobre fusta o pergamí, per exemple. Nimmo i Olivetti també se situen en aquesta línia i diuen que les dues tècniques coexistien i que una integra l'altra: "si iniziava a fresco, a garanzia della durata del dipinto, e se rifiniva a secco là dove non s'era riusciti a terminare"¹⁵⁰ [4]. Marck Clarke, a partir de les instruccions del llibre 3 del Manuscrit de Montpel·lier *Liberdiversarum Artium*¹⁵¹, interpreta igualment que la pintura mural medieval s'iniciava al fresc i que podia ser acabada al sec [5].

¹⁴⁷ Argument defensat per Berger. La seva opinió ha estat acceptada por Loumyer, Herringham, Thompson, Eibner, Tintori i Meiss [2].

¹⁴⁸ Traducció del text de Teòfil, *De diversis artibus* de Marta Segarrés [Segarrés, 2015, p.27] [3].

¹⁴⁹ En el *Mappae Clavicula* apareix la frase "ista memoramus omnium operationes, qui in parietibus simplicem, in ligno cere commixtum suscepit lignum simplicem cum unctioe collon commixtum"; i a *Lucca Manuscript* hi figura: "Ita memoramus omnium operationes qui in parietibus simplice, in ligno cere commixtis coloribus in pellibus ictiocollon commixtum" [2].

¹⁵⁰ [Nimmo i Olivetti, 1987: p.401] [4].

¹⁵¹ "Now, on damp walls paint with water bitter from lime. For all colours which are placed under others on walls [i.e. first layers], mix with lime, for the purpose robustness, tempered in this way. Under azure and menisch is applied ueneda, i.e. white mixed with black: under green [is applied] ochre mixed with black; under cinnabar [is applied] minium mixed with lime-water; under all other colours [use] the same colour mixed with lime [-water]" [Clarke, 2011, p.143] [5].

Aquest és un debat, però, que intenta classificar maneres de procedir dels segles X-XII amb etimologia generada posteriorment. La distinció entre les tècniques fresc i sec és una qüestió del Renaixement i és conseqüència de la transformació que la pintura mural va experimentar a partir del Trecento amb pintors com Cavallini i Giotto. En el Libro dell'Arte, Cennino Cennini (1370-1427) recull alguns dels aspectes concrets de la “nova” manera de pintar sobre el mur [6]. Sobretot hi queda reflectida la preocupació pel temps d'assecat del morter de calç, que condueix al treball en *giarnatas*, a diferència del que passa en el tractat de Teòfil, que parla de tornar a mullar la paret si aquesta no és prou humida.

CAPITOLO LXVII. Il modo e ordine a lavorare in muro, cioè in fresco, e di colorire o incarnare viso giovanile.

Poi considera in te medesimo quanto il di puoi lavorare; chè quello che smalti, ti convien finire in quel di. È vero che alcuna volta di verno, a tempo di umido, lavorando in muro di pietra, alcuna volta sostiene lo smalto fresco in nell'altro di. Ma, se puoi, non t'indugiare; perchè il lavorare in fresco, cioè di quel di, è la più forte tempera e migliore, e 'l più dilettevole lavorare che si faccia. Adunque smalta un pezzo d'intonaco sottiletto (e non troppo) e ben piano, bagnando prima lo 'ntonaco vecchio¹⁵²

CAPITOLO LXXVII. A colorire un vestire cangiante in verde, in fresco.

E nota, che ogni cosa che lavori in fresco vuole essere tratto a fine, e ritoccato in secco con tempera¹⁵³.

Tot i que veiem que en el text de Cennini encara s'hi recomana la tècnica al sec pels acabats, posteriorment l'artista italià i teòric de l'art Giorgio Vasari¹⁵⁴ (1511-1574) va titllar-ho d'acte vil, segons ens relata Tambroni¹⁵⁵ [7], perquè considerava que hi havia una única manera correcta de pintar, l'anomenada *fresco buono*. Aquest terme no apareix en els tractats de pintura medieval. Tampoc ho fa la paraula *fresc*. Teòfil, per exemple, utilitza l'expressió *recenti muro* [1] i ha estat a partir de les traduccions que s'ha assimilat a mur fresc. Així doncs, en els textos medievals no s'hi distingeix entre les dues tècniques, sinó que hi apareixen receptes genèriques per pintar sobre el mur, això sí, un mur tot just acabat de preparar amb morter de calç.

L'estil romànic sustentat en el procediment de la terna cromàtica o dels tres tons, com hem vist anteriorment, implica que damunt el morter de calç s'hi acumulin més d'una capa de pintura (**Figura 8.1**). La primera capa sobre el morter encara humit pot experimentar els efectes de la carbonatació. A les segones i terceres capes no es descarta que els pigments s'hi apliquin barrejats amb calç diluïda o amb aglutinants orgànics, segons la compatibilitat química de cada color.

¹⁵² [Cennini, 1859, p.102] [6].

¹⁵³ Ibidem.

¹⁵⁴ Giorgio Vasari va ser pintor i arquitecte del Renaixement, però és conegut sobretot per la seva obra *Vida dels millors arquitectes, pintors i escultors italians*, anomenada comunament *Vite* o *Les Vides de Vasari*, en la qual fa consideracions i judicis artístics que han tingut clara influència en els historiadors de l'art posteriors.

¹⁵⁵ Comentari de Giuseppe Tambroni, autor del llibre *De Cennino Cennini Trattato della pittura sacado a la luz por primera vez con anotaciones del Caballero Giuseppe Tambroni*. Ed Salviucci. Roma, 1821 reproduït per Brunello [Brunello, 1988, p.128] [7].

Al manuscrit de Montpel·lier¹⁵⁶ hi trobem instruccions explícites per pintar amb aigua de calç ja les primeres capes aplicades sobre un morter humit. L'aigua de calç pot barrejar-se amb tots els pigments excepte amb els blaus, els verds, el cinabri i l'orpiment. En el cas del blau, hi trobem la recomanació de moldre el pigment amb cola de peix i aplicar-lo amb una gota de rovell d'ou.

Una recomanació semblant la llegim en el capítol XV de *De diversis artibus* on Teòfil aconsella barrejar els blaus amb rovell d'ou i aplicar-los sobre una capa de color negre, anomenat *veneda*. Probablement, aquesta instrucció sorgeix de l'observació empírica que l'atzurita (carbonat bàsic de coure $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$) s'enfosqueix quan entra en contacte amb l'hidròxid de calci $\text{Ca}(\text{OH})_2$. El color blau ocupa un lloc especial en la història de la pintura. No són moltes les substàncies naturals que presenten aquest cromatisme i les que ho fan acostumen a tenir un cost elevat, com la mateixa atzurita o la pedra semipreciosa lapislàtzuli. Per això, el mineral blau aerinita, que es troba en jaciments del Pirineu, va fer fortuna en la pintura mural romànica de l'entorn del Pirineu, amb l'avantatge afegit que és compatible amb l'hidròxid de calci.

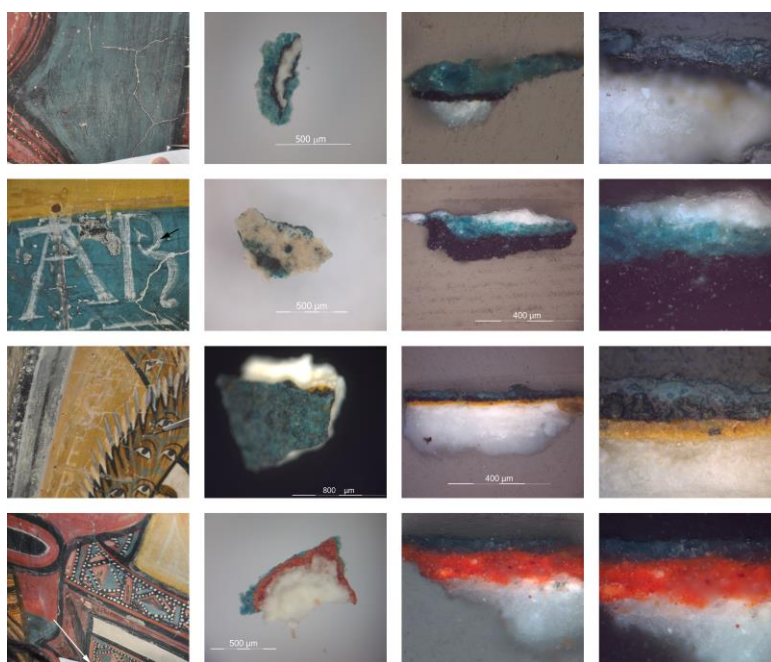


Figura 8.1. Imatges de microscòpia òptica de seccions transversals de mostres de policromia de l'absis central de Sant Climent de Taüll, conservat al Museu Nacional d'Art de Catalunya.

El blau, a les pintures de l'absis central Sant Climent de Taüll (La vall de Boí, Alta Ribagorça) el trobem aplicat directament sobre el morter de calç, també damunt de capes negres o vermelles, i encara, en terceres capes que corresponen a detalls decoratius superficials (Figura 8.1). Cal conèixer la composició d'aquestes capes per entendre bé la tècnica pictòrica d'aquestes pintures.

¹⁵⁶ “On “damp walls” paint with water bitter from lime. For all colours, which are placed under others on walls [i.e. first layers] mix with lime, for the purpose of robustness, tempered on this way: quick lime is stirred up with water, in some weasel or in a ditch; when it settles, from that water [all colours] are ground, except blue and green and cinnabar and orpiment [...] Azure shall be ground with fish glue, and applied with a drop of yolk” [Clarke, 2011, p.143] [5].

La presència/absència de substàncies orgàniques pot variar d'una capa a l'altra, segons siguin al fresc o al sec, i també pot dependre de l'ús de determinats colors. Vitruvi ja esmentava que el negre es barrejava amb cola per pintar sobre el mur i cita la mel, la goma i la llet com a substàncies possibles per barrejar amb altres pigments [8].

A banda de la identificació de substàncies orgàniques, la distribució del carbonat de calci a les diferents capes és una dada significativa per avaluar la tècnica pictòrica. La reacció de carbonatació que es produeix en una pintura sobre un morter de calç encara humit, com hem vist en capítols anteriors, evoluciona de tal manera que és a la superfície on es genera i es concentra més carbonat de calci. Just a la interfície pintura-aire es crea un fi estrat continu de carbonat de calci amorf, ACC, per sota del qual s'hi concentra molta més calcita que a l'interior de la capa pictòrica. N'és la causa la quantitat de CO₂ accessible, que es difon a partir de l'aire, a través de l'aigua continguda en l'estructura porosa de la mateixa pintura (vegeu [Capítol 4: Figura 4.20](#)).

El pas del temps pot provocar que la matèria orgànica eventualment introduïda amb els pigments evolucioni i formi productes de reacció. En les pintures que estudiem, cal tenir en compte el possible emmascarament causat pels materials introduïts durant l'arrencament i traspàs. L'oxidació de la matèria orgànica d'una pintura mural, tant originalment com posteriorment afegida, pot generar oxalats, en aquest cas, majoritàriament de calci (weddel·lita CaC₂O₄·2H₂O i/o whewel·lita CaC₂O₄·H₂O) [9, 10]. La intervenció d'arrencament a *strappo* amb cola d'origen animal, proteica, pot haver deixat restes a la superfície que s'hagin transformat en oxalats, atès que aminoàcids com la glicina i la hidroxiprolina, presents en notable proporció en el col·lagen, són precursors de la seva formació [11, 12]. També la caseïna emprada en el procés de traspàs en pot formar. Amb tot això cal considerar que els oxalats també poden ser originats per activitat biològica o, fins i tot, per deposició ambiental.

Relació entre la tècnica pictòrica i l'arrencament a *strappo*.

En els murs de l'església de Sant Climent de Taüll, *in situ*, queden restes de pintura que l'arrencament a *strappo* no va separar ([Figura 8.2](#)). Bàsicament, es tracta de part de les primeres capes de policromia que podrien haver estat aplicades sobre el morter humit. Reiterem que l'aplicació del procediment de la terna cromàtica comporta que en la policromia s'hi acumulin capes de color, i en tota l'extensió de les pintures de Sant Climent hi trobem generalment entre dues i tres capes. En zones que corresponen a pinzellades superficials estretes de la pintura original, que dibuixen detalls decoratius, perfils o lletres, observem que es produeixen arrencaments més intensos i que se separen les dues o tres capes de pintura fins a arribar al morter ([Taula 8.1](#) i [Figura 8.3](#)).



Figura 8.2. Comparació entre les pintures de Sant Climent de Taüll conservades el Museu Nacional d'Art de Catalunya i les restes de pintura que varen quedar sobre els murs de l'església *in situ*, després del seu arrencament l'any 1919, anomenades "capas profundes" (Imatges obtingudes de detalls de la Gigafoto de St. Climent de Taüll by Josep Giribet, 2013, [consulta 28-5-2015] disponible a www.gigapan.com/gigapans/14183).

Taula 8.1. Relació de diferents detalls de les restes de les pintures de Sant Climent *in situ*, on s'observa que l'arrencament ha provocat una separació entre la policromia i el mur a diferents nivells

NIVELL DE SEPARACIÓ	ZONA DE LA COMPOSICIÓ PICTÒRICA DE L'ABSIS CENTRAL	ESTRATIGRAFIA	COLOR RESTES <i>In situ</i>	COLOR SUPERFICIAL
Primera capa	Bandes vermelles de la màndorla (Mostra C-13-13)	Tercera capa: color alterat Segona capa: vermell Primera capa: vermell	Vermell	Vermelló sobre vermell
	Blau del fons de la màndorla (mostra C-12)	Segona capa: blau Primera capa: blau	Blau	Blau
	Blau del vestit del Crist en Majestat (mostra C-405)	Segona capa: blau Primera capa: negre	Negre	Blau
Morter	Pinzellades estretes negres sobre vermell Imatge 1 de la Figura 8.3	Segona capa: negre Primera capa: vermell	Blanc del morter	Negre
	Pinzellades estretes blanques del dibuix de les lletres MARCUS sobre blau Imatge 2 de la Figura 8.3 (mostra C-13-18)	Tercera capa: blanc Segona capa: blau Primera capa: negre	Blanc del morter	Blanc
	Pinzellades estretes negres de línies d'ombra a l'alçada del genoll Imatge 3 de la Figura 8.3 (mostra C-13-10)	Segona capa: negre Primera capa: negre	Blanc del morter	Negre



Figura 8.3. Detalls comparats dels colors superficials de les pintures de Sant Climent conservades al Museu Nacional d'Art de Catalunya amb els colors de les capes profundes *in situ*. S'observa com l'arrencament a *strappo* en certs punts crea un efecte de negatiu, amb inversió de tonalitats. (Imatges obtingudes de detalls de la Gigafoto de St. Ciment de Taüll by Josep Giribet, 2013, [consulta 28-5-2015] disponible a www.gigapan.com/gigapans/14183).

A la **Figura 8.3** podem veure tres exemples d'aquest efecte d'arrencament més intens, que arriba fins a la capa del morter. Aquest efecte el podem interpretar com un indicatiu que les pinzellades estretes superficials estan realitzades al sec, amb aglutinants orgànics o amb lletada de calç. Si fos així, la substància orgànica o la calç pot concentrar-se en l'àrea que delimita la pinzellada i desplaçar-se en profunditat cap a les capes subjacents, impregnant-les i aconseguint una millor cohesió de tot el conjunt estratigràfic. Aquesta cohesió, durant la tensió de l'*strappo* provocada per la cola proteica, pot ser la responsable que cedeixi en bloc tot el conjunt d'estrats situats sota la pinzellada estreta i explicaria l'efecte observat. Si aquests petits detalls superficials, efectivament, estan fets al sec, llavors aquestes observacions confirmen que no es perden en l'arrencament, sinó tot el contrari, que fan que aquest actuï amb més profunditat.

Objectiu

Per descriure la tècnica pictòrica, volem trobar evidències en l'anàlisi dels materials coherents amb la hipòtesi que la pintura sobre el mur en època romànica s'iniciava al fresc i es continuava, indistintament, al sec o al fresc en funció d'aconseguir el millor color i adherència, tot i la dificultat que suposa analitzar mostres de pintura mural arrencada i traspassada.

8.2 MATERIALS I TÈCNIQUES D'ANÀLISI

Per tal de determinar la tècnica pictòrica, al fresc i/o al sec, hem fet un estudi comparatiu entre mostres de pintura romànica i mostres de maquetes preparades al laboratori (Taula 8.2), que contenen una o dues capes al fresc, o bé, una o dues capes al sec sobreposades a una primera capa al fresc (Taula 8.3). En el context del nostre treball¹⁵⁷, el terme fresc l'usem per a referir-nos al morter de calç encara humit. Els resultats de la caracterització química de mostres de maquetes els hem comparat amb els resultats de mostres escollides dels conjunts de pintura mural arrencada i traspasada de Sant Climent de Taüll (Taula 8.4) i d'Esterrí de Cardós (Taula 8.5).

Taula 8.2. Relació de maquetes

Referència	Descripció de la maqueta
Maqueta MNAC	Els pigments emprats són atzurita KREMER 10200, lapislàtzuli KREMER 10540, mini KREMER 42500, cinabri KREMER 42000 i blanc de plom KREMER 46000. (Maqueta realitzada amb la col·laboració de la restauradora del Museu Nacional d'Art de Catalunya, Paz Marquès, l'any 2012)
Maqueta 1	Maqueta realitzada l'any 2016 en el context d'aquest estudi i descrita en el Capítol 2: Metodologia i procediment experimental.

Taula 8.3. Relació de mostres analitzades de la Maqueta 1

Referència	Descripció de la mostra
PM-Aerinita2	Fragment amb 2 capes de blau aerinita procedent de dipòsits de les Avellanes (les Avellanes i Santa Linya, comarca de la Noguera) aplicades amb aigua de calç sobre morter humit (fresc).
PM-Fe	Fragment amb 1 capa de vermell d'òxid de ferro KREMER 48651 aplicada amb aigua de calç sobre morter humit (fresc).
PM-Fe2_cola	Fragment amb 2 capes de policromia: negre de carbó KREMER 12015 al sec (aglutinat amb cola animal) sobre vermell d'òxid de ferro KREMER 41550 aplicat amb aigua de calç sobre morter humit (fresc).
PM-Fe2_ou	Fragment amb 2 capes de policromia: negre de carbó KREMER 12015 al sec (aglutinat amb ou) sobre vermell KREMER 41550 aplicat amb aigua de calç sobre morter humit (fresc).
PM-Fe3	Fragment amb 3 capes de policromia: vermell d'òxid de ferro KREMER 48651 aglutinant amb cola animal, sobre negre carbó KREMER 12015 aglutinat amb cola animal, sobre vermell d'òxid de ferro KREMER 41550 aplicat amb aigua de calç sobre morter humit (fresc).

Taula 8.4. Relació de mostres de les pintures murals de l'absis central de Sant Climent de Taüll (Alta Ribagorça).

¹⁵⁷ Seguint les recomanacions dels tractats i tal com hem descrit en el Capítol 2, hem preparat les mostres barrejant els pigments amb aigua de calç i dipositant-los sobre el morter humit, després de dues hores de la seva preparació.

Referència	Descripció de la mostra
C-405	Policromia blava aplicada sobre una capa de policromia negra, provinent del vestit del Crist en Majestat de les pintures conservades al Museu Nacional d'Art de Catalunya. Mostra extreta per Antoni Morer l'any 1998
C-12	Policromia amb dues capes de blau sobre el morter de calç i sorra. Mostra extreta l'any 2013 de les restes de policromia <i>in situ</i> a l'església de Sant Climent de Taüll
C-13-11	Policromia blava superficial utilitzada per perfilar detalls del vestit del Crist en Majestat. Mostra extreta l'any 2013 de les pintures conservades al Museu Nacional d'Art de Catalunya
C-13-18	Policromia blanca de la representació d'una lletra sobre fons blau. Mostra extreta l'any 2013 de les pintures conservades al Museu Nacional d'Art de Catalunya
C-13-27	Policromia blava sobre vermell de la decoració del llibre de Sant Bartomeu. Mostra extreta l'any 2013 de les pintures conservades al Museu Nacional d'Art de Catalunya
C-13-10	Policromia negra del vestit del Crist en Majestat. Mostra extreta l'any 2013 provinent de les pintures conservades al Museu Nacional d'Art de Catalunya.
C-13-13	Policromia vermella de les línies de la màndorla. Mostra extreta l'any 2013 provinent de les pintures conservades al Museu Nacional d'Art de Catalunya.
R-98-2a	Policromia d'ocre groc de la decoració del vestit d'un querubí. Mostra extreta per Antoni Morer de les pintures conservades al Museu Nacional d'Art de Catalunya.
V-13-16	Policromia vermella alterada sobre base d'ocre vermell. Mostra extreta l'any 2013 de les pintures conservades al Museu Nacional d'Art de Catalunya.
C-56	Fragment de policromia despresa del conjunt pictòric de l'absis central de l'església de Sant Climent de Taüll, del conjunt de fragments trobats sota el paviment de l'absis en la intervenció arqueològica preventiva del 2010 [27] i conservats al Centre de Conservació i Restauració de Béns Mobles de Catalunya.

Taula 8.5. Relació de mostres de les pintures de l'absis d'Esterrí de Cardós, procedents de l'església de Sant Pau d'Esterrí de Cardós (Pallars Sobirà).

Referència	Descripció de la mostra
E-5	Policromia blava del vestit del Crist en Majestat. Mostra extreta per Antoni Morer, abans de l'any 2000, de les pintures conservades al Museu Nacional d'Art de Catalunya

Tècniques d'anàlisi. De totes les mostres, també de les maquetes, n'hem preparat seccions transversals que hem examinat inicialment amb microscòpia òptica i microscòpia electrònica SEM-EDS que ens ha permès obtenir mapes de distribució d'elements químics. Hem emprat l'espectroscòpia d'infraroig μ FTIR per a la identificació dels compostos presents a cada capa. La tècnica μ SR-XRD ens ha resultat especialment útil per identificar la distribució de calcita a la seqüència de capes, en paral·lel a la distribució d'oxalats, possibles productes d'alteració de matèria orgànica.

La tècnica pictòrica de la pintura romànica sobre el mur

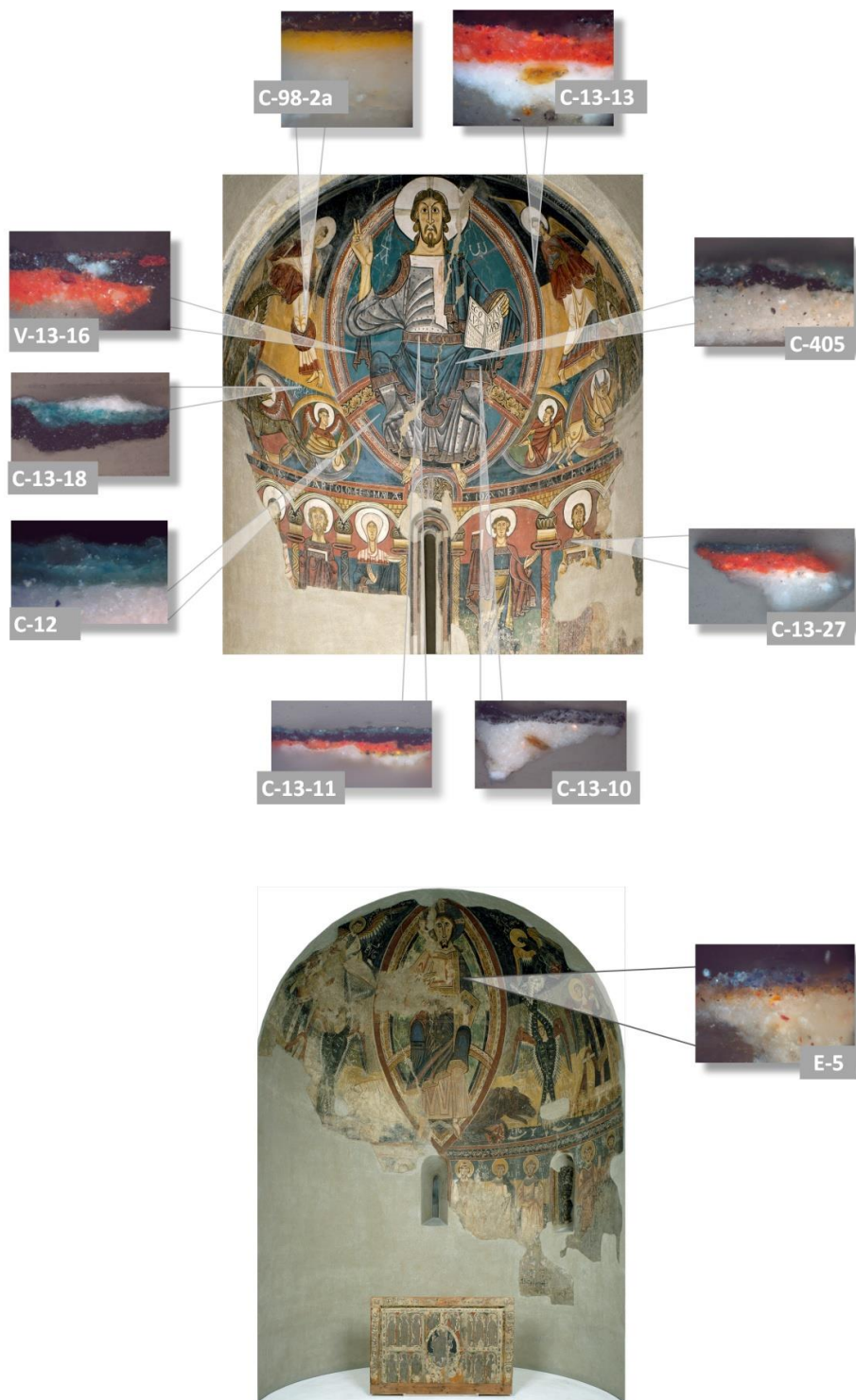


Figura 8.4. Localització de les mostres analitzades. A dalt, absis central de Sant Climent de Taüll i a sota, absis d'Esterri de Cardós. Tots dos conjunts pictòrics es troben exposats al Museu Nacional d'Art de Catalunya

8.3 RESULTATS I DISCUSSIÓ

8.3.1 Caracterització de mostres de maquetes

Compatibilitat dels pigments amb la tècnica al fresc.

Els pigments aerinita, lapislàtzuli i els òxids de ferro són compatibles amb l'hidròxid de calci $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i, fins i tot, es poden aplicar dues capes seguides al fresc, sobreposades, com veiem en l'exemple amb blau aerinita de la **Figura 8.5**. En les condicions de les nostres proves, les de la maqueta MNAC de la **Figura 8.6**, observem que el cinabri i el mini no s'alteren immediatament en ser aplicats barrejats amb aigua de calç sobre un morter de calç humit. En canvi, detectem alteracions cromàtiques en els pigments blanc de plom, $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ i en el blau atzurita $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ al cap d'un mes de la seva aplicació. L'enfosquiment superficial que s'observa en el blanc de plom pot ser per la formació d'òxid de plom PbO_2 plattnerita, negre. En el cas de l'atzurita pot ser causat per la transformació del carbonat bàsic de coure a òxid de coure, CuO , tenorita¹⁵⁸ també negra [13, 14].

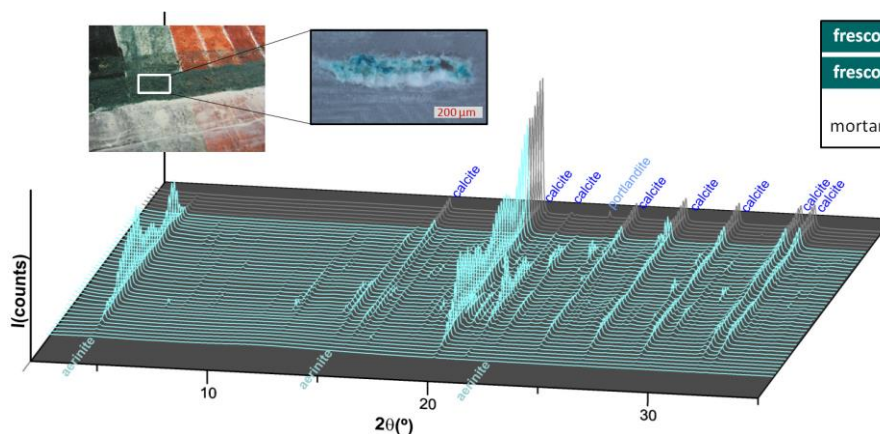


Figura 8.5. Seqüència de difractograms $\mu\text{SR-XRD}$ ($\lambda = 1.0333\text{\AA}$) d'una secció transversal de $26\ \mu\text{m}$ de guix de la mostra PMAerinita-2 amb una doble capa de blau aerinita aplicada al fresc.

Quan l'atzurita s'aplica barrejada amb cola animal sobre el morter humit, en lloc de l'enfosquiment, apareix un color rosat a la base de la capa del pigment. Aquesta coloració rosada és comparable al color rosat dels complexos que formen les proteïnes amb el catió coure Cu^{2+} en

¹⁵⁸L'augment de temperatura que provoca la reacció de carbonatació, especialment localitzada també a la superfície, pot afavorir la formació de tenorita CuO , igual que l'afavoreix l' alcalinitat del medi aquós. La carbonatació pot arribar a 300°C [13], valor al qual la transformació del carbonat bàsic de coure en òxid de coure és factible [14]. Aquesta transformació, que s'esdevé en medis bàsics, té lloc en etapes. Primer es descompon el carbonat bàsic $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ en carbonat CuCO_3 i hidròxid $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Després, a 220°C , el carbonat CuCO_3 es descompon en CO_2 i $\text{Cu}(\text{OH})_2$. I finalment l'hidròxid $\text{Cu}(\text{OH})_2$ es transforma en òxid de coure CuO , tenorita [14].

medi bàsic (reacció de Biuret) [15]. A la **Figura 8.6** podem veure el resultat d'aquesta reacció en medi aquós: (i) cola animal; (ii) cola animal + sal de Cu^{2+} i (iii) cola animal + sal de Cu^{2+} + NaOH .

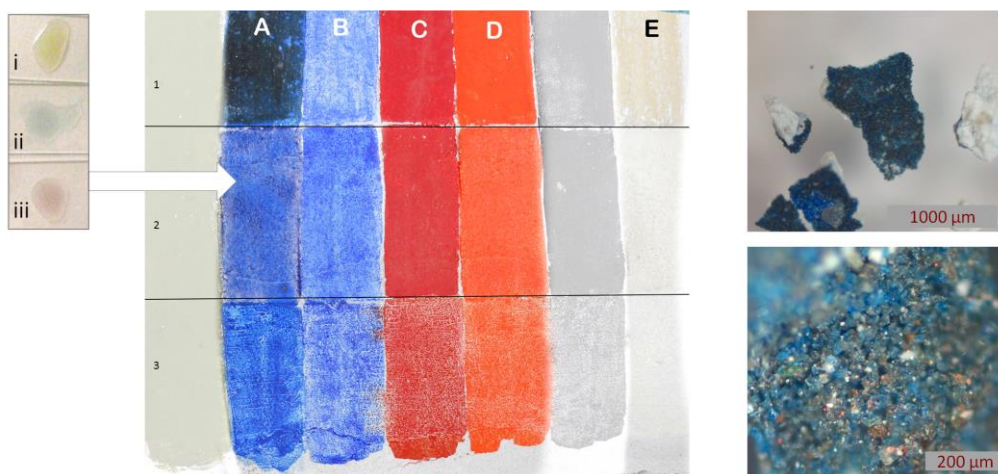


Figura 8.6. Imatge de la maqueta MNAC elaborada per comprovar la compatibilitat de diferents pigments amb el $\text{Ca}(\text{OH})_2$. A: atzurita $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$; B: lapislàtzuli; C: cinabri, HgS ; D: mini, Pb_3O_4 ; i E: blanc de plom, $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$. Els pigments han estat aplicats sobre el morter de calç i sorra encara humit: (1) barrejats amb aigua de calç i (2) barrejats amb cola proteica. També s'han aplicat (3) sobre el morter ja sec, després de 30 dies, barrejats amb cola proteica. A la dreta, imatges de microscòpia òptica de la superfície d'un fragment de policromia amb atzurita aplicada al fresc, de la mateixa maqueta MNAC.

Distribució del carbonat de calci en capes de pintura sobreposades.

Hem analitzat diferents maquetes que contenen un pigment d'òxid de ferro aplicat sobre el morter de calç humit. En els mapes SEM-EDS de distribució del calci Ca a les seccions transversals s'observa un augment de la concentració d'aquest element cap a la superfície de les capes aplicades al fresc. Això, segons els resultats de l'espectroscòpia d'infraroig i les seqüències de difractogrames obtinguts al llarg de les seccions, es relaciona amb la formació de l'estrat superficial d'ACC i calcita (vegeu [Capítol 4: Figura 4.20](#)). Aquest estrat també l'identifiquem a la interfície morter-pintura i és conseqüència, de nou, dels efectes de la carbonatació del morter abans de rebre la capa de pintura.

Aquesta elevada concentració de calci a la superfície de les capes aplicades al fresc es continua mantenint fins i tot quan a sobre s'hi apliquen capes al sec (**Figura 8.7, imatges 2 i 3**). Quan l'aglutinant és cola animal, i el medi és aquós, s'observa que hi ha hagut una difusió del calci procedent de la dissolució del carbonat de calci amorf de la capa subjacent. Aquest fenomen no el detectem quan el medi aglutinant és rovell d'ou, amb elevat contingut de lípids i, per tant, més hidrofòbic.

8.3.2 Caracterització de mostres de pintura mural romànica

Iniciem l'estudi de la tècnica pictòrica en els conjunts de Sant Climent de Taüll i d'Esterrri de Cardós, comparant policromies blaves, per després ampliar-lo a altres colors.

8.3.2.1 Capes de policromia blava

Blau de l'absis d'Esterrri de Cardós (Mostra E-5)

En la policromia blava superficial de les pintures d'Esterrri de Cardós hi identifiquem una barreja de lapislàtzuli¹⁵⁹ i atzurita (Figura 8.8 i 8.9). La presència d'atzurita $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, no enfosquida, ens indica que la seva aplicació va ser al sec, aglutinada amb substàncies orgàniques, per l'absència dels efectes de la reactivitat amb el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ que hem descrit anteriorment.

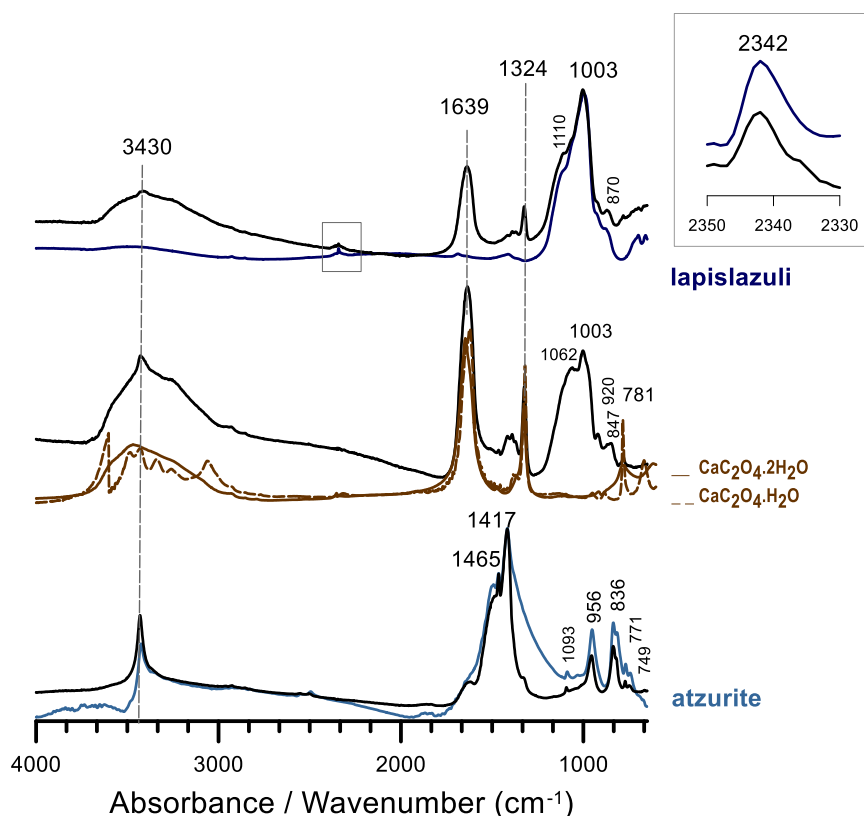


Figura 8.8. Espectres μFTIR de diferents punts de la capa superficial blava de la mostra EC-5. A través de l'espectroscòpia d'infraroig identifiquem atzurita i corroborem l'origen natural del lapislàtzuli, concretament a través de la banda de poca intensitat a 2342 cm^{-1} , associada a la vibració de tensió antisimètrica del CO_2 , causada per la retenció d'aquest compost en l'estructura mineral del lapislàtzuli [16-20].

¹⁵⁹ El lapislàtzuli, o blau ultramar natural, respon a la fórmula ideal $\text{Na}_{7,5}[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]\text{S}_{4,5}$ on els sulfurs són grups cromòfors (S^{2-} pel groc i S^{3-} pel blau) i els Na^+ són els contra cations dels tetraedres $[\text{AlO}_4]^-$ i dels polisulfurs. El lapislàtzuli conté diversos aluminosilicats, entre ells, el mineral blau lazurita del grup de les sodalites de fórmula general simplificada $\text{A}_8(\text{SiAl})_{12}\text{O}_{24} \cdot \text{X}_{2-8}$ on $\text{A} = \text{Na}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{K}^+$ i X =espècies sulfur, OH^- , Cl^- , F^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , H_2O i CO_2 i també conté calcita, en baixa proporció. La banda a 2342 cm^{-1} identificada per espectroscòpia d'infraroig i associada a vibracions del CO_2 també s'obté en analitzar el lapislàtzuli de les mines de Badakhshan (actualment Afganistan) d'on s'importava la pedra semipreciosa en època medieval i no apareix en els blaus ultramar artificials [16-19].

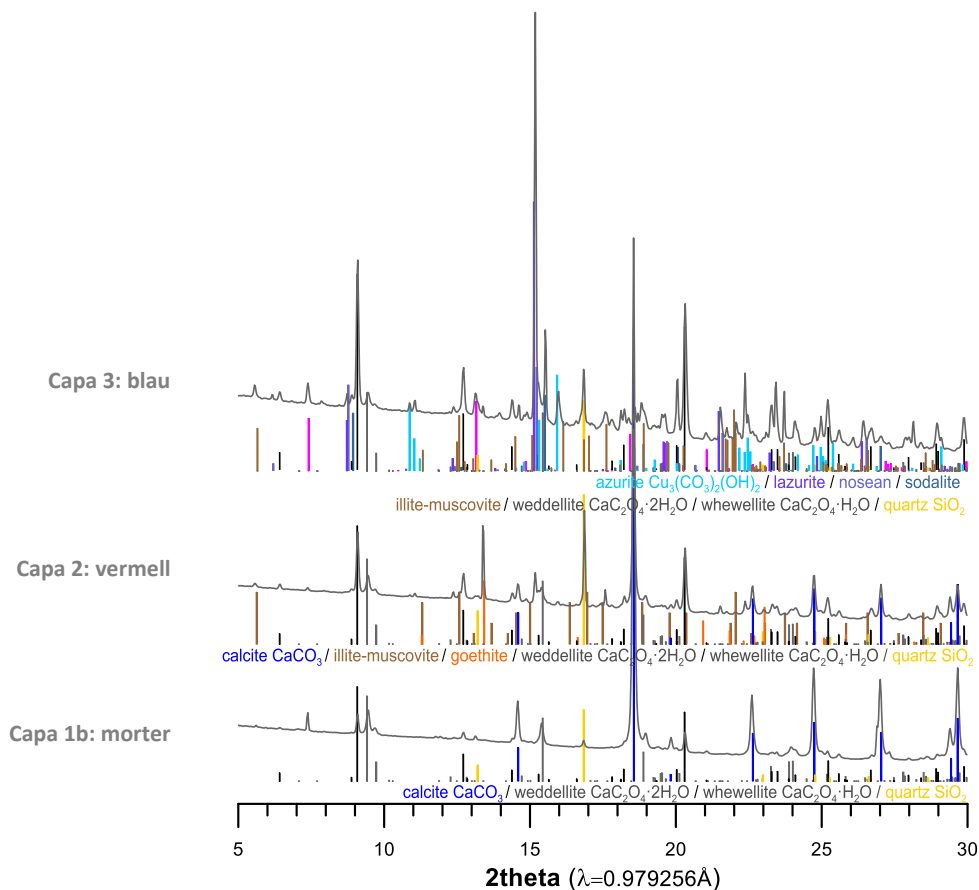


Figura 8.9. Difractogrames $\mu\text{SR-XRD}$ de les diferents capes de la secció transversal de 26 μm de gruix de la mostra E-5. A la capa 3, blava, identifiquem atzurita conjuntament amb lazurita, que amb el quars i altres aluminosilcats (nosean, sodalita, il·lita, etc.) formen part de la composició del pigment lapislàtzuli.

CAPES	COMPOSICIÓ
Capa 3	Atzurita, carbonat bàsic de coure, $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ / Lazurita, $(\text{Na,Ca})_{4-8}[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}](\text{SO}_4,\text{S})_{1-2}$ / Nosean, $\text{Na}_8(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{SO}_4)_2$ / Sodalite, $\text{Na}_4(\text{Si}_3\text{Al}_3)\text{O}_{12}\text{Cl}$ / Il.lita / Quars, òxid de silici, SiO_2 / Guix, sulfat de calci dihidratat, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ / Weddel·lita, oxalat de calci hidratat $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ / Whewel·lita, oxalat de calci hidratat, $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Capa 2	Òxids de Fe, goethita $\text{FeO}(\text{OH})$ / il·lita-moscovita / Quars, òxid de silici, SiO_2 / Calcita, carbonat de calci CaCO_3 / Weddel·lita, oxalat de calci hidratat $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ / Whewel·lita, oxalat de calci hidratat, $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Capa 1b Morter original	Calcita, carbonat de calci CaCO_3 / silicats / Quars, òxid de silici, SiO_2 / Weddel·lita, oxalat de calci hidratat $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ / Whewel·lita, oxalat de calci hidratat, $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Capa 1a Capa d'intervenció:	calcita, carbonat de calci, CaCO_3 / Vaterita, carbonat de calci, CaCO_3 / Brucita, hidròxid de magnesi, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ / Periclusa, òxid de magnesi, MgO

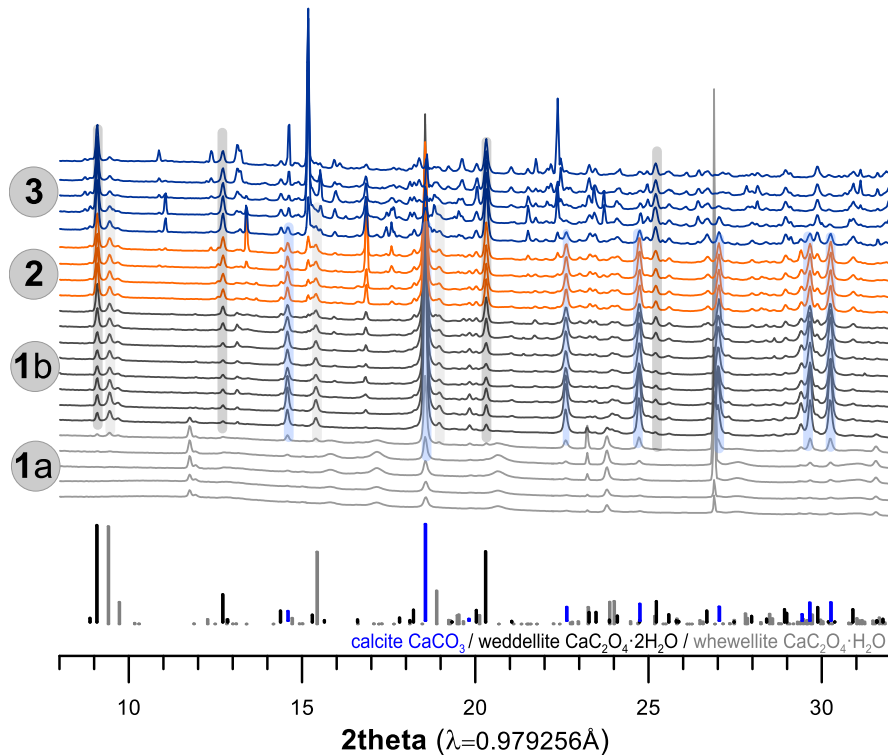


Figura 8.10. Seqüència de difractogrames μ SR-XRD de la secció transversal de 26 μm de gruix de la mostra E-5, on s'observa que els pics associats a la calcita pràcticament desapareixen a la capa de policromia blava. A les diferents capes de la mostra s'hi detecten oxalats (weddel·lita i whewel·lita). El gruix de la secció transversal representat correspon a unes 100 μm .

A la **Figura 8.10**, a través de la seqüència de difractogrames d'una secció transversal (des del morter cap a la superfície) veiem com la calcita que es troba en el morter i a la capa subjacent vermella, pràcticament desapareix a la capa blava. La poca proporció de calcita que hi determinem prové de la mateixa composició del lapislàtzuli. Constatem que en els mapes SEM-EDS de distribució d'elements químics no observem l'augment de concentració de l'element Ca a la superfície de la capa pictòrica que hem determinat a les maquetes de pintura al fresc (**Figura 8.11**). Per altra banda, en aquesta capa hi identifiquem una alta proporció d'oxalats, tant weddel·lita com whewel·lita, que podrien tenir un probable origen en l'alteració de la matèria orgànica original, sense oblidar que aquestes pintures han experimentat un arrencament i traspàs.

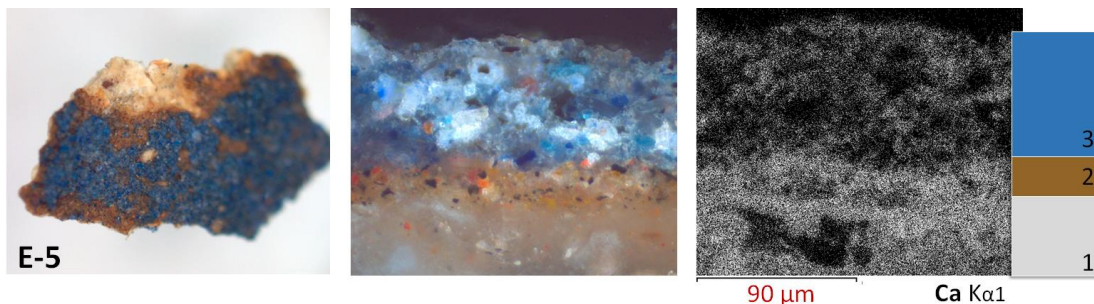


Figura 8.11. Imatges de microscòpia del fragment de la mostra de policromia blava E-5 i de la corresponent secció transversal acompanyada del mapa SEM-EDS de distribució de l'element Ca.

Blaus de l'absis central de Sant Climent de Taüll

A tots els blaus d'aquest conjunt pictòric hi hem identificat el pigment aerinita¹⁶⁰, tant si es tracta de primeres capes sobre el morter, segones capes o de pinzellades estretes superficials. Presentem tres quadres resum de la composició de tres mostres seleccionades que contenen la capa blava a diferents nivells estratigràfics.

Blau a les primeres capes: **Mostra C-12**

CAPES	COMPOSICIÓ
Capa superficial	Guix , sulfat de calci dihidratat, CaSO ₄ ·2H ₂ O / Anhidrita CaSO ₄ , sulfat de calci hemihidratat CaSO ₄ , CaSO ₄ ·½H ₂ O / Calcita, carbonat de calci, CaCO ₃
Capa 3	Aerinita, (Ca _{5,1} Na _{0,5})(Fe ³⁺ AlFe ²⁺ _{1,7} Mg _{0,3})(Al _{5,1} Mg _{0,7})[Si ₁₂ O ₃₆ (OH) ₁₂ H]·[(CO ₃) _{1,2} (H ₂ O) ₁₂
Capa 2	Calcita, carbonat de calci, CaCO ₃ / Weddel·lita, oxalat de calci hidratat CaC ₂ O ₄ ·2H ₂ O
Capa 1 Mortor original	Calcita, carbonat de calci, CaCO ₃ / silicats

Blau a la capa superficial: **Mostra C-13-11**

CAPES	COMPOSICIÓ
Capa superficial	Guix , sulfat de calci dihidratat, CaSO ₄ ·2H ₂ O / Anhidrita CaSO ₄ , sulfat de calci hemihidratat CaSO ₄ ·½H ₂ O / Calcita, carbonat de calci, CaCO ₃
Capa 5	Aerinita, (Ca _{5,1} Na _{0,5})(Fe ³⁺ AlFe ²⁺ _{1,7} Mg _{0,3})(Al _{5,1} Mg _{0,7})[Si ₁₂ O ₃₆ (OH) ₁₂ H]·[(CO ₃) _{1,2} (H ₂ O) ₁₂ Quars, òxid de silici, SiO ₂ / Calcita, carbonat de calci, CaCO ₃ / Dolomita, carbonat de calci i magnesi, CaMg(CO ₃) ₂ / Anhartita, CaAl ₂ Si ₂ O ₈ / Weddel·lita, oxalat de calci hidratat CaC ₂ O ₄ ·2H ₂ O
Capa 4	Quars, òxid de silici, SiO ₂ / Calcita, carbonat de calci, CaCO ₃ / Weddel·lita, oxalat de calci hidratat CaC ₂ O ₄ ·2H ₂ O
Capa 3	Hematites, òxid de ferro (III) , Fe ₂ O ₃ / Quars, òxid de silici, SiO ₂ / Calcita, carbonat de calci, CaCO ₃ / Weddel·lita, oxalat de calci hidratat CaC ₂ O ₄ ·2H ₂ O
Capa 2	Goethita, òxid de ferro (III) hidratat, FeO(OH) / Hematites, òxid de ferro (III), Fe ₂ O ₃ / Kaolinita, Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ / Muscovita, / Quars, òxid de silici, SiO ₂ / Ankerita, Ca(Fe ²⁺ , Mg)(CO ₃) ₂ / Calcita, carbonat de calci, CaCO ₃ / Weddel·lita, oxalat de calci hidratat CaC ₂ O ₄ ·2H ₂ O
Capa 1 Mortor original	Calcita, carbonat de calci, CaCO ₃ / silicats

Blau a les segones capes: **Mostra C-405**

CAPES	COMPOSICIÓ
Capa superficial	Guix , sulfat de calci dihidratat, CaSO ₄ ·2H ₂ O / Anhidrita CaSO ₄ , sulfat de calci hemihidratat CaSO ₄ ·½H ₂ O / Calcita, carbonat de calci, CaCO ₃
Capa 3	Aerinita, (Ca _{5,1} Na _{0,5})(Fe ³⁺ AlFe ²⁺ _{1,7} Mg _{0,3})(Al _{5,1} Mg _{0,7})[Si ₁₂ O ₃₆ (OH) ₁₂ H]·[(CO ₃) _{1,2} (H ₂ O) ₁₂ Weddel·lita, oxalat de calci hidratat CaC ₂ O ₄ ·2H ₂ O
Capa 2	Calcita, CaCO ₃ / Weddel·lita, oxalat de calci hidratat CaC ₂ O ₄ ·2H ₂ O / Whewel·lita, oxalat de calci hidratat, CaC ₂ O ₄ ·H ₂ O / Periclusa, òxid de magnesi, MgO ¹⁶¹
Capa 1 Capa intervenció	Calcita, carbonat de calci, CaCO ₃ / Vaterita, carbonat de calci, CaCO ₃ / Brucita, hidròxid de magnesi, Mg(OH) ₂ / Periclusa, òxid de magnesi, MgO

¹⁶⁰ Es tracta d'un silicat fibrós de composició lleugerament variable segons l'origen. En el cas del mineral procedent d'Estopanya s'ha determinat la següent composició (Ca_{5,1}Na_{0,5})(Fe³⁺AlFe²⁺_{1,7}Mg_{0,3})(Al_{5,1}Mg_{0,7})[Si₁₂O₃₆(OH)₁₂H]·[(CO₃)_{1,2}(H₂O)₁₂] [21, 22].

¹⁶¹ Els compostos de Mg d'aquesta capa provenen de l'adhesiu de traspàs, un caseïnat amb calç dolomítica, que ha penetrat a la capa negra, que correspon a la policromia de base del vestit del Crist en Majestat que, com veiem a la Figura 8.2, no s'ha arrencat totalment, fins al morter, i encara en queden importants restes *in situ*.

Quan el blau està aplicat en una primera capa sobre el morter (capa 2 de la mostra C-12), observem en els mapes SEM-EDS un augment de concentració del calci just a la superfície de la capa pictòrica, tal com hem determinat en les maquetes de pintura al fresc (Figura 8.12).

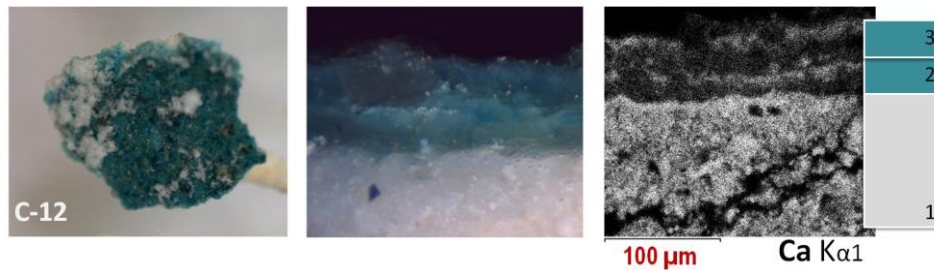


Figura 8.12. Imatges de microscòpia òptica del fragment de mostra C-12 extreta de les restes *in situ* de l'església de Sant Climent de Taüll, de la zona del fons de la màndorla, i de la corresponent secció transversal acompanyada del mapa SEM-EDS de distribució de l'element Ca.

Aquesta mostra ha estat extreta de les restes de pintura *in situ*, que varen estar recobertes per un morter d'emblanquinament [26], per això no interpretem la composició a la superfície de la capa 3 d'aquesta mostra C-12 que pot estar contaminada pels compostos del morter (Figura 8.13).

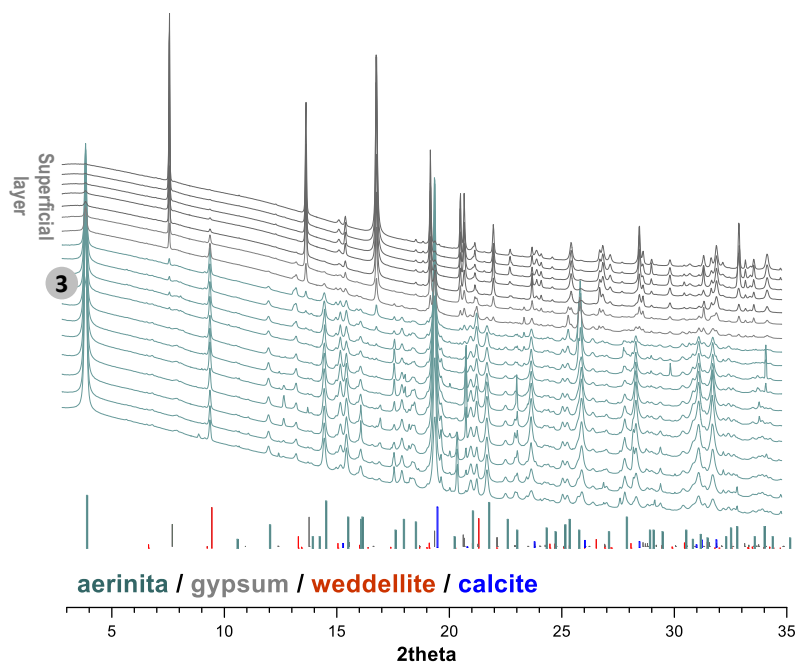


Figura 8.13.

Seqüència de difractogrames μ SR-XRD ($\lambda=1.0333\text{\AA}$) d'una secció transversal de $26\ \mu\text{m}$ de gruix de la mostra C-12. El recorregut és d'unes $140\ \mu\text{m}$.

Quan el blau correspon a una pinzellada blava superficial per representar elements geomètrics decoratius (capa 5 de la mostra C-13-11) no presenta l'estrat amb acumulació de calci, la qual cosa suggereix que s'ha aplicat al sec i, probablement, per tal com es distribueix l'element Ca en els mapes SEM-EDS, amb calç afegida (Figura 8.14). Mitjançant l'anàlisi μ SR-XRD identifiquem calcita en aquesta capa (figura 8.15).

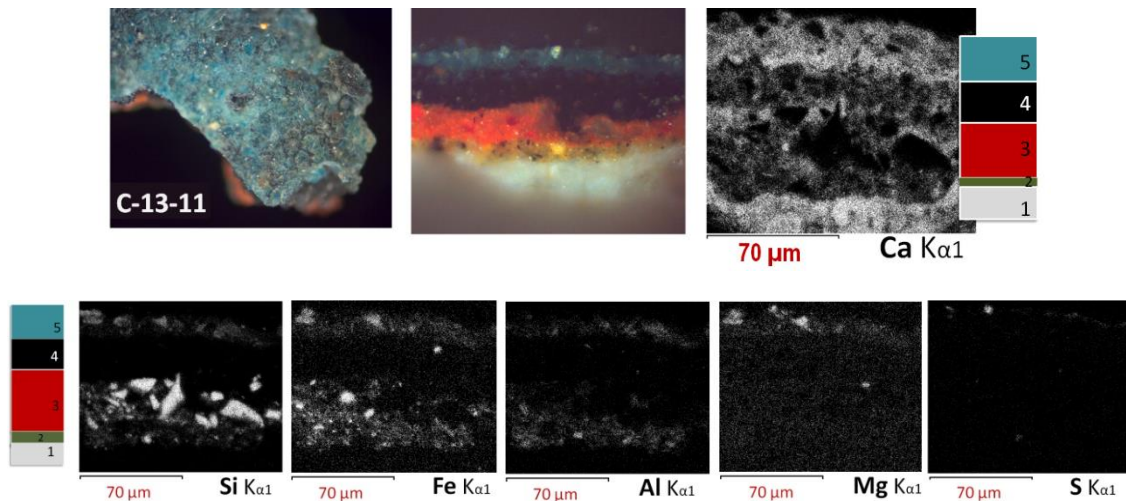


Figura 8.14. Imatges de microscòpia òptica del fragment de mostra C-13-11, de policromia blava superficial utilitzada per perfilar detalls del vestit del Crist en Majestat, i de la corresponent secció transversal amb els mapes SEM-EDS de distribució d'elements.

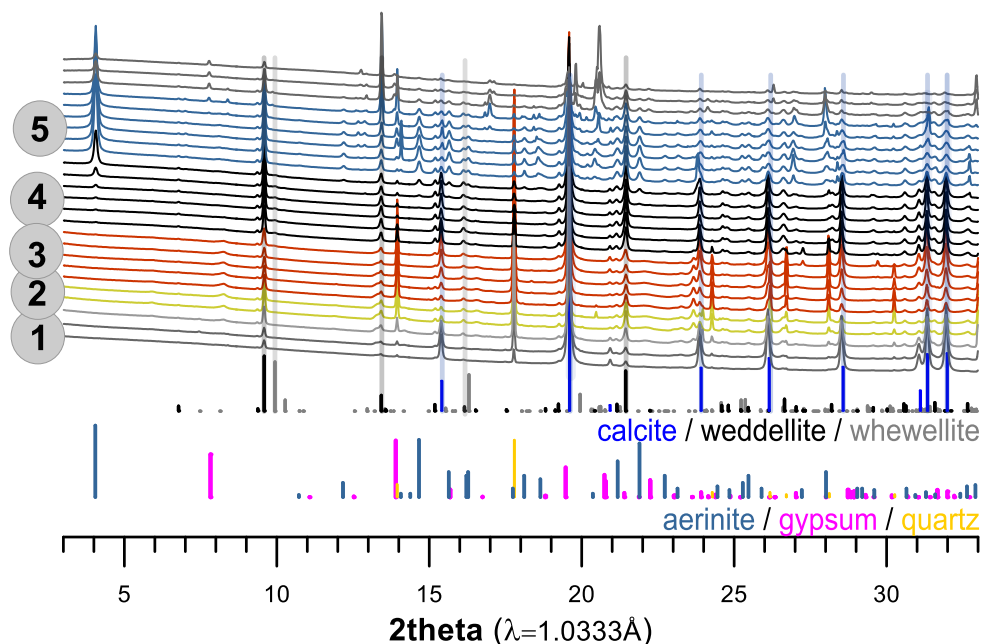


Figura 8.15. Seqüència de difractogrames μ SR-XRD de la secció transversal de 26 μ m de guix de la mostra C-13-11. El recorregut correspon a unes 90 μ m. S'observa que la capa superficial blava (capa 5) conté calcita.

De fet, en els espectres d'infraroig d'aquesta capa blava (capa 5 de la mostra C-13-11) hi identifiquem una major proporció de calcita que en altres capes també blaves. Conté més calcita que els blaus de les mostres C-405 i C-13-18 que corresponen a àrees més extenses de blau aerinita aplicat sobre un estrat subjacent negre. Aquesta major proporció de calcita també la determinem en altres mostres amb capes d'aerinita corresponents a pinzellades superficials decoratives (capa 3 de la mostra C-13-27) (Figura 8.16).

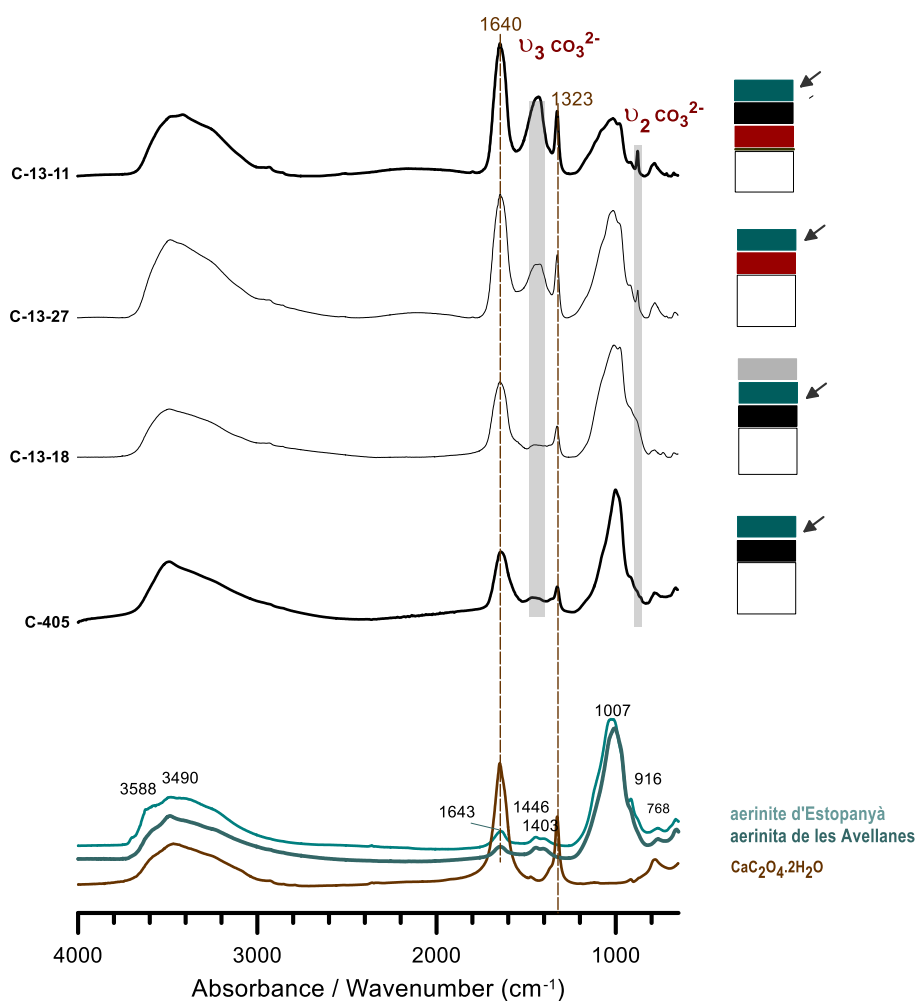


Figura 8.16. Espectres μ FTIR de 4 mostres de Sant Climent de Taüll amb policromia blava situades a diferents nivells estratigràfics. Tots els blaus contenen aerinita i en tots els estrats s'hi detecta weddel·ita, $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. En els espectres observem la variabilitat en la intensitat de la vibració ν_3 i ν_2 dels carbonats, associades a la calcita.

Els espectres d'infraroig de l'aerinita d'Estopanyà o de Les Avellanes són força coincidents. Mostren en l'interval 800-1020 cm^{-1} les vibracions de tensió de l'enllaç Si-O. Les vibracions dels grups carbonat CO_3^{2-} que conté, es localitzen a 1406 i 1445 cm^{-1} . Aquesta doble banda indica que no totes les unitats CO_3^{2-} són equivalents en l'estructura de l'aerinita [22-25]. L'aigua estructural és la responsable de la banda a 1643 cm^{-1} (vibració de flexió de l' H_2O) i de les absorcions en l'interval 3200-3600 cm^{-1} (vibracions de tensió de l' H_2O).

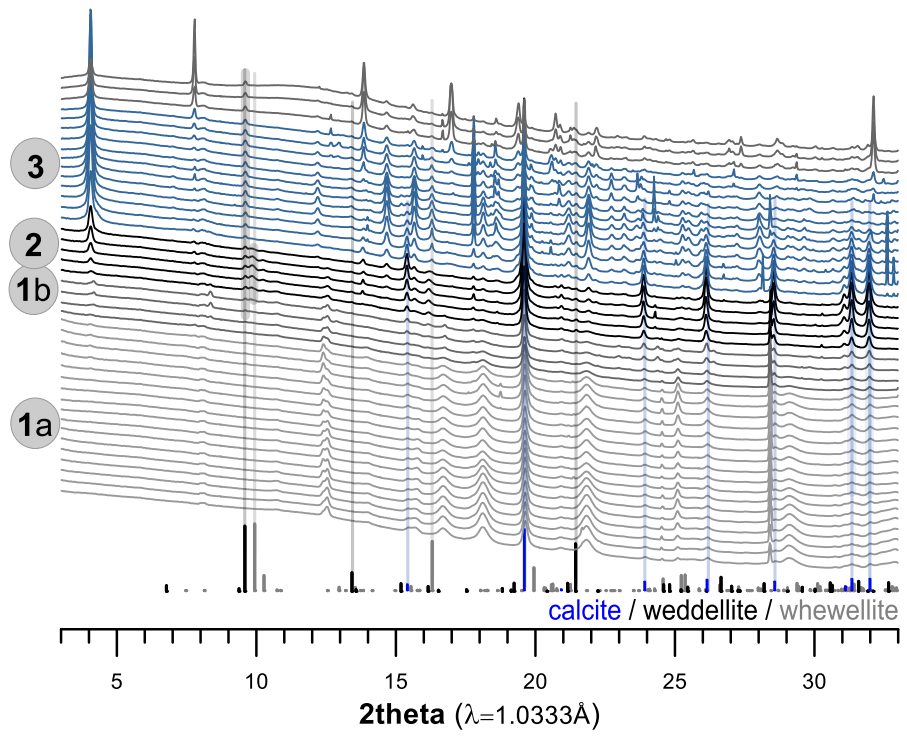


Figura 8.17A.
Seqüència de difractogrames μ SR-XRD de la secció transversal de 26 μ m de gruix de la mostra C-405. El recorregut correspon a unes 150 μ m.

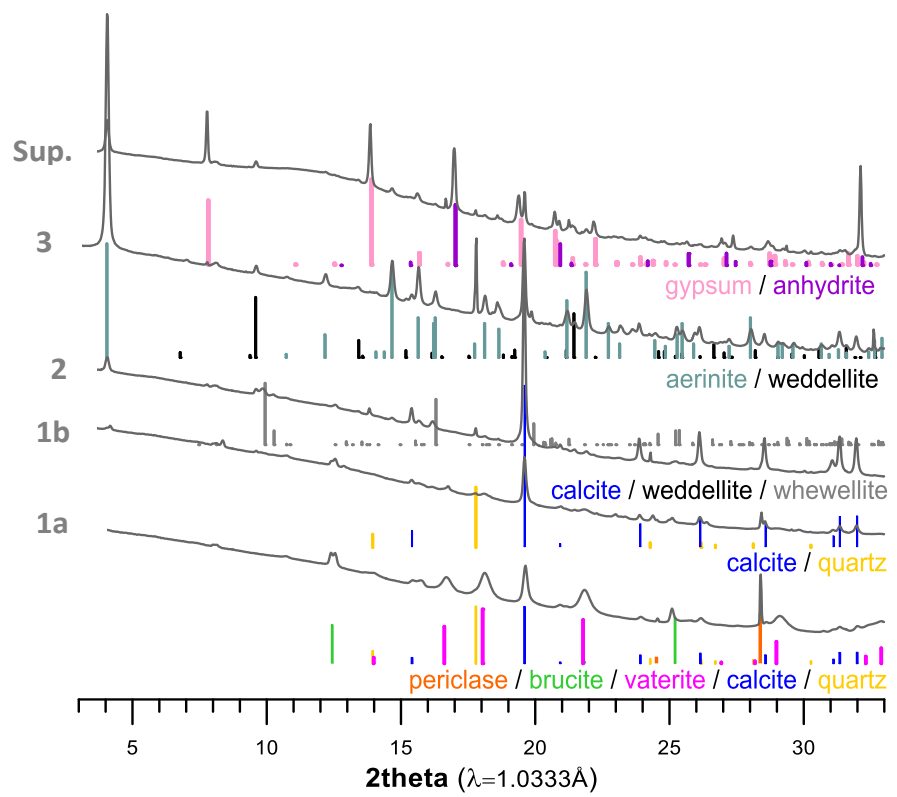


Figura 8.17B.
Difractogrames μ SR-XRD de les diferents capes de la secció transversal de 26 μ m de gruix de la mostra C-405. A la capa 2, negre, identifiquem l'oxalat whewel·lita a més a més de l'oxalat weddel·lita.

En resum. Les capes al sec, amb aglutinat orgànic, que contenen el pigment atzurita, presenten molt poca calcita i no s'hi observa concentració de calci cap a la superfície. Aquesta concentració de Ca sí que la determinen en una primera capa sobre el morter, amb blau aerinita, a les pintures de sant Climent de Taüll, indicatiu que ha estat aplicada al fresc. En canvi, les capes amb blau aerinita de sant Climent de Taüll que corresponen a pinzellades superficials estretes, estan aplicades al sec, amb calç afegida. Constatem com el tipus de pigment condiciona la tècnica pictòrica i que aquesta varia en funció de la capa o nivell estratigràfic de la pintura.

Per tal de corroborar i ampliar aquests primers indicis sobre la tècnica pictòrica, ampliem l'estudi amb més mostres procedents de les pintures de Sant Climent de Taüll.

8.3.2.2 Efectes de la carbonatació en mostres de pintura de Sant Climent de Taüll

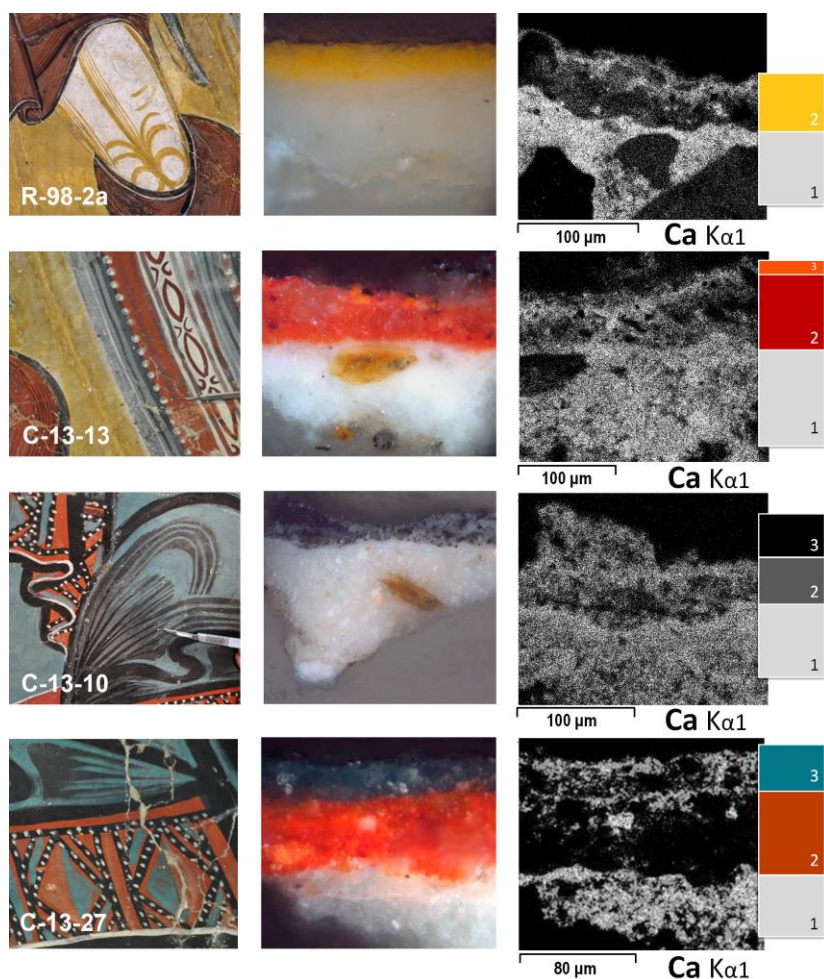


Figura 8.18. Imatges de la zona de localització de diferents mostres de les pintures de Sant Climent de Taüll i imatges de microscòpia òptica de les seccions transversals amb els mapes SEM-EDS de distribució de l'element Ca.

A la **Figura 8.18** presentem mapes SEM-EDS de distribució de l'element calci de seccions transversals d'una nova selecció de mostres per complementar els resultats anteriors. En tots els mapes s'hi observa l'augment de concentració de l'element calci Ca a la superfície de les primeres capes pictòriques aplicades damunt del morter que, com hem vist, és característic de les capes de pintura aplicades al fresc.

A la capa 3 superficial de la mostra C-13-13, que conté una barreja de mini Pb_3O_4 i cinabri HgS , hi detectem certa presència de calci (**Figura 8.18**). En altres mostres amb capes similars de mini i cinabri, alterades químicament i cromàticament, també observem calci en els mapes SEM-EDS però no hi identifiquem l'acumulació de l'element Ca a la superfície característica del fresc, com es pot veure a la **Figura 8.19**.

En aquestes capes, el Pb del mini Pb_3O_4 ha format productes de reacció secundaris com la galena PbS i la plattnerita PbO_2 (**Figura 8.20**) la qual cosa fa palesa la capacitat de reacció química dels materials artístics, en concret, d'aquest pigment ubicat en fines pinzellades decoratives superficials. Pensem que aquesta alteració no s'ha produït a conseqüència de l'arrencament i traspàs sinó que està condicionada per la composició original, tal com hem apuntat en altres capítols, perquè s'han identificat alteracions similars en pintura mural romànica que es manté *in situ* (vegeu **Capítol 3: Alteracions del Pb_3O_4**). Un possible compost orgànic usat per aglutinar aquests pigments pot haver experimentat també reaccions de transformació en paral·lel durant els centenars d'anys transcorreguts des de la creació de les pintures.

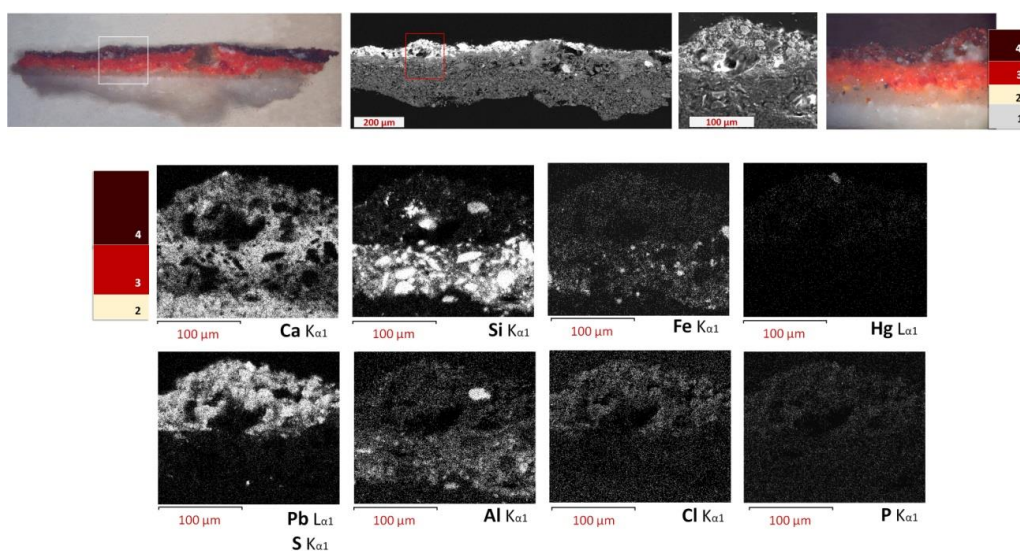


Figura 8.19. Mapes SEM-EDS de distribució d'elements de la mostra V-13-16. La capa 2 d'aquesta secció transversal correspon a un morter d'anivellament aplicat pel revers durant la intervenció de traspàs de la pintura. La capa 4, actualment de color fosc, en origen era de color vermelló (obtingut per la barreja de mini Pb_3O_4 i cinabri HgS) i correspon a una pinzellada estreta aplicada sobre ocre vermell (aluminosilicats, quars i Fe_2O_3).

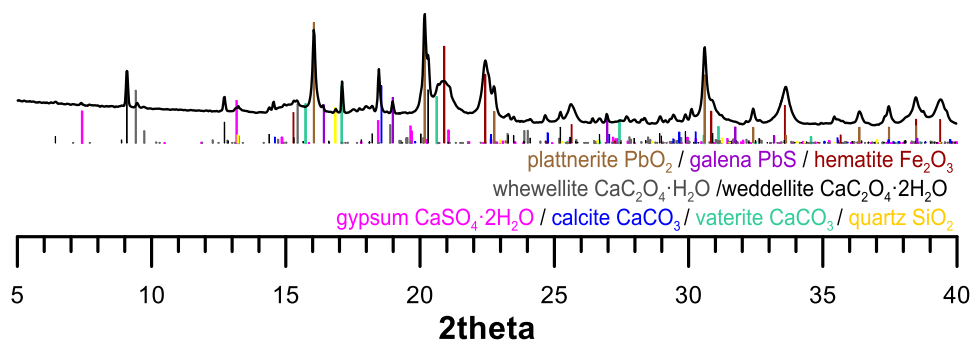


Figura 8.20. Diffractograma µSR-XRD ($\lambda=0.979256\text{\AA}$) de la capa 4 de la mostra V-13-16, obtingut a partir de la secció transversal de 26 µm de gruix. La presència de vaterita en aquesta capa, podria assenyalar un procés de (re)carbonatació en presència de matèria orgànica.

De fet, en aquesta capa amb mini i cinabri hi identifiquem productes d'alteració de matèria orgànica: els oxalats weddel·lita i whewel·lita (**Figura 8.20**). Així com la weddel·lita $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ la identifiquem en totes les capes que hem analitzat, la whewel·lita $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, l'oxalat de calci més estable¹⁶², a les mostres de Sant Climent de Taüll, la trobem confinada en determinades capes, en aquesta mateixa, i també a la capa negra de la mostra C-405 (**Figura 8.17**). Aquesta ubicació concreta, d'entrada, ens suggereix que la seva presència pugi estar causada per la transformació de substàncies orgàniques originals vinculades o introduïdes amb els pigments de determinades capes. Tanmateix, ampliem l'estudi per veure a on s'ubiquen en general aquests compostos d'alteració en les mostres analitzades.

8.3.2.3 Distribució d'oxalats en les mostres analitzades

A totes les mostres que hem analitzat, que provenen de pintura arrencada i traspasada, hi identifiquem oxalats, sempre weddel·lita $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i en algunes capes whewel·lita $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. La seqüència de diffractograms µSR-XRD, obtinguts cada poques micres (3-5 µm) al llarg de les seccions transversals, ens mostren com la distribució de la weddel·lita està poc localitzada en capes pictòriques específiques. Veiem que aquests oxalats s'estenen de forma continuada des de la superfície cap a l'interior de la policromia, fins a arribar al morter. Si bé la whewel·lita, a les mostres de Sant Climent es troba en capes concretes, a la mostra d'Estèrri de Cardós, està també distribuïda des de la capa superior, al sec, amb aglutinant orgànic, fins a l'interior del morter (**Figura 8.21**).

La distribució continuada dels oxalats a través dels estrats ens crea dubtes sobre el seu possible origen. No podem descartar que els residus de les proteïnes usades en l'arrencament hagin penetrat fins als diferents nivells on veiem oxalats i s'hagin transformat químicament.

¹⁶² La weddel.lita. $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tendeix a transformar-se en whewel.lita $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

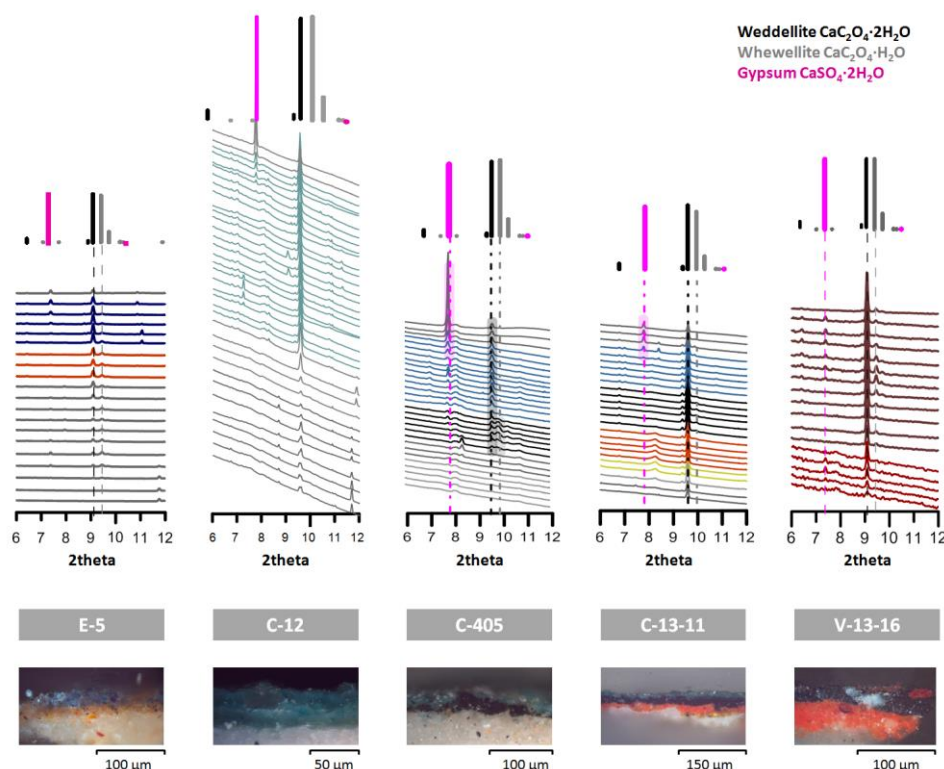


Figura 8.21. Seqüències de difractogrames $\mu\text{SR-XRD}$ de seccions transversals de $26 \mu\text{m}$ de guix de diferents mostres analitzades. Es mostren els pics de difracció dels oxalats (whewel·lita i weddel·lita). També es poden veure pics de difracció del guix cap a la superfície de les diferents seccions transversals.

Anàlisi d'un fragment de pintura ni arrencada ni traspasada. Per confirmar si la presència d'oxalats també pot tenir relació amb la contaminació dels materials emprats en l'arrencament i traspàs de les pintures, hem volgut analitzar una mostra de pintura que no ha estat sotmès a aquesta intervenció. Es tracta d'un fragment d'uns 3 cm^2 que forma part del conjunt de fragments despresos de la pintura que varen aparèixer sota el paviment de l'absis central de l'església de Sant Climent de Taüll en la intervenció arqueològica del 2010¹⁶³ [27]. El resultat ha estat que no hem determinat oxalats en analitzar la primera capa aplicada damunt el morter (**Figura 8.22**).

¹⁶³ Segons l'informe de Mayte Rovira [27]: "Els treballs de millora de la il·luminació del presbiteri central, endegats l'any 2008 [...] tingueren com a resultat l'aparició de noves restes de pintura mural adherides als murs originals [...] Aquestes pintures havien quedat ocultes per un recreixement modern del nivell del paviment del presbiteri, i per tant no varen ser arrencades a inicis del segle XX... Un cop valorada aquesta troballa, el Consorci Patrimoni Mundial de la Vall de Boí decidí promoure una intervenció arqueològica a la capçalera central de Sant Climent de Taüll... L'actuació efectuada ha permès conèixer la seqüència seriada de les diferents fases de remodelació que ha sofert l'àrea dels presbiteri central. També ha deixat al descobert les noves restes de pintura mural... i s'han recuperat nombrosos fragments pertanyents per la seva decoració al programa pictòric d'estil romànic que decorava en origen tot aquest àmbit... Aquests fragment requereixen un estudi detallat de la seva ubicació així com unes mesures de conservació que permetin mantenir la possibilitat de la seva inclusió en el seu lloc original".

Fragment C-56

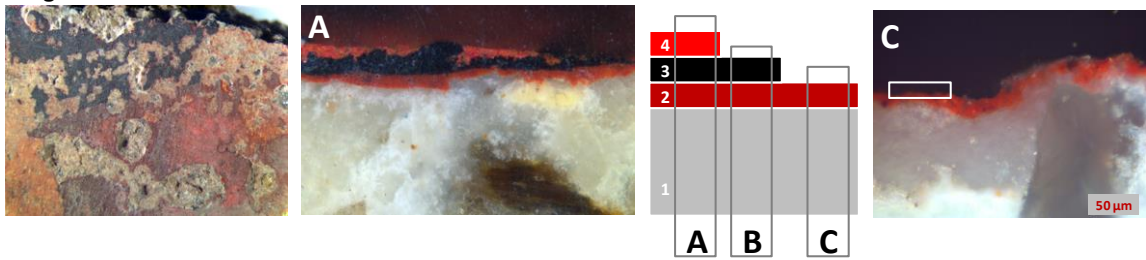
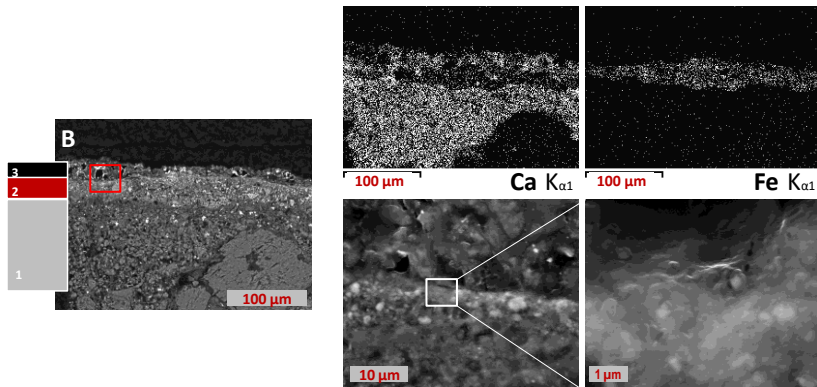


Figura 8.22. Imatges del fragment de policromia C56 que presenta zones on s'hi acumulen tres capes (A), altres amb dues capes de policromia (B) i algunes amb una única capa de policromia (C).

De la secció transversal B, es mostren els mapes SEM-EDS de distribució d'elements Ca i Fe i imatges SEM-SE on s'observa que a la superfície de la capa 2 vermella hi ha un fi estrat amb morfologia amorfa.

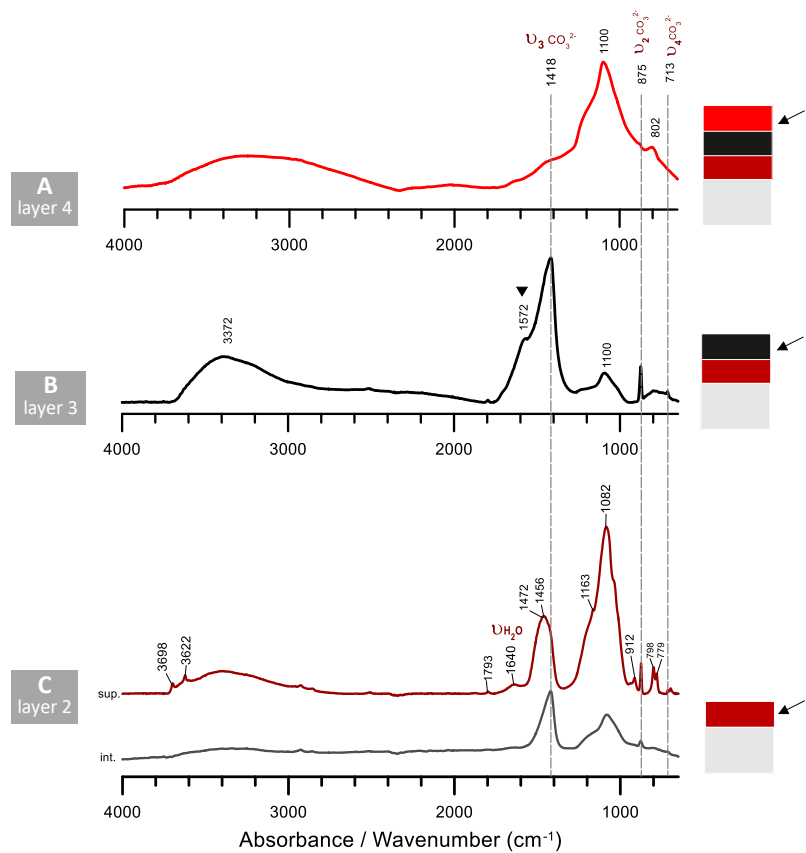


L'espectre μ FTIR de la capa 4, que conté mini i cinabri, presenta bandes a 1100 i 802 cm^{-1} que corresponen a SiO_2 , i mostra que pràcticament no hi ha calcita.

L'espectre μ FTIR de la capa 3, negra, mostra les bandes de la calcita i una banda a 1572 cm^{-1} , que pot correspondre a carboxilats de proteïnes.

L'espectre μ FTIR de la superfície de la capa 2 vermella presenta bandes coherents amb la presència d'ACC: la banda a 1645 cm^{-1} corresponent a la $\nu\text{H}_2\text{O}$, i la ν_3 dels carbonats desplaçada cap a 1472 cm^{-1} respecte dels valors de la calcita, a 1418 cm^{-1} . A l'interior de la policromia vermella identifiquem calcita.

La resta de bandes assenyalades en l'espectre μ FTIR de la capa 2 corresponen a vibracions característiques del pigment ocre vermell (aluminosilicats, quars i òxid de ferro Fe_2O_3).



Presentem els resultats de l'anàlisi d'aquesta mostra C-56, encara que en desconeixem la seva ubicació exacta dins el conjunt pictòric, com informació complementària perquè és totalment coherent amb el que hem determinat fins ara. La mostra conté tres estrats de pintura. A la superfície de la primera capa de policromia sobre el morter, amb ocre vermell (aluminosilicats, quars i òxid de ferro Fe_2O_3), s'hi concentra l'element calci, com és característic de la pintura al fresc, i observem en les imatges de microscòpia electrònica que presenta la morfologia amorfa característica de l'ACC, la presència del qual és coherent amb l'espectre FTIR obtingut (Figura 8.22).

(3.2.2 i 3.2.3) **En resum.** La contaminació dels materials afegits en l'arrencament i traspàs dificulta l'estudi de la tècnica pictòrica de les pintures murals. Tanmateix, a les pintures de Sant Climent, hem recopilat evidències analítiques que assenyalen que les pintures es van iniciar amb pinzellades damunt el morter de calç humit, fresc i que, per tant, han experimentat els efectes de la carbonatació de la calç. Els resultats també són coherents amb el fet que les capes més superficials, que corresponen a pinzellades estretes per perfilar motius decoratius, com les que contenen blau aerinita o la barreja de mini i cinabri, estiguin aplicades al sec.

8.4 CONCLUSIONS

La matèria orgànica original de les pintures murals romàniques ha experimentat transformacions en el transcurs del temps. La identificació dels seus productes d'alteració, en el context de la pintura mural arrencada i traspassada, no és suficient per afrontar l'estudi de la tècnica pictòrica (fresc i/o sec). Cal avaluar els efectes de la reactivitat del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sobre els estrats pictòrics i el punt de partida, necessàriament, són materials de referències caracteritzats amb les mateixes tècniques instrumentals emprades per analitzar les mostres de pintura mural històrica.

Així, comparant materials de referència i mostres històriques hem observat que:

- i. En els mapes SEM-EDS de les referències s'observa un augment de concentració de l'element calci a la superfície de les capes pintades damunt del morter de calç humit, que correspon a la formació d'ACC i calcita. Aquesta mateixa distribució de l'element Ca s'ha determinat en primeres capes de policromia de mostres de les pintures de Sant Climent de Taüll.

- ii. La baixa proporció de calcita en una capa de policromia determinada en l'anàlisi μ SR-XRD pot assenyalar l'ús d'aglutinants orgànics, com és el cas de la capa blava de les pintures d'Esterrí de Cardós, constituïda per una barreja d'atzurita i lapislàtzuli. Però això succeeix només en alguns casos. Algunes capes amb aglutinants orgànics també poden contenir calcita. Certes substàncies orgàniques en medi aquós aplicades sobre capes pintades al fresc poden facilitar la difusió del carbonat de calci cap a la capa de sobre, com hem vist en els materials de referència.

En mostres de pintura mural històrica arrencada i traspassada s'hi determinen **oxalats** distribuïts des de la superfície fins a les capes de morter. No hi ha prou evidències per identificar aquells que s'han format per alteració de matèria orgànica original o aquells que provenen de l'alteració dels materials usats en l'arrencament, com la cola proteica, o fins i tot, originats per activitat biològica. Hem constatat que mostres d'un mateix conjunt pictòric, però que no han experimentat el procés d'arrencament, no contenen oxalats.

Així i tot, podem concloure que el conjunt de resultats de l'anàlisi de mostres procedents de les pintures murals de l'absis central de **Sant Climent de Taüll** és coherent amb la hipòtesi que **la pintura es va iniciar sobre un morter de calç humit, fresc**. Hem pogut comprovar el que avançàvem en capítols anteriors. Cada una de les capes superposades, a conseqüència del procediment de la terna cromàtica, presenta una tècnica pictòrica diferent:

- i. Les primeres capes sobre el morter de calç i sorra presenten els efectes de la carbonatació d'un morter de calç humit.
- ii. Les capes més superficials, formades per pinzellades estretes destinades a motius decoratius, com les que contenen blau aerinita o la barreja (alterada) de mini i cinabri han estat aplicades al sec. Probablement, l'aerinita està aglutinada amb calç diluïda afegida i la barreja de mini i cinabri amb una substància orgànica.

Reprement algunes de les idees exposades a la introducció, volem afegir que els mestres pintors dels segles X-XII pintaven seguint les receptes i els procediments que marcava la tradició, sense cap consciència de pintar al fresc, sinó que pintaven damunt un mur preparat amb un morter de calç i sorra i que aprofitaven totes les particularitats que la carbonatació del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ pot oferir per aglutinar els pigments. Pintaven sobre un mur fresc, en tant que mur acabat de preparar- *muro recenti*- però no amb la tècnica del fresc característica del Renaixement.

A les pintures de sant Climent de Taüll, les decoracions superficials realitzades al sec s'han conservat després de l'arrencament i, tal com apuntàvem també a la introducció, poden condicionar un arrencament fins i tot més intens de les capes subjacents. La majoria de restes de pintura que queden *in situ* poden explicar-se a partir dels efectes de la carbonatació d'un morter de calç humit sobre la pintura. La concentració de carbonat de calci (calcita i ACC) a la superfície

dels primers estrats pictòrics sobre el morter causa més cohesió de les partícules de pigment en aquest nivell estratigràfic que a la base de la capa pictòrica i, per tant, no es comporten per igual davant la tensió generada per la cola proteica durant el seu assecat en l'arrencament a *strappo*. Les bases de les primeres capes pintades sobre el morter de calç humida queden retingudes en el mur.

8.5 BIBLIOGRAFIA

- [1] [1a] Theophilus, *De diversis artibus*. [Translated from the Latin with introduction. and notes by C.R. Dodwell] London, Edinburgh, Paris, Melbourne, Toronto and New York: Thomas Nelson and Sons Ltd (1961). [1b] Theophilus, *On divers arts: the foremost medieval treatise on painting, glassmaking and metalwork*, [translated from the Latin with intr. and notes by John G. Hawthorne and Cyril Stanley Smith] New York: Dover (1979)
- [2] David C. Winfield. *Middle and Later Byzantine Wall Painting Methods. A Comparative Study* *Dumbarton Oaks Papers*, 22 (1968) 61-139.
- [3] M. Segarrés, *De diversis artibus de Teòfil*. Edició, traducció al català i comentaris. Tesi doctoral dirigida pel Dr. Pere Quetglas Nicolau. Universitat de Barcelona, Facultat de Filologia, Departament de Filologia Llatina, (2015) [en línia] Disponible a: <https://www.tesisenred.net/handle/10803/396122#page=1>
- [4] M. Nimmo, C. Olivetti, *Sulle technique di trasposizione dell'immagine in epoca medievale*, *Revista dell'instituto d'archeologia e storia dell'arte*, III serie VIII-IX (1987) 399-411.
- [5] Mark Clarke, *Medieval Painters's Materials and Techniques. The Montpellier Liber diversarum arcium*. London: Archetype Publications (2011) ISBN 9781904982647
- [6] *Il Libro dell'arte o Trattato della pittura di Cennino Cennini da Colle di Valdelsa; di nuovo pubblicato, con molte correzioni e coll'aggiunta di più capitoli tratti dai codici fiorentini, per cura di Gaetano e Carlo Milanese*. Firenze: Felice Le Monnier (1859) [consulta 15-3-2021] edició en línia novembre (2005) Disponible a <http://www.liberliber.it/biblioteca/licenze/>
- [7] Franco Brunello, *Cenninno Cennini El libro del Arte* [Traducción de Fernando Olmeda Latorre]. Madrid: Ediciones Akal (1988).
- [8] Francesca Piqué, Giovanni Verri. *Organic materials in Wall Paintings*. Los Angeles: The Getty Conservation Institute (2015)
- [9] L. Rampazzi, *Calcium oxalate films on works of art: A review*, *J. Cult. Herit.* 40 (2019) 195–214. doi:10.1016/j.culher.2019.03.002.
- [10] A. Rusakov, M. Kuzmina, O. Frank-Kamenetskaya, *Biofilm medium chemistry and calcium oxalate morphogenesis*, *Molecules*. 26 (2021) 5030. doi:10.3390/molecules26165030.
- [11] J. Martín-Gil, M. C. Ramos-Sánchez and F. J. Martín-Gil, *Ancient Pastes for Stone Protection against Environmental Agents Studies in Conservation*, 1999, Vol. 44, No. 1 (1999) 58-62. <https://www.jstor.org/stable/1506696>
- [12] J. Striova, R. Fontana, M. Barucci, A. Felici, E. Marconi, E. Pampaloni, M. Raffaelli, C. Riminesi, *Optical devices provide unprecedented insights into the laser cleaning of calcium oxalate layers*, *Microchem. J.* 124 (2016) 331–337.
- [13] P. Mora, L. Mora, P. Philippot. *Conservation of wall paintings*. London; Boston: Butterworths (1984). ISBN. 0408108126 9780408108126
- [14] Stephen Rickerby, *Heat alterations to pigments painted in the fresco technique*, *The Conservator*, 15:1 (1991) 39-44. Doi:10.1080/01410096.1991.9995063

- [15] Bianchi-Bosisio, Proteins, Physiological Samples, Editor(s): Paul Worsfold, Alan Townshend, Colin Poole, Encyclopedia of Analytical Science (Second Edition), Elsevier, (2005) 357-375. ISBN 9780123693976. <https://doi.org/10.1016/B0-12-369397-7/00494-5>
- [16] C. Miliani, A. Daveri, B.G. Brunetti, A. Sgamellotti, CO₂ entrapment in natural ultramarine blue, Chem. Phys. Lett. 466 (2008) 148–151. doi:10.1016/j.cplett.2008.10.038.
- [17] M. Bacci, C. Cucci, E. Del Federico, A. Ienco, A. Jerschow, J.M. Newman, M. Picollo, An integrated spectroscopic approach for the identification of what distinguishes Afghan lapis lazuli from others, Vib. Spectrosc. 49 (2009) 80–83. doi:10.1016/j.vibspec.2008.05.002.
- [18] N. V. Chukanov, A.N. Sapozhnikov, R.Y. Shendrik, M.F. Vigasina, R. Steudel, Spectroscopic and crystal-chemical features of sodalite-group minerals from gem lazurite deposits, Minerals. 10 (2020) 1–23. doi:10.3390/min10111042.
- [19] Renate Nöller, Ines Feldmann, Zsolt Kasztovszky, Zoltán Szókefalvi-Nagy, Imre Kovács, Characteristic Features of Lapis Lazuli from Different Provenances, Revised by μ XRF, ESEM, PGAA and PIXE, J. Geol. Resour. Eng. 7 (2019) 57–69. doi:10.17265/2328-2193/2019.02.003
- [20] Salvadó, N., Butí, S., Aranda, M. A. G. & Pradell, T. New insights on blue pigments used in 15th century paintings by synchrotron radiation-based micro-FTIR and XRD. Anal. Methods 6, 3610–3621 (2014).
- [21] J. Rius, E. Elkaim, X. Torrelles, Structure determination of the blue mineral pigment aerinite from synchrotron powder diffraction data: The solution of an old riddle. Eur. J. Mineral. 2004, 16, 127–134. doi:10.1127/0935-1221/2004/0016-0127.
- [22] J. Rius, A. Crespi, A. Roig, J.C. Melgarejo, Crystal-structure refinement of Fe³⁺-rich aerinite from synchrotron powder diffraction and Mössbauer. Eur. J. Mineral. (2009) 21, 233–240. doi:10.1127/0935-1221/2009/0021-1895.
- [23] R.L. Frost, R. Scholz, A. López, Infrared and Raman spectroscopic characterization of the carbonate bearing silicate mineral aerinite - Implications for the molecular structure, J. Mol. Struct. (2015) 1-5. doi:10.1016/j.molstruc.2015.05.008.
- [24] N. Salvadó, S. Butí, E. Pantos, F. Bahrami, A. Labrador, T. Pradell, The use of combined synchrotron radiation micro FT-IR and XRD for the characterization of Romanesque wall paintings, Appl. Phys. A Mater. Sci. Process. (2008). doi:10.1007/s00339-007-4233-0.
- [25] R. J. H. Clark, R. R. Hark, N. Salvadó, S. Butí, S. T. Pradell. Spectroscopy study of mural paintings from the Pyrenean Church of Saint Eulàlia of Unha. J. Raman Spectrosc., 41 (2010) 1418-1424.
- [26] M. Marquès. Sant Climent de Taüll. La restauració de les pintures murals i les aportacions a l'estudi del monument. Tesis doctoral. Universitat de Barcelona. Facultat de Belles Arts. 2016.
- [27] Mayte Rovira Sanz, Memòria de la intervenció arqueològica a l'església de Sant Climent de Taüll, La Vall de Boí (Alta Ribagorça). Promotor: Consorci Patrimoni Mundial de la Vall de Boí. Execució: Arqueociència Serveis Culturals SL. Setembre 2010
- [28] R. M. Gasol. La tècnica de la pintura mural a Catalunya i les fonts artístiques medievals. Barcelona: Publicacions de l'Abadia de Montserrat (2012).



Capítol 9

CONCLUSIONS

CONCLUSIONS

Una de les aportacions més significatives d'aquesta tesi és mostrar que la carbonatació en una pintura al fresc és un procés continuat de transformacions graduals i que el primer compost que es forma és el **carbonat de calci amorf, ACC**, de composició $\text{CaCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, com succeeix en els sistemes biogènics:



La mateixa estructura d'una pintura al fresc condiciona l'evolució de la carbonatació, de tal manera que l'ACC s'agrega en cadenes a l'interior de la pintura i del morter, on paulatinament es va transformant en calcita. En canvi, a la superfície, just a la interfície pintura-aire, l'ACC s'agrega en plans que acaben formant una **fina pel·lícula amorfa, vítria**, que es manté com ACC amb el pas del temps. Les propietats òptiques d'aquesta pel·lícula, que es comporta com un vidre transparent, expliquen la percepció de la **saturació dels colors subjacents** típica d'una pintura al fresc.

Aquest procés continuat de reacció de la portlandita o hidròxid de calci Ca(OH)_2 amb el CO_2 es pot veure influenciat per la presència de determinades substàncies a l'entorn. Així, els ions magnesi Mg^{2+} que es troben en la dissolució aquosa d'un morter dolomític i presenten una forta interacció amb l'aigua retarden la formació d'ACC i n'allarguen el temps de vida, alhora que condicionen que presenti una mida de partícula més petita. Els ions magnesi Mg^{2+} també estableixen la formació del polimorf de CaCO_3 aragonita. Per això, entre altres motius, els morters dolomítics presenten diferències quant a porositat respecte als morters calcítics, encara que no modifiquen d'entrada l'aspecte de la capa pictòrica. Els **morters dolomítics**, això sí, són més reactius que els calcítics perquè contenen brucita, **hidròxid de magnesi Mg(OH)_2** que, a causa de la seva baixa solubilitat, **es manté sense carbonatar** durant el procés d'assecat i mentre hi hagi cations calci Ca^{2+} que puguin reaccionar amb el CO_2 atmosfèric. A llarg termini i en condicions d'humitat favorables, la brucita pot acabar formant nous carbonats/hidroxicarbonats de magnesi o reaccionar amb altres substàncies de l'entorn i generar per exemple, sulfats o formiats.

La caseïna també té una clara influència en el procés continuat i gradual de carbonatació de la portlandita Ca(OH)_2 . En els **caseïnats de calci**, el procés de carbonatació es fa molt més lent. Així és que en els caseïnats de les capes d'intervenció de les pintures murals arrencades i traspassades a principis del segle XX, a banda de calcita, hi identifiquem **ACC, vaterita, hidroxicarbonats de calci** i portlandita, que es manté parcialment sense carbonatar. També brucita, quan la calç del caseïnat és dolomítica. Per aquest motiu, aquestes capes d'intervenció són especialment reactives com ho demostra el fet que, en les mostres analitzades, hi hem determinat **formiats de calci i de magnesi**. Per això cal controlar les condicions ambientals, sobretot la humitat relativa, i la qualitat de l'aire de l'entorn d'aquestes pintures. Tanmateix, que la caseïna alenteixi el procés de carbonatació és un avantatge per la bona adhesió entre la capa d'intervenció i els materials originals arrencats. Els productes de la carbonatació encara activa- ACC, vaterita i calcita- presenten afinitat pels materials originals, cosa que reforça aquesta adhesió i ajuda a mantenir en un estat de conservació acceptable les pintures murals arrencades i traspassades a principi del segle XX.

L'estudi al voltant de la carbonatació, com veiem, ens serveix per descriure l'estat de conservació de les pintures murals romàniques que es conserven al Museu Nacional d'Art de Catalunya, però també ens permet abordar la pregunta que plana sobre aquesta col·lecció en relació amb si es tracta realment de pintures al fresc. Mitjançant les anàlisis estratigràfiques determinem que les pintures presenten una superposició de capes originada pel procediment pictòric típicament romànic dels tres tons- usat generalment en altres suports- i que **cada capa està aplicada al fresc o al sec, segons el nivell estratigràfic que ocupa i el tipus de pigment que conté**. Ho definim així, encara que aquesta divisió entre tècniques pictòriques (fresc/sec) és una qüestió etimològica posterior al moment de creació de les pintures i, per tant, allunyada de la intencionalitat dels mestres pintors d'època medieval. Constatem que es començava a pintar sobre un *recenti muro*, és a dir, damunt d'un morter de calç i sorra encara humit, fresc, i s'acabava amb pinzellades al sec. En les pintures de Sant Climent de Taüll, per exemple, hem vist que les primeres capes estan aplicades sobre un morter humit perquè s'hi forma un estrat superficial amb calcita i ACC, i que les capes que corresponen a les darreres pinzellades de detalls decoratius no el presenten, fet que denota l'ús d'aglutinants afegits, sigui calç o substàncies orgàniques.

En analitzar en detall la tècnica pictòrica romànica d'aquest conjunt, a través de la barreja de pigments i de la superposició d'estrats, observem fins a quin punt es procedia sistemàticament i es reproduïen les instruccions recopilades en els textos medievals, en concret, per policromar els rostres i els vermells. Les estratigrafies presenten nombroses coincidències amb les descripcions escrites a *De Diversis Artibus*, de Teòfil, i també a *Hermeneia*, que recull la tradició bizantina. Els resultats ens permeten, a més a més, fer una proposta per a la composició, encara incerta, del color anomenat *prasinius* per Teòfil, que considerem un antecedent del color anomenat *verdaccio* per Cennino Cennini. També constatem la capacitat de reacció que presenten els materials artístics, perquè hem identificat compostos de reacció secundaris de Pb en les capes de policromia vermella, originats per l'alteració del pigment mini Pb_3O_4 , present a les pintures de sant Climent de Taüll.

Per assolir els objectius plantejats, com acabem d'abordar, hem hagut de recórrer a tècniques analítiques complementàries per analitzar tant mostres de pintura històrica com preparacions de materials de referència. Algunes preparacions, com les gotes de dissolucions saturades d'hidròxids ($Ca(OH)_2/Mg(OH)_2$), ens han permès visualitzar el procés de **carbonatació de forma sintètica i a curt termini**.

En definitiva, les dades obtingudes ens permeten preveure l'evolució química dels diferents compostos identificats a cada capa, informació necessària per dissenyar les estratègies de restauració i conservació òptimes d'aquesta col·lecció de pintura mural romànica. En aquest sentit, volem destacar que l'extensa presència d'ACC hidratat a les capes d'intervenció de les pintures arrencades i traspassades condiciona els valors fixats per la humitat relativa de les sales d'exposició, paràmetre que ja té en compte i controlat l'Àrea de Restauració i Conservació Preventiva del Museu Nacional d'Art de Catalunya.



Annex A

SÍNTESI

Metodologia experimental

<u>Materials de referència</u>	Per interpretar els resultats de mostres de pintura mural històriques ha estat clau poder fer comparacions amb dades de materials de referència de composició controlada, obtingudes mitjançant les mateixes tècniques d'anàlisi. Hem monitorat com evoluciona la carbonatació en maquetes que contenen superposicions de capes al fresc i al sec, semblants a les que hem determinat en la pintura mural romànica. També com evoluciona la carbonatació en reproduccions aïllades de capes de morter i de capes d'intervenció amb caseïnat de calci.
Maquetes de pintura mural	
Capas de morter	
Caseïnats de calci	
Gotes de dissolucions saturades i dispersions	Hem obtingut informació referent a com i quines fases es formen progressivament en la carbonatació, a petita escala i a curt termini, gràcies a un format de rèplica de laboratori dissenyat específicament pel nostre estudi, basat en gotes de dissolucions saturades d'hidròxids, de calci i/o de magnesi, i de dispersions de caseïna i hidròxids, de calci i/o de magnesi.
<u>Tècniques d'anàlisi</u>	Les metodologies d'anàlisi dissenyades i experimentades en altres tipologies de pintures pel grup de recerca AMPC-UPC, basades en un apropament multitècnica i multiescala, han resultat òptimes per assolir els nostres objectius.
Convencionals	Els resultats de les tècniques convencionals (microscòpia òptica, microscòpia electrònica, espectroscòpia d'infraroig, RAMAN i cromatografia líquida) s'han complementat amb els resultats obtinguts usant fonts de radiació sincrotró (μ SR-FTIR, μ SR-XRD i SR-RE-AFMIR), que gràcies a la major resolució espacial han permès visualitzar la distribució de les composicions estratigràficament i identificar compostos minoritaris que han aportat informació estratègica per comprendre la reactivitat dels materials estudiats.
Llum sincrotró	Hem fet un ampli ús de tècniques que faciliten identificar i caracteritzar alhora materials cristal·lins i amorfs, aquests darrers obviats, de vegades, en l'estudi de morters.

Estudi del procés de carbonatació

Carbonatació de l'hidròxid de calci Ca(OH)_2 Hem constatat que la carbonatació de dissolucions saturades d'hidròxid de calci (en les condicions ambientals de 20 ± 2 °C, $50 \pm 5\%$ d'humitat relativa i una concentració de CO_2 al voltant de 665-680 ppm) és un procés continuat que segueix les transformacions:

ACC hidratat \rightarrow ACC anhidre \rightarrow vaterita \rightarrow aragonita / calcita

Si bé la calcita és el compost més estable i el que es forma majoritàriament, certes modificacions en l'entorn de la reacció afavoreixen i estableixen altres polimorfs. Hem vist que durant l'assecat de gotes de dissolucions saturades de Ca(OH)_2 , on el pH disminueix fins al voltant de 9, es forma vaterita, que s'estabilitza en absència d'aigua, atès que la carbonatació és un procés que té lloc per dissolucions i reprecipitacions successives. Hem identificat una altra fase cristal·lina transitòria (monohidrocalcita $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) estabilitzada en un entorn fortament hidratat, concretament, en el tel·l superficial que es forma sobre les suspensions aquoses de calç. La presència d'ions magnesi Mg^{2+} a la suspensió, estabilitza la formació d'aragonita, com hem determinat per $\mu\text{SR-XRD}$.

Carbonatació en una pintura al fresc amb morter calcíctic o dolomític Hem evidenciat que en una pintura al fresc la carbonatació segueix els mateixos mecanismes que es donen en entorns naturals durant els processos de biomineralització.

Formació d'ACC

Com que en els morters de calç i sorra, la dissolució aquosa formada per la portlandita Ca(OH)_2 i el CO_2 dissolt es troba sobresaturada respecte a la precipitació del carbonat de calci, es formen partícules esferulítiques de carbonat de calci amorf, ACC ($\text{CaCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) que s'agreguen en cadenes, a l'interior, i en plans, a la superfície. Els cristalls de carbonat de calci anhidre formats a expenses de l'ACC adopten la mateixa disposició en cadenes i envolten els pigments o a les partícules d'àrids, cosa que explica la capacitat aglutinant de la calç. L'elevat grau de sobresaturació que s'assoleix a la interfície pintura-aire en el procés d'assecat promou que s'hi estabilitzi, un cop evaporada l'aigua, una fina pel·lícula d'ACC, tant si el morter és calcíctic com dolomític. La isotropia característica dels materials amorfs fa que aquesta pel·lícula superficial presenti un bon comportament òptic respecte els colors subjacents.

Es forma una fina pel·lícula vítria d'ACC, més soluble que la calcita, damunt els colors de les maquetes de pintura al fresc, tant amb morters calcítics com dolomítics, pel·lícula que hem identificat per espectroscòpia d'infraroig i per SEM.

Diferències entre morters dolomítics i calcítics	En funció del tipus de calç del morter, hem identificat diferents polimorfs cristal·lins de CaCO_3 : només calcita (en els morters calcítics) o calcita, aragonita i, ocasionalment, vaterita (en els morters dolomítics).
Aragonita + calcita	En els morters dolomítics, també hem determinat que el carbonat de calci format presenta una mida de partícula més petita. Això, sumat a la presència d'aragonita i de brucita $\text{Mg}(\text{OH})_2$, que es manté sense carbonatar, acaba causant diferències de porositat i de reactivitat entre els morters calcítics i dolomítics.
Mida de partícula més petita	
Brucita sense carbonatar	A llarg termini, un cop ja no queda portlandita en el morter dolomític, la brucita pot reaccionar amb el CO_2 i donar lloc a compostos com la hidromagnesita, que hem identificat en el tel format en el transcurs d'un any damunt d'una suspensió aquosa de calç dolomítica, després d'un any més d'assecar el tel a l'aire.
Porositat més heterogènia	
Reactivitat a llarg termini	Hem vist que la carbonatació de la brucita $\text{Mg}(\text{OH})_2$, aïllada, en condicions de sobresaturació, també és un procés continuat i gradual que s'inicia amb la formació de carbonat de magnesi amorf, AMC que evoluciona cap a fases com la giorgiosita i la hidromagnesita, identificades per $\mu\text{SR-XRD}$.
Hidromagnesita	
Carbonatació de la brucita	Tant en morters calcítics com dolomítics, es formen diverses fases i hàbits cristal·lins de carbonat de calci distribuïts en diferents nivells estratigràfics del conjunt morter-pintura, perquè les proporcions $[\text{Ca}^{2+}]/[\text{CO}_3^{2-}]$ o $[\text{Mg}^{2+}]/[\text{Ca}^{2+}]$ que condicionen la formació d'aquestes fases i hàbits no són constants al llarg de tota la profunditat del morter. Així, per exemple, l'aragonita, que es forma en proporcions elevades de magnesi ($[\text{Mg}^{2+}]/[\text{Ca}^{2+}] > 4,5$), no l'hem identificat a la superfície sinó a prop de partícules de brucita $\text{Mg}(\text{OH})_2$ o periclasi MgO de l'interior del morter dolomític. En canvi, hàbits de la calcita diferents al romboèdric, afavorits en proporcions $[\text{Ca}^{2+}]/[\text{CO}_3^{2-}]$ no estequiomètriques, es poden trobar a
Distribució estratigràfica de la porositat	
Aragonita	

ACC prop de la superfície, per sota de la fina pel·lícula d'ACC. Les diferents morfologies d'aquestes fases i hàbits cristal·lins influeixen en la porositat, que al seu torn té repercussions en la difusió del CO₂. Probablement, l'estrat amorf i poc porós d'ACC format a les interfícies pintura-aire o morter-aire dificulta la difusió del CO₂ cap a l'interior i, per això, a l'interior de les maquetes, després de 4 anys, encara hi identifiquem portlandita sense carbonatar.

A la superfície de morters (calcítics i dolomítics) i de la pintura al fresc s'hi forma una capa poc porosa que conté calcita i ACC, amb una elevada concentració de l'element Ca, com hem observat en els mapes SEM-EDS de distribució d'elements.

Influència de la caseïna en la carbonatació

Estabilització de fases inicials	Quan la calç es barreja amb caseïna, hem identificat que es mantenen durant més temps hidròxids sense carbonatar, que s'estabilitza l'ACC, la vaterita i també hidroxicarbonats de calci, com la defernita, que són fases, habitualment transitòries, que es formen a partir de la portlandita en l'assecat de morters i ciments. Així doncs, el procés de carbonatació en presència de caseïna s'inhibeix parcialment i té lloc més lentament.
Retard en la carbonatació	La causa del retard en la carbonatació són les diferents interaccions que es produeixen entre les cadenes laterals dels aminoàcids de l'estructura primària de les caseïnes i els ions de la dissolució aquosa de portlandita (Ca ²⁺ , OH ⁻ , CO ₃ ²⁻). Aquestes interaccions, de naturalesa polar, amb aminoàcids amb càrregues negatives ¹⁶⁴ i també positives ¹⁶⁵ , forcen una reorganització de les regions hidròfiles i hidròfugues del polímer de caseïna que acaba repercutint en l'estructura del morter format. A la superfície del morter, mitjançant l'anàlisi μFTIR, hem vist que és majoritària la presència de caseïna i que s'hi orienten grups apolars, com els aromàtics, el què fa que la superfície sigui resistent a l'aigua i dificulti la difusió del CO ₂ . A l'interior hem identificat majoritàriament ACC. Entre un nivell i l'altre es donen interaccions dels grups químics amb càrrega negativa -fosfats i carboxilats- amb el catió calci Ca ²⁺ que actua de pont entre diferents cadenes de caseïna, fet que crea una estructura reticulada, que hem observat en les imatges SEM i que contribueix a fer
Interaccions de la cadena de caseïna	
Reorganització regions polars i apolars del polímer de caseïna	
Resistència a l'aigua	

¹⁶⁴ Els aminoàcids amb càrrega negativa de la caseïna son Serines amb grups fosfat i hidrogenfosfat, aspartats, glutamats i tirosines ionitzades

¹⁶⁵ Els aminoàcids amb càrrega positiva de la caseïna son histidina, lisina i arginina

Insolubilitat insoluble el caseïnat de calci.

Capacitat adhesiva del caseïnat de calci Les barreges de caseïna i calç formen, doncs, un morter resistent a l'aigua amb capacitat adhesiva, molt adequat pels traspassos de pintura mural.

Fosfats Les unions que pot formar la caseïna amb el catió calci Ca^{2+} , com ara els enllaços fosfats que hem identificat per μFTIR , contribueixen a la capacitat adhesiva del morter.

Aspartats i glutamats Els aminoàcids de la caseïna amb grups àcids també s'uneixen al catió calci Ca^{2+} a través de la formació de carboxilats, R-COO^- , concretament, aspartats i glutamats, amb diferents tipus de coordinacions, bidentada, de pont o monodentada. Un entorn ric en aigua pot afavorir la coordinació monodentada anomenada pseudopont, que pot ser majoritària, com sembla deduir-se de les primeres mesures fetes mitjançant l'espectroscòpia SR-RE-AFMIR en preparacions de caseïnat de calci. En aquest cas, el C-O del carboxilat no enllaçat al catió Ca^{2+} interactua amb les molècules d'aigua a través de ponts d'hidrogen.

Pintures murals arrencades i traspassades amb caseïnat a principis del segle XX

Les receptes Les pintures murals que es varen arrencar a *strappo* a principis del segle XX varen ser traspassades a un nou suport mitjançant un adhesiu de caseïnat de calci, que hem comprovat que es va elaborar amb una barreja de substàncies propera a la recepta proposada per Secco Suardo, restaurador de Bèrgam del segle XIX. Consisteix en una barreja de 3 parts de calç, 1 part de caseïna (obtinguda de la llet o el formatge) cola animal i llet.

Recepta de Secco Suardo

Llet per impermeabilitzar Els restauradors italians Steffanoni, Cividini i Dalmati, responsables d'aquests arrencaments, varen crear escola a Catalunya, amb algunes pràctiques característiques, com ara l'ús de la llet per fixar i impermeabilitzar la policromia abans de l'arrencament, com hem vist al conjunt de les pintures murals de Sixena, arrencades per Gudiol. Aquesta pràctica difereix de la tradició introduïda per Manel Grau i seguida per Xarrié, que amb la mateixa intenció utilitzaven goma laca.

Els ingredients En les mostres històriques que hem analitzat, la caseïna es va obtenir a partir del formatge. Mitjançant la caracterització de preparacions de materials de referència, hem determinat que usant formatge, les micel·les de la llet no es destrueixen i queden incorporades al morter en forma de nòduls de fosfats de calci. A les mostres hi hem identificat aquests nòduls i una barreja de fosfats.

Fosfats Alguns fosfats són amorfs com la brushita $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i d'altres cristal·lins com el fosfat octo càlcic $\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ o fosfats tipus hidroxiapatita $\text{Ca}_{10}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6$, identificats mitjançant $\mu\text{SR-XRD}$.

A partir de la caracterització de preparacions de referència, hem vist que la interacció de les fosfoerines amb el calci a través d'enllaços monoaniònics (R-O-HPO_3^-) i dianiònics (R-O-PO_3^{2-}) genera fosfats orgànics que poden acabar experimentant hidròlisi i donar lloc a fosfats lliures, inorgànics. Aquests fosfats, com els de les micel·les, són de naturalesa inicialment amorfa, però van experimentant ordenaments i transformacions fins a arribar a la fase més estable d'hidroxiapatita, tot passant per compostos com la brushita o el fosfat octo càlcic.

Carboxilats d'àcids grassos També hem identificat carboxilats d'àcids grassos en els caseïnats de les mostres històriques, la qual cosa és coherent amb l'ús de caseïna obtinguda del formatge, que incorpora lípids al caseïnat de calci.

Calç Hem vist que les calçs utilitzades a principis del segle XX per elaborar les capes d'intervenció varen ser tant calcítiques com dolomítiques.

Adhesió de la capa d'intervenció

La manera d'aplicar la capa d'intervenció sobre el revers de les pintures provoca que cap als materials originals s'hi orientin les parts hidròfiles de les cadenes de caseïna, durant la reorganització que experimenten. Els hidròxids i les cadenes d'ACC, majoritaris en aquesta part polar, interactuen amb els materials originals reforçant la unió generada per la caseïna. Amb el pas del temps, l'hidròxid de calci pot experimentar noves carbonatacions i generar novament ACC, que evoluciona cap a la formació de vaterita i calcita. En les mostres històriques analitzades per μ SR-XRD hem observat que la vaterita es distribueix al llarg de tot el gruix del morter i que arriba fins i tot a formar-se dins a les capes originals assegurant una bona cohesió.

Podem concloure que el retard del procés de carbonatació que provoca la caseïna en barrejar-se amb la calç és un avantatge per garantir una bona adhesió al llarg del temps entre les capes d'intervenció i la pintura mural arracada.

Estat de conservació.

Formiats

L'afinitat entre els materials originals de la pintura arrencada i els productes de carbonatació de la capa d'intervenció, fa que l'adhesió entre aquestes capes sigui encara correcte. Un punt més feble és la unió de les teles de traspàs al nou suport. En la majoria de mostres analitzades hem identificat formiats de calci, o de calci i magnesi al voltant de les teles. Es poden haver format per la reacció dels hidròxids i del carbonat de calci amb àcid fòrmic o formaldehid presents a l'entorn. Aquests creixements cristal·lins provoquen tensions que poden tenir repercussió en l'adhesió entre estrats.

Condicions de conservació

La reactivitat dels hidròxids i la sensibilitat a la humitat de l'ACC hidratat que es troben a la capa d'intervenció són factors que cal tenir en compte per dissenyar les condicions de conservació de les pintures murals romàniques arrencades i traspassades.

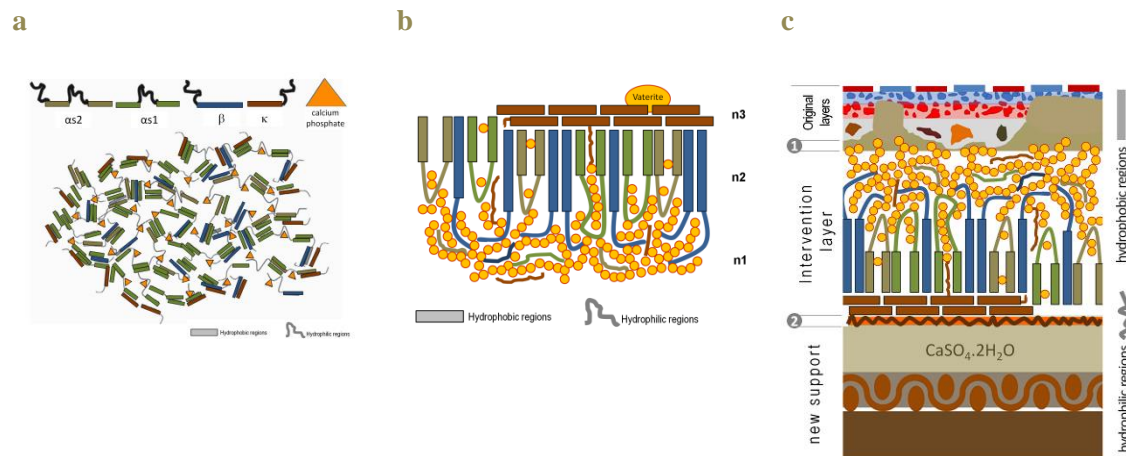


Figura 9.1. Representació de com les diferents caseïnes (α , β i κ) interaccionen entre elles i amb l'entorn per formar (a) micel·les, (b) caseïnats de calci i (c) la capa d'intervenció en una pintura mural arrencada i traspassada amb caseïnat. En tots tres casos, el tipus d'interaccions que es produeixen son semblants: tendeixen a agrupar-se entre elles a través de les regions hidròfugues i, a través de les regions hidròfiles, interaccionen amb l'entorn, amb la dissolució aquosa de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, en el cas del caseïnat de calci. La química de la caseïna està condicionada per les seves funcionalitats, i una d'elles és adaptar-se amb facilitat a nous entorns.

Tècnica pictòrica de la pintura mural romànica

Sant Climent de Taüll

Superposició de capes i barreja de pigments

Hem constatat que el seguiment del procediment dels tres tons, generalment emprat en tots els suports plans romànics per aconseguir la representació del volum, condiciona que damunt el morter de calç i sorra d'una pintura mural s'hi acumuli més d'una capa de color.

Primeres capes al fresc

A les primeres capes de pintura de sant Climent de Taüll, hi hem identificat una capa superficial amb acumulació de l'element Ca, que coincideix amb la capa superficial de calcita i ACC que es forma en maquetes de pintura al fresc, fet que indica que el morter original encara era humit en iniciar la pintura i que el pigment està aglutinat pels efectes de la carbonatació del $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Capas superficiales al sec

A les capes més superficiales, en canvi, no hi hem identificat aquesta concentració de Ca i, per tant, és un indicatiu de que d'haver estat aplicades amb aglutinants afegits. Els blaus superficials amb aerinita que dibuixen decoracions geomètriques,

presenten calç diluïda afegida. Els detalls superficials pintats amb una barreja de cinabri HgS i mini Pb₃O₄, aquest alterat química i cromàticament, poden contenir un aglutinant orgànic que també ha experimentat transformacions químiques.

Alteracions del pigment mini Pb₃O₄ en els vermells superficials Mitjançant μ Sr-XRD, a les capes superficials amb mini hi hem identificat una barreja de compostos secundaris de reacció del Pb (hidroxiclorur de plom o laurionita, Pb(OH)Cl, sulfat de plom o anglesita, PbSO₄, sulfit de plom, PbSO₃, sulfur de plom o galena, PbS, i òxid de plom o plattnerita PbO₂) que provoquen que les pinzellades superficials, originalment de color vermelló, presentin un cromatisme blanc, gris o negre.

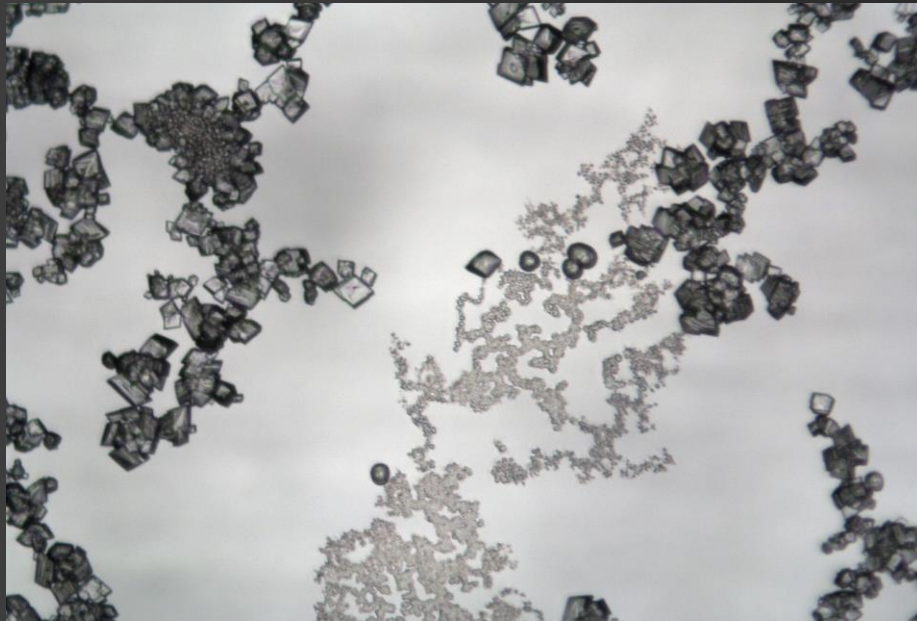
El mini també forma part del to/color *rosa* de les carnacions, però en aquest cas l'alteració que ha format és carbonat de plom PbCO₃ blanc.

Barreges de pigments a les carnacions i a la representació dels cabells A les carnacions de Sant Climent, a banda del to/color *rosa*, també hi són presents els tons/colors *membrana*, *posc*, *lumen*, que contenen barreges de pigments -igual que el marró de la representació dels cabells- coincidents amb les receptes per policromar els rostres dels textos medievals:

- Tractats medievals
- *De Diversis Artibus*
 - *Liber diversarum arcium*
 - *Il Libro dell'arte*
 - *Hermeneia*,

Ocres amb varietats tonals En aquestes barreges hi hem determinat mini i cinabri i dos vermells més, amb hematites Fe₂O₃ tots dos; dos ocres grocs amb goethita FeO(OH) que, com els vermells, presenten variacions tonals per la composició diferent en silicats i la diferent mida de partícula; el negre carbó i el pigment blanc. El blanc s'ha preparat afegint guix a la calç per aconseguir més capacitat cobrent, com en la preparació del blanc de Sant Joan. Vinculats al guix hem identificat per μ SR-XRD sulfat de calci dihidratat, CaSO₄·2H₂O, anhidrita CaSO₄ i el compost minoritari de paragènesi, celestina SrSO₄

- Color prasinius* A partir de la comparació que hem fet amb les receptes dels textos medievals per policromar els rostres, proposem que la barreja d'ocre groc i negre, utilitzada en les zones d'ombra, correspongui al color *prasinius* –que significa literalment, verd del porro- i que sigui un antecedent del color *verdaccio*, amb el mateix cromatisme i mateixos usos. En els textos el *verdaccio* també es recomana pel dibuix subjacent.
- Línia de dibuix verda A Sant Climent de Taüll, la línia de dibuix subjacent és de color verd, obtingut precisament amb la barreja d'ocre groc i negre, i hem determinat que es va aplicar sobre el morter de calç i sorra humit.
- Tècnica pictòrica i arrencament a *strappo* Les restes de pintures arrencades que queden sobre els murs de les esglésies d'origen corresponen majoritàriament a les primeres capes aplicades damunt del morter humit i no s'han perdut, en les pintures que hem analitzat, els detalls superficials aplicats al sec
- Esterri de Cardós A les pintures d'Esterri de Cardós hem analitzat capes de blau aplicades al sec, amb una substància orgànica per aglutinar la barreja de pigments lapislàtzuli ($\text{Na}_{7,5}[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]\text{S}_{4,5}$) i atzurita (carbonat bàsic de coure $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$), aquest darrer incompatible amb l'hidròxid de calci, com hem comprovat en maquetes al laboratori.
- Alteració de la matèria orgànica. Formació d'oxalats La matèria orgànica original d'aquestes pintures murals del segle XII es troba alterada. La matèria orgànica pot evolucionar cap a la formació d'oxalats. Tanmateix, l'origen dels oxalats $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ que hem identificat en les mostres és incert, perquè els materials emprats en la intervenció d'arrencament i traspàs també en poden formar.
- Pintures al fresc o pintures sobre el mur? Els pintors medievals aprofitaven al màxim els avantatges de la carbonatació de la calç per aglutinar els pigments, però quan la bona adherència o la compatibilitat del color ho requeria, en capes més superficials, recorrien a aglutinants afegits. No es plantejaven si pintaven al fresc o al sec, perquè no havia arribat encara la distinció renaixentista entre aquests dos conceptes o tècniques. Seguien els procediments i receptes de la tradició oral, algunes recopilades en els tractats medievals.



Imatge de microscòpia òptica de l'assecat d'una gota de dissolució saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$

A partir d'imatges de microscòpia de gotes d'aigua de calç, tot fent un ampli recorregut analític, fins a arribar a les anàlisis amb llum sincrotró, hem pogut comprendre quina és l'evolució de la carbonatació en l'assecat d'una pintura al fresc, que dista de la simple reacció de l'hidròxid de calci amb el CO_2 de l'atmosfera com tradicionalment s'ha anat reportant. El procés s'acosta molt més a les carbonatacions biogèniques.

Aquesta informació analítica ens ha permès respondre a la pregunta que plana sobre els conjunts de pintura mural romànica respecte de si es tracta realment de frescos. Alhora, l'estudi de la carbonatació ens ha facilitat conèixer l'evolució dels morters -elaborats amb formatge i calç- utilitzats com a adhesiu per traspasar les pintures murals arrencades al començament del segle XX i que es conserven al Museu Nacional d'Art de Catalunya. Ara sabem perquè la humitat relativa de les sales d'exposició s'ha d'adaptar especialment a la naturalesa d'aquests conjunts pictòrics, si es vol assegurar el llegat a les generacions futures.