

TENDENCIAS ACTUALES EN LA INVESTIGACION SOBRE ALTERACION DE MATERIALES EN PINTURA MURAL. PARTE I: ALTERACIONES EN LOS MATERIALES CONSTITUTIVOS DE UNA PINTURA MURAL DEBIDAS A SU PROPIA NATURALEZA.

L.F. CAPITAN-VALLVEY Y E.
MANZANO

Dpto Química Analítica. Facultad de
Ciencias. Universidad de Granada.

V.J. MEDINA FLOREZ
Dpto Pintura. Facultad de Bellas Artes.
Universidad de Granada.

RESUMEN

EN este trabajo se pretende realizar una exposición ordenada y exhaustiva de los conocimientos, que desde las distintas disciplinas, entran en conexión con un aspecto de gran interés dentro del ámbito del

estudio y restauración de las pinturas murales: las alteraciones de sus materiales constitutivos.

Con esta intención se estructura su contenido en dos bloques, en los cuales se analizan, por una parte, las degradaciones de los pigmentos y aglutinantes (proteínas, en particular) debidos a su propia naturaleza (parte I), y por otra, las alteraciones fisicoquímicas de estos constituyentes originadas por factores externos tales como la humedad, temperatura, contaminantes orgánicos e inorgánicos, radiación y factores humanos (parte II), fundamentando las causas, en ambos apartados, en las investigaciones realizadas en estos campos.

El objetivo de este trabajo corresponde al desarrollo de la parte I, mientras que la parte II es objeto de una segunda publicación¹.

INTRODUCCION

El marcado carácter multidisciplinar que presenta la investigación sobre pintura mural tanto en análisis de constituyentes, como estudio de alteraciones, procesos de restauración u otros, hace que la información obtenida esté muy dispersa. Esto dificulta el establecimiento de metodologías de trabajo, sobre todo teniendo en cuenta la escasa difusión de algunas revistas donde aparecen importantes contribuciones sobre la materia.

Por ello, el objetivo de nuestro trabajo es plantear, de forma esquematizada, las diversas tendencias que marcan los

investigadores y mostrar el estado actual del conocimiento acerca de la pintura mural, aunque centrándonos de manera exclusiva, en esta parte I, en el estudio de las alteraciones de los materiales constitutivos de la pintura debidas a su propia naturaleza, y no entrando en otros aspectos de la investigación en pintura mural como son los procesos de restauración u otros.

ALTERACIONES EN LOS MATERIALES CONSTITUTIVOS DE UNA PINTURA MURAL DEBIDAS A SU PROPIA NATURALEZA.

Las causas que provocan alteraciones en una pintura mural, tanto las intrínsecas a los materiales constitutivos como las provocadas por el medio ambiente que rodea a la obra, no son nunca únicas ni independientes. Esto es evidente puesto que son muchos los factores que favorecen el deterioro de un material y es muy difícil aislar de forma independiente sus efectos.

No obstante, al objeto de ordenar sucintamente los estudios relacionados con las alteraciones observadas en pinturas murales, hemos diferenciado las transformaciones fisicoquímicas que tienen lugar en los materiales debido a sus constituyentes de las alteraciones por causas externas. Aunque en el primer caso hay factores ambientales que favorecen su deterioro, no constituyen el objetivo esencial de la investigación.

Entre los componentes materiales de una pintura mural, son los

pigmentos y los aglutinantes los más sometidos a continuas transformaciones fisicoquímicas y constituyen, por lo tanto, un frecuente tema de trabajo para los investigadores. Estos cambios están provocados, como ya se ha sugerido, por una parte, por el medio ambiente en que está ubicada una obra, principalmente la luz, el aire, la temperatura, la humedad relativa, la polución, y por otra, por el propio medio, esto es, los propios aglutinantes solos, mezclados entre sí o en contacto con pigmentos [1].

Aunque son muchas las investigaciones que abordan estos aspectos con profundidad, en la mayoría de los casos no es posible extraer conclusiones unívocas, dada la gran cantidad de factores y mecanismos que pueden influir en cada transformación.

1. ALTERACION DE PIGMENTOS

La inestabilidad de algunos pigmentos al ser utilizados en pintura mural ya era conocida desde la antigüedad. Así Vitrubio (88-26 a.C.) en el capítulo 3 del libro VII de su tratado "De Architectura", habla de la necesidad de que los colores sean permanentes y que la cal no les afecte. "ideo non remittunt sed sunt perpetuo permanentes, quod calx in formacibus excocto liquore facta raritatibus evanida..." [2].

Plinio (23-79 d.C.) en la sección XXXI del libro XXXV de su "Historia Natural" llega a recharar el uso de algunos pigmentos, aludiendo en concreto al púrpura, al

índigo, al ceruse (nombre antiguo del blanco de plomo), al auripigmento u oropimente, más conocido como amarillo real (trisulfuro de arsénico de fabricación artificial) entre otros [3].

Dionisio de Fournia (60 a.C.-10 d.C.) en su "Hermeneia" explica qué colores pueden ser usados en pintura mural y cuales no. Entre estos últimos incluye al blanco de plomo, el verdigris, la azurita, la laca, el arsénico y el cinabrio [4].

Theophilus (s. XI o XII) en su tratado "De diversis Artibus", al explicar la mezcla de los colores para los ropajes en el capítulo XIV del libro I, recalca que el cinabrio y el oropimente nunca deben utilizarse en pintura mural, al afirmar: "Auripigmentum et quicquid ex eo temperatur nullam uim habet, in muro" [5].

Cennino Cennini en "Il libro dell'Arte o Trattato della Pittura" (1437) dice que hay colores con los que no se puede trabajar en el fresco, como el blanco de plomo, el amarillo de plomo, el oropimente y el cinabrio [6].

Andrea del Pozzo da unas breves intrucciones para pintar al fresco en la 2ª parte de su "Prospettiva de' Pittori ed Architetti (1693-1702)". En la sección decimocuarta enseña cuales son los colores que son buenos para esta técnica, porque hay algunos que con la cal duran poco, y enumera una relación de esos pigmentos [7].

Los procesos de alteración de los pigmentos han dado lugar a

numerosos estudios en las últimas décadas. Entre ellos el del carbonato básico de plomo, blanco de plomo o albayalde (carbonato-dihidróxido de plomo (II): $Pb_2CO_3(OH)_2$) que ha ocupado un interés preferente como se deduce del considerable número de trabajos publicados al respecto [3,4,6,8-15].

El carbonato básico de plomo es el más importante de los pigmentos blancos, junto con la creta ($CaCO_3$), y el más usado desde la antigüedad hasta el siglo XIX.

El empleo de este pigmento en pintura mural presenta, circunstancialmente, inconvenientes debido a su transformación en dióxido de plomo (PbO_2). Igualmente sufren alteración similar otros pigmentos que contienen este elemento, tales como rojo de plomo ó minio (Pb_3O_4), también llamado rojo pompeyano por Plinio y Vitruvio, y el óxido de plomo amarillo ó masicot (PbO), ambos también utilizados desde las civilizaciones más antiguas.

Aunque es difícil señalar el mecanismo exacto por el cual tiene lugar la transformación señalada, que en el caso del blanco de plomo se trata de una reacción de oxidación de carbonato de plomo (II) a óxido de plomo (IV), sí es cierto que intervienen muchos factores [10].

Las investigaciones llevadas a cabo por Petushkova et al. [12], sobre muestras preparadas bajo similares condiciones de degradación, concluyen que el peróxido de hidrógeno generado por microorganismos es el que provoca

la formación del dióxido pardo, a lo que contribuye el medio básico originado por la caliza en condiciones de alta humedad [10].

Los trabajos de Matteini y Moles [16,17] apoyan las anteriores conclusiones al demostrar que cuando la capa de pintura está aislada del mortero de caliza, por ejemplo cuando el medio no es hidrofílico, no tiene lugar la oxidación.

La investigación acerca del oscurecimiento de este pigmento en pinturas murales no sólo ha permitido establecer su mecanismo de oxidación, sino que además, ha sugerido la inversión de los efectos provocados mediante el empleo de peróxido de hidrógeno en solución débilmente ácida [10], con lo que el mismo agente que provoca la oxidación es el mejor agente reductor, modificando tan sólo el pH del medio [13,14].

También se ha descrito en diversas ocasiones el ennegrecimiento del blanco de plomo por la acción de trazas de sulfuro de hidrógeno en el aire, aunque por tratarse de una degradación debida a causas extrínsecas a la pintura mural, su estudio se engloba en el apartado correspondiente a alteraciones provocadas por el medio ambiente (parte II).

El blanco de plomo debería sufrir un oscurecimiento en contacto con pigmentos que contienen sulfuro, por su evidente transformación en sulfuro de plomo, lo cual contrasta con la estabilidad observada al mezclarlo, por ejemplo, con sulfuro de mercurio rojo (bermellón), donde

se ha mantenido durante siglos sin cambios; inalterabilidad que también se observa en contacto con sulfuro de cadmio (amarillo de cadmio) [11]. Sin embargo, esta coexistencia sin reacción química entre el pigmento de plomo y el bermellón o el amarillo de cadmio sólo se observa en medios oleosos. Se ha justificado esta estabilidad por la formación de jabones metálicos. El blanco de plomo y otros pigmentos de cobalto y manganeso aceleran el proceso de secado de un aceite debido a que provocan la hidrólisis del aceite de linaza y originan sales de plomo de los ácidos grasos (jabones de plomo) y en general jabones metálicos. Este producto, una vez seco, forma una capa más compacta y resistente que otras mezclas pigmento-aceite, la que sería responsable de la estabilidad observada. La formación del jabón de plomo es quizás la razón de la buena estabilidad que se observa en los tonos carnosos, logrados por el empleo de bermellón, en pinturas al óleo envejecidas [18]. Por contra, cuando se emplea el blanco de plomo en medio acuoso tal como la yema de huevo (témpera de huevo), goma arábiga o cola animal, sí se ha observado inestabilidad en los pigmentos de plomo que se encuentran en contacto con sulfuros [9-15,18-20].

Las alteraciones de los pigmentos de cobre en pintura mural eran igualmente conocidas desde la antigüedad [4], por ello su uso se consideraba poco habitual hasta finales de los años 60, lo cual es cierto en algunos casos estudiados, tales como en antiguos frescos de monumentos rusos de los siglos XII

al XVII, donde no se detecta la presencia de estos compuestos de cobre en sus capas pictóricas [21]. Sin embargo, posteriormente se han identificado pigmentos verdes de cobre en pinturas murales rusas del siglo XVI, lo que hace suponer que su presencia es más habitual de lo que se pensaba [22, 23]. Se puede atribuir esta errónea concepción al hecho de que en muchos casos el examen de estos pigmentos conlleva la aplicación de sofisticadas técnicas analíticas, cuyo empleo es de reciente incorporación al mundo del arte.

La azurita, carbonato-dihidróxido de cobre (II) ($\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$), es el más importante pigmento azul de la pintura europea durante toda la Edad Media y ampliamente utilizado en pintura mural en las dinastías Song (siglos X-XIII) y Ming (siglos XIV-XVII) de la China central [24].

La azurita es un mineral que usualmente está asociado en su origen con la malaquita ($\text{Cu}_3\text{CO}_3(\text{OH})_2$), carbonato-dihidróxido de cobre (I) cobre (II), de color verde, siendo más abundante que éste en la naturaleza. Sin embargo, es curioso que este pigmento no se emplee en la pintura europea con la extensión con que se usa la azurita, aunque sí se ha identificado en la pintura mural de la época Ming en China [24].

En algunos casos, se ha puesto de manifiesto el origen artificial de estos pigmentos de cobre empleados en pinturas murales, como es el caso de los frescos de la catedral de la Natividad de la Virgen en el

Monasterio de San Pherapont (siglo XVI) en Rusia [21].

La azurita y la malaquita son pigmentos moderadamente estables, especialmente cuando se emplean en medios oleosos y en témpera; sin embargo, hay ocasiones en que se conservan mostrando buena estabilidad también en pinturas sobre caliza. Sirvan de ejemplo frescos italianos medievales en los que se mantienen las áreas de malaquita con vivos tonos verdes [25], o antiguos frescos rusos donde la azurita natural no está alterada [21].

Ocurren, sin embargo, cambios de color en los pigmentos de cobre, debido a alteraciones químicas. Es, quizás, la formación de tenorita (CuO ,  xido de cobre (II), de color negro), una de las alteraciones más observadas en pintura mural [25-27]. Aunque no hay investigaciones detalladas acerca del mecanismo por el que transcurre esta modificación, se sugiere, que es posible por la presencia de CaO y humedad. Es de esperar, sin embargo, que las conclusiones de los estudios de investigación enfocados a dilucidar los mecanismos por los que transcurren los cambios observados en la azurita, y que se est n realizando sobre todo en pinturas murales suizas donde el deterioro es frecuente, permitan clarificar estos procesos [27].

Otra alteración constatada, aunque de forma circunstancial, es la transformación de azurita en paratacamita (cloruro dihidróxido de cobre (II): $\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{OH})_2$, de color verde) y atacamita (cloruro

dihidróxido de cobre (II) cobre (I): $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_2$, de color verde). Ocurre esta modificación en condiciones especiales y siempre coincidente con la presencia de cloruro sódico en el mural. Como ejemplo se pueden citar las pinturas murales del siglo XIV existentes en una iglesia de Estambul, hoy día conocida como Kariye  amii, en las que se identifica paratacamita en los repintes verdes de las zonas de cielo azul [28]. Un fenómeno similar se ha encontrado en pinturas murales austriacas de los siglos XIII-XV, donde se ha observado la presencia de paratacamita [29].

La azurita también sufre en algunos casos, una transformación parcial a malaquita, debido a la presencia de agua, como ocurre en los frescos pintados por Cimabue en la iglesia de San Francisco de Asís (Italia). Sin embargo, en el caso de pinturas de aceite envejecido por el tiempo, las zonas inicialmente pintadas de azul con azurita, muy frecuentemente se convierten en verdosas, aunque este cambio de apariencia no es causado por la transformación de azurita en malaquita, sino que es atribuible al amarilleamiento o oscurecimiento del medio oleoso o de las capas de barniz añadidas posteriormente [30].

La malaquita es moderadamente estable, como queda dicho, y aunque podría estar sujeta a pardeamiento cuando se mezcla con pigmentos que contienen sulfuro y en general, cuando se somete a exposición de gases sulfhídricos, en la práctica no se encuentran descritos oscurecimientos por esta causa.

El verdigris es un término colectivo empleado para describir los acetatos de cobre de diferente composición química cuyo rango de color va desde el azul al azul verdoso, verde azulado y verde. Las numerosas clases de verdigris, de acuerdo con su composición química, pueden dividirse en dos grandes grupos: verdigris básico (que puede contener un sólo o diferentes mezclas de los siguientes acetatos de cobre: $(\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO}))_2$); $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, azul; $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, azul; $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot (\text{Cu}(\text{OH})_2)_2$, azul y $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot (\text{Cu}(\text{OH})_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, verde) y verdigris neutro (acetato de cobre neutro: $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) [31].

La principal caracterstica del verdigris es que est  sujeto a cambios de color desde el azul verdoso al verde, especialmente durante el primer mes de su empleo, y cuya magnitud depende de la clase de verdigris usado (básico o neutro) y del medio. Se ha comprobado que el cambio de color es menos pronunciado con el verdigris neutro en aceite y témpera de huevo que con el verdigris básico, lo que justifica que se prefiera usar el primero. Por otra parte, el verdigris reacciona con los aglutinantes, así con las resinas forma resinato de cobre [31], con los aceites, jabones de cobre [32] y con las proteínas compuestos proteicos de cobre [33]. Como consecuencia, el verdigris acelera el secado del medio oleoso, propiedad que se ha sealado en muy diversas ocasiones. Cennini, por ejemplo, describe un cemento para loza fina, hecho de aceite de linaza al que se añaden blanco de plomo y verdigris como agentes

secantes y un mordiente para el pan de oro que contiene los mismos constituyentes [6].

En diversas ocasiones se ha señalado, y ya de antiguo, que el verdigris es inestable y que deteriora a otros pigmentos, lo que requiere que su empleo se realice en condiciones especiales [6]. Sin embargo, investigaciones realizadas recientemente, indican que el uso del verdigris no es tan peligroso como se ha descrito, pues se ha comprobado en muchos casos que las zonas de pintura de verdigris que contienen blanco de plomo y/o amarillo de plomo-estaño, no manifiestan ninguna alteración en la calidad de la pintura [31]. También la mezcla de verdigris con sulfuro de arsénico, (As₂S₃, oropimente o arsénico amarillo), permanece inalterado en un medio oleoso. Sólo se ha observado alteración en medios acuosos para mezclas de verdigris con pigmentos que contienen sulfuro, como por ejemplo, ultramar (compuesto complejo de silicato de aluminio y sodio que contiene azufre, cuya fórmula aproximada es: Na₈-10Al₆Si₆O₂₄S₂-4) o el sulfuro de arsénico ya citado, debido a la formación de sulfuro de cobre negro.

El cinabrio, (sulfuro de mercurio natural, HgS, de color rojo), se encuentra ya durante el periodo romano en las minas de España, así como el bermellón, sulfuro de mercurio obtenido sintéticamente en Europa para su uso como pigmento desde principios del periodo medieval [34], ya sea por tratamiento húmedo o seco, se ha empleado mucho en frescos sobre

caliza alcalina [35], aunque los maestros medievales de la pintura aconsejaban que no se utilizaran al fresco [6, 5].

A pesar de que el bermellón es un sulfuro, es marcadamente inerte frente a otros pigmentos. Ya se ha indicado que, en medio oleoso, se ha empleado comúnmente mezclado con blanco de plomo para producir tonos carnosos sin peligro de formación de sulfuro de plomo negro, lo cual se puede justificar en la notable insolubilidad del sulfuro de mercurio.

Ocasionalmente el sulfuro de mercurio sufre un oscurecimiento similar en apariencia al de los pigmentos de cobre, pero, en este caso, es un fenómeno completamente diferente pues no lleva aparejados cambios químicos sino estructurales. Se trata de una transformación estructural entre las formas enantiomórficas del α -HgS cinabrio rojo (sistema hexagonal) y el α' -HgS metacinabrita de color negro (sistema cúbico). Aunque se afirma que el cambio puede iniciarse bajo exposición a la luz y la humedad, y se da más en pinturas en ténpera que en oleosas, es difícil de comprobar o de experimentar bajo condiciones controladas [36].

Los pigmentos orgánicos o mezclas de compuestos que contienen sustancias orgánicas, tales como antraquinonas (carmesí de alizarina, dihidroxiantraquinona), índigo, anilinas (rojo de para-cloronitrilina, amarillo hansa), ftalocianinas (azul de ftalocianina, verde de ftalocianina), dioxacinas (púrpura de dioxacina de carbazol) o

quinacridonas (rojo de quinacridona o escarlata, magenta de quinacridona), se han utilizado en pintura mural con mucha menos frecuencia que los pigmentos de origen mineral, exceptuando las pinturas localizadas en el norte de los Alpes, donde se ha podido constatar su empleo con mayor abundancia, ya que desde la antigüedad se conocía su menor permanencia en este medio [2-4].

Dada la decoloración que los pigmentos orgánicos sufren por exposición a la luz y la mayor sensibilidad frente a los diferentes agentes atmosféricos, apenas fueron empleados. Así, se utilizaron en las pinturas murales románicas de Perschen (Baviera) donde ha desaparecido su color, que sólo puede ser localizado mediante examen con radiación ultravioleta [1].

Sin embargo, los pigmentos negros, de origen orgánico, ampliamente utilizados desde la antigüedad y que se siguen empleando hoy en día, presentan una buena estabilidad en la pintura al fresco. Están constituidos mayoritariamente por carbono más o menos grafitizado y otros constituyentes minoritarios dependiendo del método de obtención. Los más utilizados son el negro marfil (6 negro animal que se obtiene calcinando huesos o cuernos de animales), el negro de huesos (procedente de la calcinación incompleta de huesos), el negro vegetal (o negro de carbón, que es el residuo de la destilación seca de la madera) y el negro de humo (obtenido en la combustión incompleta de sustancias orgánicas ricas en carbono) [1].

2. ALTERACION DE AGLUTINANTES

Las sustancias proteicas tales como la yema de huevo, caseína, cola animal, y sus mezclas con aceites, resinas, gomas, etc. se han empleado desde antiguo como aglutinantes de pinturas. Su estabilidad, en condiciones atmosféricas variadas, es excepcional comparada con el aspecto amarillento y quebradizo de aceites envejecidos y resinas.

Esta es la principal razón que justifica porqué los procesos de envejecimiento de aceites y resinas han sido ampliamente estudiados, mientras que los de las proteínas, proporcionalmente, apenas han acaparado la atención de los investigadores.

Las reacciones de oxidación y polimerización que tienen lugar durante el secado de los aceites, sus transformaciones en el curso del envejecimiento y los métodos de análisis para su identificación, son aspectos de gran interés como lo prueba el número de trabajos publicados al respecto [32,37-42]. El efecto óptico que pueden provocar estas reacciones es también un campo de estudio sugestivo y podemos destacar un trabajo reciente, del año 1991, en el que se estudia el efecto que tiene el envejecimiento del aceite en las pinturas respecto a la transparencia de las mismas [43].

Por otra parte las técnicas más comúnmente empleadas en la pintura mural al seco suelen ser temple, fundamentalmente magros, en los que las proteínas

proporcionan la adhesión del pigmento al muro. La solidez y permanencia de esta unión variará según su resistencia a los agentes de deterioro y al envejecimiento.

Vamos a centrarnos en el origen y mecanismos que provocan los cambios estructurales en la proteína durante el proceso de secado.

El conocimiento actual sobre los mecanismos que tienen lugar en el secado de las proteínas es todavía limitado, puesto que es necesario un estudio individual de cada proteína para predecir sus cambios futuros. Se ha comprobado que una misma proteína muestra diferentes propiedades físico-químicas con el paso del tiempo dependiendo del proceso de envejecimiento sufrido. El estudio del deterioro en los compuestos proteicos constituyentes de las obras de arte es complejo, sin embargo un mejor conocimiento de estos procesos es la vía idónea para protegerlos de la destrucción y garantizar la pervivencia de la obra.

Es sabido que en solución acuosa, las proteínas presentan una configuración espacial característica, llamada conformación o estructura terciaria, en la que la cadena polipeptídica se curva o se pliega para formar la estructura estrechamente compacta de las proteínas globulares; conformación tridimensional en la cual la proteína es estable en determinadas condiciones de temperatura y pH. Los arrollamientos de las cadenas se mantienen mediante enlaces de hidrógeno intramoleculares y enlaces disulfuro, dependiendo de la composición secuencial y del tipo

de aminoácido. Estos están dispuestos de forma que los grupos hidrófobos no polares se agrupan ocultos en el interior de la molécula, protegidos de la exposición al agua, mientras que los grupos hidrófilos se encuentran en la superficie externa, configuración que las hace estar hidratadas [44]. Por ello, las capas de pintura contienen agua que lentamente pierden por evaporación, debido al equilibrio termohigrométrico existente con la atmósfera que las rodea. La deshidratación produce unos vacíos entre las moléculas lo que las fuerza a modificar su estructura global, a desarrollarse y contraerse. La proteína se desnaturaliza, perdiendo con ello su estructura terciaria.

El grado de desnaturalización de la proteína depende de la velocidad de evaporación del agua, de la humedad relativa, de la temperatura y del tipo de proteína. La proteína deshidratada, en consecuencia, debe de tener mayor reactividad química puesto que los grupos funcionales de las cadenas laterales, que son los responsables de la reactividad de sus moléculas, están en éste caso más expuestos a interacciones. Una vez seca, la sustancia tiene propiedades físicas diferentes, por ejemplo, tiene menor solubilidad en agua. Es evidente, por tanto, la influencia de disolventes deshidratantes sobre los cambios estructurales en las proteínas, efecto de origen extrínseco que abordaremos en el segundo epígrafe de esta revisión.

Otro aspecto de gran importancia es el de las posibles reacciones entre las proteínas y otros componentes del medio aglutinante, tales como lípidos y/o carbohidratos.

Los sistemas lípido-proteína pueden encontrarse en una pintura mural cuando se emplea emulsión de yema de huevo y aceite, de cola animal y aceite, caseína y aceite, etc. En ellos se observan algunos cambios con el paso del tiempo y es precisamente el análisis de su naturaleza el que ha sido objeto de interés.

Durante el proceso de oxidación de los lípidos, se producen radicales libres peroxi (R-COO.), alcoxi (R-CO.) y lípidicos (R-C.), como se ha demostrado en el sistema lípido-proteína deshidratada, y que son los que se consideran responsables de la degradación de la proteína [45]. La reacción de proteínas con lípidos oxidados, da lugar a una reacción similar a la que se produce en las proteínas por la acción de radiación ionizante [46].

Se ha sugerido la posibilidad de reacción entre los grupos amino de la lisina e hidroperóxidos lipídicos, con la formación de iminas [47].

Precisamente la polimerización de las iminas es la responsable del oscurecimiento de las mezclas de proteínas con lípidos oxidantes, y es lo que ocurre en el pardeamiento de las emulsiones de ténpera que a veces se ha descrito en algunas técnicas pictóricas. La fosfatidiletanolamina (fosfoglicérido de etanolamina) de la yema de huevo sufre un proceso semejante debido a sus grupos amino libres y cadenas lipídicas insaturadas [48].

No obstante, la interacción de las proteínas con los lípidos depende de la naturaleza de ambos, esto es del contenido de aminoácidos y de ácidos grasos, respectivamente y del contacto que exista entre ellos, es decir, si se trata de una emulsión o de un aceite sobre un sustrato proteico.

La humedad juega un importante papel en el deterioro fotoquímico de las proteínas [49,50]. El contenido de agua en un sistema proteína-lípido es un factor importante que

controla la oxidación de los lípidos, pues el agua retarda la velocidad de oxidación, por lo que podemos afirmar que el grado de hidratación de los grupos funcionales influye sobre su actividad en la mayoría de las reacciones de degradación que tienen lugar [46].

Las mezclas carbohidrato-proteína, se encuentran, por ejemplo, en las glucoproteínas de la clara de huevo, en la caseína del queso con impurezas de azúcares, en mezclas de proteínas con gomas, etc. La reacción del grupo amino de los aminoácidos, péptidos o proteínas con el grupo hidroxilo glicosídico de los carbohidratos es conocida con el nombre de reacción de Maillard, que deriva en otras más complejas que provoca la formación de polímeros insolubles oscuros, como ocurre en el caso de la lisina [51].

Este trabajo ha sido financiado por el Grupo de Investigación n.º 5262 de la Junta de Andalucía.

NOTA

¹ L.F. Capitán-Valvey, E. Manzano y V.J. Medina Florez, "Tendencias actuales en la investigación sobre alteración de materiales en pintura mural. Parte II: Estudio de las alteraciones en los materiales debido a factores externos", *Paína*, (pendiente de publicación).

BIBLIOGRAFIA

- [1] MORA, P. MORA, L. and PHILIPPOT, P., Conservation of wall paintings, Butterworths, London (1984).
- [2] VITRUVIO, M. C., De Architectura Libri Decern, Edición comentada por FERRY, S., Fratelli Palombi, Roma (1960).
- [3] PLINIO, el viejo., *Historia Naturalis*, The Loeb Classical Library, 10 vols. William Heinemann Ltd., London y Harvard University Press, Cambridge, Mass. 1958-66
- [4] DE FOURNA, D., *The Painter's Manual of Dionysius of Fourna*, Sagittarius Press, London (1974).
- [5] TEOFILO, el monje, *Diversarum Artium Schemata* o *De Diversis Artibus*, Thomas Nelson and Sons Ltd., London, Edinburgh, Paris, Melbourne, Toronto, New York (1961).
- [6] CENNINI, A. C., *Tratado de la Pintura (El Libro del Arte)*, Ed. Barcelona (1979).
- [7] POZZO, A., *Prospettiva de' Pittori e Architetti*, 2 vols, Roma (1692).
- [8] MATTEINI, M., "Ossidazione della biacca in pitture murali. Metodi proposti per la riconversione del pigmento ossidato nelle pitture di A. baldovinetti nella chiesa di S. Miniato a Firenze" in *Atti del Convegno sul Restauro delle Opere d'Arte*, Florence, 2-6 November 1976, 257-269.
- [9] MATTEINI, M. MOLES, A. and GIOVANNONI, S., "Reconversion of oxidized white lead in the paintings by Signorelli etc" in *Scientific Methodologies Applied to Works of Art*, Florence, 2-5 May 1984, 113-115.
- [10] GIOVANNONI, S., MATTEINI, M. and MOLES, A., "Studies and developments concerning the problem of altered lead pigments in wall painting", *Studies in Conservation* 35 (1990) 21-25.
- [11] GETTENS, J.R., KÜHN, H. and CHASE, W.T., "Lead White", *Studies in Conservation*, 12(4), November (1967) 125-139.
- [12] PETUSHKOVA, J.P. and LYALIKOVA, N., "Microbiological degradation of lead containing pigments in mural paintings", *Studies in conservation* 31 (1986) 65-69.

- [13] MATTEINI, M and MOLES, A., "The reconversion of oxidized white lead in mural paintings: a control after a five years period", in ICOM Committee for Conservation 6th Triennial Meeting, Ottawa (1981) 81/15/1.
- [14] MATTEINI, M. and MOLES, A., "Recupero di un pigmento modificato, la biacca di piombo, mediante un trattamento chimico", *Metodo e Scienza, sansoni Ed.* (1982) 253-256.
- [15] M. KOLLER, H. LEITNER and H. PASCHINGER. "Reconversion of altered lead pigments in alpine mural paintings", *Studies in Conservation* 35 (1990) 15-20.
- [16] MATTEINI, M. and MOLES, A., "A preliminary investigation of the unusual techniques of Leonardo's mural 'The last Supper'", *Studies in conservation* 24 (1979) 125-133.
- [17] MATTEINI, M. and MOLES, A. "Il cenacolo di Leonardo. Considerazioni sulla tecnica pittorica ed ulteriori studi analitici sulla preparazione", *OPD Restauro* 1 (1986) 34-41.
- [18] MILLS, J.S. and WHITE, R., *The organic chemistry of museum objects*, Butterworths, 1987.
- [19] C. SAIZ-JIMENEZ, "Los murales de Sta M^a de la Rábida: causas del deterioro" *Mundo Científico*, 18(2), 1007-1011.
- [20] AGUILAR, J. Y GARRIDO, M. C., "Restauración de pinturas murales en la Alhambra. Patio del Harem y Retrete de la Sala de la Barca", *Cuadernos de la Alhambra*, XXV Granada, 1989
- [21] NAUMOVA, M.M., PISAREVA, S.A. and NECHIPORENKO, G.O., "Green copper pigments of old russian frescoes", *Studies in Conservation* 35 (1990) 81-88.
- [22] VAN T'HUL-EHRNREICH, E.H. y HALLEBEEK, P.B., "A new kind of old green copper pigment found", *ICOM Committee for Conservation 3rd Triennial Meeting*, Madrid (1972).
- [23] BANK, G., STACHELBERGER, H. y MAIRINGER, F., "Analytical investigations of the problem of Kupferfrass in illuminated manuscripts", *Microchimica Acta* I (1981) 49-55.
- [24] GETTENS, RUTHERFORD J., "Pigments in a wall painting from Central China", *Technical Studies in the Field of the Fine Arts* 7 (1938) 99-105.
- [25] GETTENS, RUTHERFORD J. and FITZHUGH, ELISABETH W., "Malaquite and Green Verditer", *Studies in Conservation* 19 (1974) 2-23.
- [26] NORRIS, J.D., "The use of selected spectrometric techniques for determining trace elements in paints and pigments", *Polymers Paint Colour Journal* 178 (4225) (1988).
- [27] GUTSCHER, D., MÜHLETHALER, B., PORTMANN, A. and RELLER, A., "Conversion of azurite into tenorite", *Studies in conservation* 34 (1989) 117-122.
- [28] GETTENS, RUTHERFORD J. y STOUT, GEORGE L., "A monument of Byzantine Wall Painting. The method of construction", *Studies in Conservation* 3 (1958) 107-119.
- [29] KERBER, G., KOLLER, M. y MAIRINGER, F., "Studies of blue-green alterations into Austrian medieval wallpaintings", *ICOM Committee for Conservation, 3rd Triennial Meeting*, Madrid (1972).
- [30] GETTENS, R.J. and FITZHUGH, E.W., "Azurite and Blue Verditer", *Studies in Conservation* 11(2) (1966) 54-91.
- [31] HERMANN KÜHN, "Verdigris and copper resinate", *Studies in Conservation* 15 (1970) 12-36.
- [32] MILLS J.S., "The gas chromatographic examination of paint media. Part I. Fatty acid composition and identification of dried oil films", *Studies in Conservation* 11(2) (1966) 92.
- [33] FLIEDER, F., "Mise au point des techniques d'identification des pigments et des liants inclus dans la couche picturale des enluminures de manuscrits", *Studies in Conservation* 13 (1968) 49-86.
- [34] Harley, Rosamond D., *Artists' Pigments*, Butterworths, London 1970.
- [35] GETTENS, R.J., FELLER, R.L. and CHASE, W.T., "Vermilion and cinnabar", *Studies in Conservation* 17 (1972) 45-69.
- [36] FELLER, R.L., "Studies on the darkening of vermilion by light", *Report and studies in the History of Art, National gallery of Art, Washington D.C.* (1967) 99-111.
- [37] E. MARTIN, "Some improvements in techniques of analysis of paint media", *Studies in Conservation* 22 (1977) 63-67.
- [38] MILLS J.S. and WHITE R., "The identification of paint media from the analysis of their stellar composition. A critical view", *Studies in Conservation* 20, (1975) 176-182.
- [39] MILLS J.S. and WHITE R., "The gas chromatographic examination of paint media. Some examples of medium identification in paintings by fatty acid analysis", *Conservation and Restoration of Pictural Art, IIC, (1976) 72-77.*
- [40] HEY M., "The analysis of paint media by paper chromatography", *Studies in Conservations* 3 (1958) 183-193.
- [41] FELLER, R.L. "Dammar and mastic infrared analysis", *Science* 120 (1954) 1069-1070.
- [42] LOW M.J.D. et BAER N.S. "Dammar and mastic infrared analysis" *ICOM Committee for Conservation, Zagreb (1978)*, 1-6
- [43] REES JONES, S., "The changed appearance of oil paintings due to increased transparency", *Studies in conservation* 36 (1991) 151-154.
- [44] ANGLEMIER, A.F. and MONTGOMERY, M.W., "Aminoacids, Peptides and Proteins", *Food Science (N.Y)* 4 (1976) 205-284.
- [45] ROUBAL, W.T., "Trapped radicals in dry lipid - protein systems undergoing oxidation", *Journal of the American Oil Chemists Society* 47 (1970) 141-144.
- [46] KAREL, M., "Free radicals in low moisture systems", *Water relation in foods, Proceedings of the International Symposium, 1974, Ed. R.B. DUCKWORTH, Academic, London, (1975) 435-453.*
- [47] POKORNY, J., "Interaction of oxidized lipids with proteins", *Rivista Italiana delle Sostanze Grasse* 54 (1977) 389-393.
- [48] POKORNY, J., PHAN-TRONG TAI and JANICEK, G., "Non-enzymic browning. VIII. Autooxidation and Browning reactions of phosphatidylethanolamine", *Zeitschrift von Lebensmittel Untersuchungs-Forschungen* 153 (1973) 322-325.
- [49] FELLER, R. L., "Fundamentals of Conservation Science: Induction time and the autooxidation of organic compounds", *Bulletin of the AIC* 14 (1974) 142-151.
- [50] FEENEY, R.E., "Chemical changes in food proteins", *Evaluation of Proteins for Humans* (ed. E. D. BODWELL), *Avi Publ. Co., Westport, Conn.* (1977), 233-254.
- [51] ELLIS, G.P., "The Maillard Reaction", *Advances in Carbohydrate Chemistry* 14 (1959) 63-134.