

“ESTUDIO CIENTÍFICO – TÉCNICO PARA LA RESTAURACIÓN DE VARIAS ESTAMPAS DE PIRANESI DE LA COLECCIÓN DE LA BIBLIOTECA NACIONAL DE ESPAÑA”

**María del Carmen Vega, Ana Rosa García - Pérez, Inmaculada Donate,
Beatriz Mayans, Julia Montero, Pedro P. Pérez y Enrique Parra***

(Instituto del Patrimonio Cultural de España. Calle Greco nº 4 28040 Madrid.

Área de Investigación y Formación)

**enrique.parra@cultura.gob.es*

Resumen: Durante la restauración de un conjunto importante de estampas de la colección de G.B. Piranesi perteneciente a la Biblioteca Nacional de España se han llevado a cabo varios estudios científico - técnicos que pretenden ahondar en el conocimiento de los materiales y procedimientos utilizados en la fabricación tanto de las materias primas como de los propios grabados. Del mismo modo, y como complemento, se han ensayado sobre una obra concreta, diferentes metodologías de obtención de imagen con fines diagnósticos a veces, alguna de ellas novedosa en lo que se refiere a su aplicación en un soporte de papel impreso. En esta comunicación se mostrará el resultado de los análisis con microscopía óptica y electrónica, espectroscopía de infrarrojo, cromatografía de gases, así como de la reflectografía IR, fotografía de fluorescencia UV y la electro - radiografía que como se verá, muestra una clara utilidad a la hora de revelar marcas de agua y filigranas en casos en los que la observación directa o con luz transmitida del papel no permiten su clara visualización.

Palabras clave: Piranesi, estampas, grabado, tintas, papel, marcas de agua, filigrana, electro – radiografía, fotografía UV, reflectografía IR, análisis químico, cromatografía de gases, microscopía electrónica / EDX, espectroscopía de IR, fluorescencia de rayos X

Abstract: During the restoration of an important set of prints from the U.K. Piranesi collection belonging to the Biblioteca Nacional de España, several scientific technical studies have been carried out, in order to go deeper into the knowledge of the materials and procedures used in the manufacture of both raw materials and finished engravings. In the same way, and as a complement, one of the prints have been tested with different imaging techniques, mainly for diagnostic purposes, some of them novel in regard to its application in a printed paper. This communication will show the results of the analyses with optical and electron microscopy, infrared spectroscopy, gas chromatography, as well as the IR reflectography, UV fluorescence photography and the electro-radiography. Electro - radiography, as will be seen, shows a clear usefulness as it is able to reveal watermarks and filigrees in cases in which the direct observation of the paper or examination under transmitted light do not allow its visualization.

Keywords: Piranesi, prints, inks, paper, watermarks, filigree, electro - radiography, UV photography, IR reflectography, chemical analysis, gas chromatography, electron microscopy / EDX, IR spectroscopy, X ray fluorescence

Introducción

El artista Giovanni Battista Piranesi (Treviso 1720-Roma 1778) realizó más de 2.000 grabados de edificios reales e imaginarios, estatuas y relieves de la época romana así como diseños originales para chimeneas y muebles. La colección de la Biblioteca Nacional de España (BNE) de grabados pertenecientes al artista, fue adquirida en 1985 (figura 1). Con motivo de la intervención de restauración que se lleva a cabo en el Instituto del Patrimonio Cultural de España (IPCE) se ha realizado un completo estudio científico técnico para aportar datos objetivos sobre la constitución material y todo aquello que tiene que ver con el estado de conservación de los documentos. De este modo, se ha planteado un protocolo específico de análisis y obtención de imágenes por parte del laboratorio de caracterización de materiales y el de estudios físicos cuyo objetivo fundamental es el apoyo a las tareas de conservación y restauración, del mismo modo que ahondar en el conocimiento de los materiales y técnicas de fabricación del papel y las tintas. También se determinó la naturaleza química de las manchas encontradas en cada uno de los grabados, limitados desde un punto de vista operacional por la imposibilidad de toma de muestra en muchos casos. Ello no supone ningún problema con las técnicas de obtención de imágenes, pero sí implica que se trabajó en la mayoría de los casos de análisis químico con métodos no invasivos como la caracterización a nivel atómico (o elemental) mediante fluorescencia de rayos X; o a nivel molecular mediante la espectroscopía de infrarrojo con sonda universal de reflectancia total atenuada.

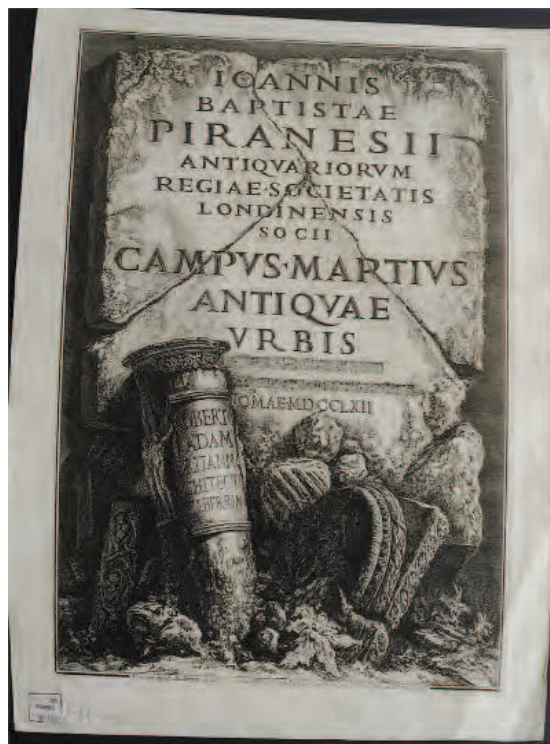


Figura 1. Grabado de la colección de Piranesi de la Biblioteca Nacional de España (Nº catálogo 19286)

Análisis de materiales

Se han determinado los materiales constitutivos de algunas de las estampas durante el proceso de restauración. Se describirán a continuación los resultados del análisis del papel y la tinta originales de los

documentos. Para realizar dicha tarea se han utilizado el protocolo analítico rutinario propio del laboratorio y que incluye:

- La extracción de una micro muestra (de menos de 1 μg) mediante raspado cuidadoso de la superficie de interés (figura 2).
- La observación con microscopio estereoscópico del material extraído
- Determinación de fibras del papel mediante dispersión de la pulpa y observación al microscopio óptico o mediante la observación directa del papel en el microscopio electrónico de barrido (Murphy, 2009). El análisis de la fracción mineral (cargas del papel y pigmentos de la tinta) de los fragmentos extraídos. Para este cometido se utilizó la técnica microscopía electrónica de barrido acoplada a un analizador elemental por dispersión de energías de rayos X (MEB/EDX).
- El análisis superficial directo (no destructivo) de las superficies de interés (tinta o papel) usando la sonda universal de reflectancia total atenuada (UATR) de un espectrómetro de Infrarrojo por transformada de Fourier (IR-TF), trabajando entre 400 y 4000 cm^{-1}) (Baker et al. 1989)
- El análisis mediante cromatografía de gases / espectrometría de masas (GC-MS) de los fragmentos extraídos, utilizando un método derivación por metilación (usando hidróxido de trimetilsulfonio – TMSOH, disolución 2 M en metanol de Sigma Aldrich) para la detección de sustancias grasas (aceites, ceras) y resinas naturales (Dron et al. 2004)
- Análisis elemental (para elementos por encima del Silicio (Si) en la tabla periódica, usando Fluorescencia de Rayos X (FRX)

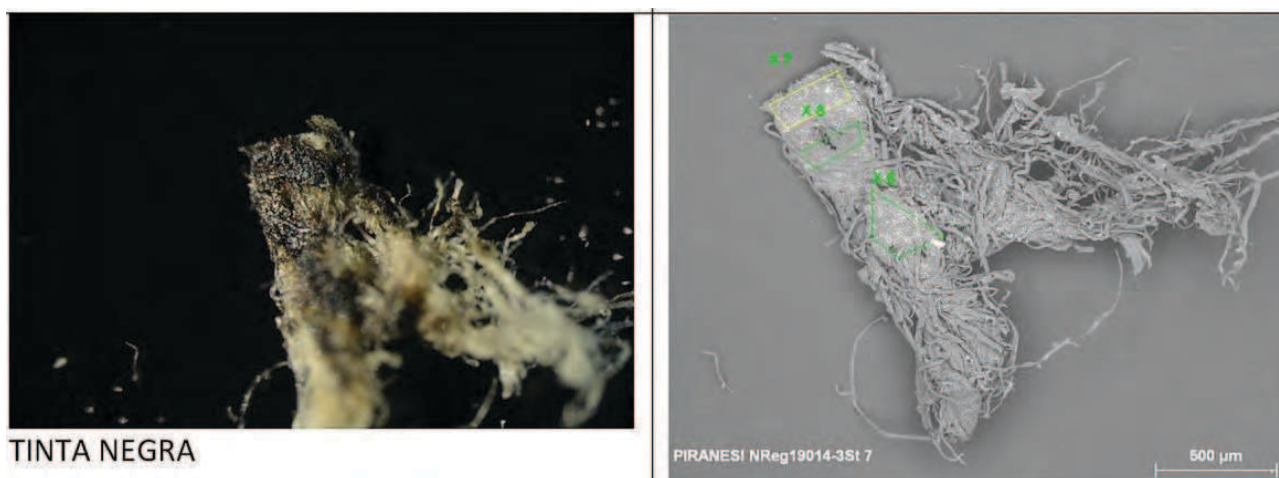


Figura 2. Izquierda, microfotografía con el microscopio estereoscópico de una muestra de papel y tinta de la estampa BNE 19014. Derecha, imagen MEB tomada con electrones retrodispersados

Resultados del análisis de materiales y discusión

El papel de todas las láminas analizadas es de trapos. Está compuesto principalmente por lino o mezclas de lino / cáñamo, con la presencia esporádica de pequeñas cantidades de fibras de algodón. Las fibras por lo general son largas y mantienen un buen estado de conservación en su superficie.

Tiene un apresto de naturaleza mayoritariamente proteínica, y no puede descartarse la presencia de pequeñas cantidades de almidón. En cuanto a las cargas minerales, éstas son escasas destacando la calcita, el yeso y trazas de arcillas. No se detectan concentraciones especialmente altas de aluminio en los análisis puntuales realizados.

Como resultado de los análisis químicos mencionados podemos decir que la composición de la tinta de impresión de color negro, utilizada en las estampas con nº de registro (BNE) 19189, 19308, 19307, 19014, 19303 y 19386 es bastante homogénea en su composición de unas láminas a otras. Contiene, a juzgar por los resultados de los análisis elementales con la técnica EDX, en la fracción mineral negro carbón y tierras ricas en óxidos de hierro y magnesio, como sustancias predominantes, y calcita, fosfato de calcio y yeso como componentes minoritarios. (figura 3). En la fracción orgánica predominan el aceite de nueces, parcialmente saponificado a jabón metálico (seguramente cálcico) y la resina diterpénica (principalmente colofonia y sandaraca).

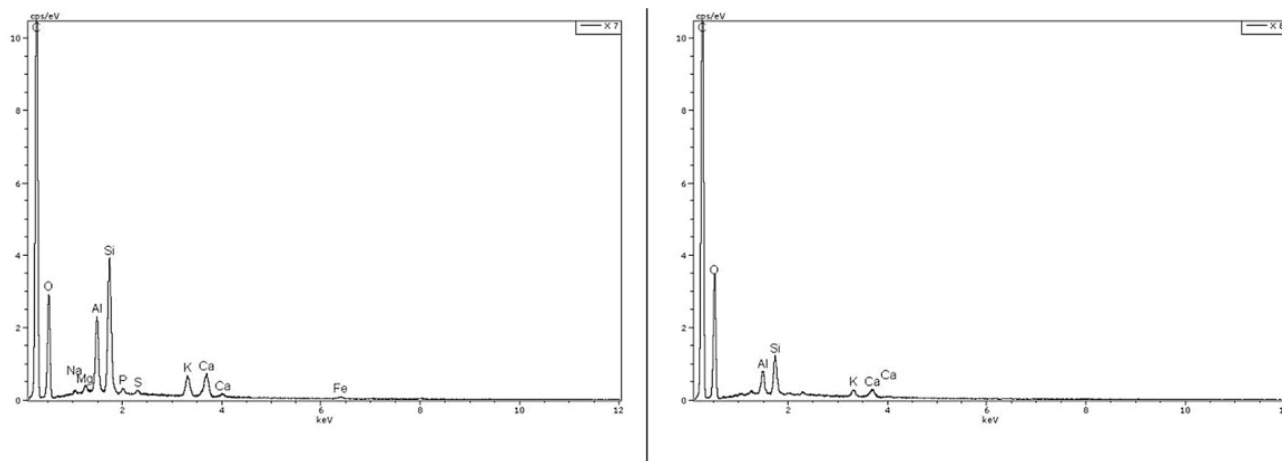


Figura 3. Izquierda, microanálisis de la tinta negra de la estampa BNE 19014. Derecha, toma realizada en una zona sin tinta próxima a la anterior

Por otro lado, la superficie de la estampa a analizar ha sido irradiada en diferentes puntos con un haz de rayos X colimado. Una radiación primaria de alta energía ha excitado un punto de la zona elegida, emitiéndose a continuación una radiación secundaria (fluorescente) característica de los elementos constitutivos.

Para el estudio de FRX se eligió una estampa denominada, “*Veduta degli avanzi del foro di nerva*”, en la que se hicieron medidas en las zonas punteadas de color pardo que se habían observado en toda la superficie del soporte atribuidas a un posible efecto *foxing*. La técnica empleada es no destructiva, y por lo tanto, no necesita de la toma de muestra. Se ha empleado un equipo modelo ARTAXTM 400, marca Bruker.

Los análisis se realizaron en el anverso, dentro y fuera de la zona de grabado, para comparar si había diferencias en la composición química.

Los resultados obtenidos permiten decir que las señales principales en los espectros del papel (figura 4) corresponden al calcio (Ca) y al hierro (Fe), obteniéndose picos menos significativos para los elementos: cobre (Cu), potasio (K), azufre (S) y manganeso (Mn). Y trazas de zinc (Zn) en algunos casos. De ellos, el calcio, el potasio y el azufre estarían relacionados con el proceso de molienda de los trapos, blanqueo y fabricación del papel utilizado en la elaboración del soporte de las estampas. El cobre procede claramente de la transferencia desde la plancha de impresión y lo mismo podríamos decir de las trazas de zinc, si es que la plancha de grabado llevaba una pequeña proporción de este metal aleado con el cobre. El hierro y el manganeso están seguramente asociados a las tierras usadas como pigmentos en las tintas, ya que si bien no se ha encontrado manganeso en las tintas analizadas, no puede descartarse el uso de óxido de manganeso en algún caso no estudiado mediante análisis puntual con extracción de muestra como es el caso del grabado que nos ocupa. Del mismo modo, en ocasiones se ha asociado el fenómeno

de foxing con la presencia de óxidos de metales como precisamente el hierro y el manganeso. No hay que olvidar además que los corondeles y puntizones usados para la fabricación del papel pueden ser de hierro.

Técnicas de imagen en la stampa de Piranesi: Veduta degli avanzi del Foro di Nerva

Con motivo del proceso de restauración de una serie de estampas que formarán parte de la exposición “Piranesi en la Biblioteca Nacional de España” prevista entre el 25 de abril y el 19 de septiembre de 2019 en la sala de exposiciones de la BNE, impulsada también con la colaboración del Instituto de Patrimonio Cultural de España, se solicitó al Departamento de Estudios Físicos la obtención de documentación gráfica de una de las estampas obtenida mediante diversas técnicas multibandas que no requieren toma de muestras.

La petición del Servicio de Libros y Documentos del IPCE se refería a la estampa *Veduta degli avanzi del Foro di Nerva*, de Giovanni Battista Piranesi fechada entre 1760 – 1778. Según el catálogo de la BNE, la estampa es un aguafuerte cuyas medidas son: 402 mm x 615 mm.

De las técnicas que realiza el Departamento de Estudios Físicos, se seleccionaron dos que se adecuan a las características particulares de la obra y a la información requerida: La Fotografía de fluorescencia inducida por radiación ultravioleta y la Electrografía o Radiografía de electrones por transmisión.

Fotografía de fluorescencia inducida por radiación ultravioleta

Esta técnica se basa en la emisión de radiación electromagnética, generalmente luz visible, causada por la excitación de los átomos de un material capaz de absorber la energía de una radiación incidente como, en este caso, la radiación ultravioleta.

La aplicación de esta técnica sobre un material como el papel tiene diferentes aplicaciones (Grant, 2000: 2), como son: la observación de tintas diferentes, la detección de la presencia de hongos, la visualización de texto perdido por el deterioro, permite distinguir reparaciones y añadidos antiguos así como hacer seguimiento en ensayos de limpieza y restauración (Matos, 2017).

El desarrollo de la técnica dentro del Departamento de Estudios Físicos del IPCE consiste básicamente en fotografiar, a gran resolución, la fluorescencia emitida por la obra utilizando una fuente de radiación ultravioleta de 365 nm¹.

Por otro lado, la realización de fotografías visibles de referencia permite establecer comparaciones con el resto de técnicas de imagen, evitando así la manipulación excesiva del documento.

La observación directa de la estampa pone de manifiesto una alteración cromática de tono marrón en forma de manchas distribuidas en todo el documento, tanto en el anverso como en el reverso. Para evidenciar esas manchas en las imágenes visibles de referencia, se ha procedido a aplicar parámetros de contraste mediante el programa informático *Photoshop* (figura 6a).

Por otra parte, las fotografías obtenidas por medio de la técnica con radiación ultravioleta han puesto de manifiesto un moteado de fluorescencia brillante (figura 6b) que coincide con las manchas observadas en las imágenes visibles. Estas alteraciones podrían ser compatibles con el fenómeno conocido como *foxing* (Bertalan, 2015).

¹ Se utilizaron 4 tubos fluorescentes MAZDAFLUOR LUMIERE NOIRE 08 TFWN 36W*, y para registrar la fluorescencia en el campo visible se utilizó una cámara digital Canon EOS 5D Mark III con un objetivo Compact-Macro Lens EF 50 mm. 1:2.5.

Resultados e interpretación de las imágenes obtenidas

Las figuras 5a y 5b muestra el resultado de la técnica realizada.

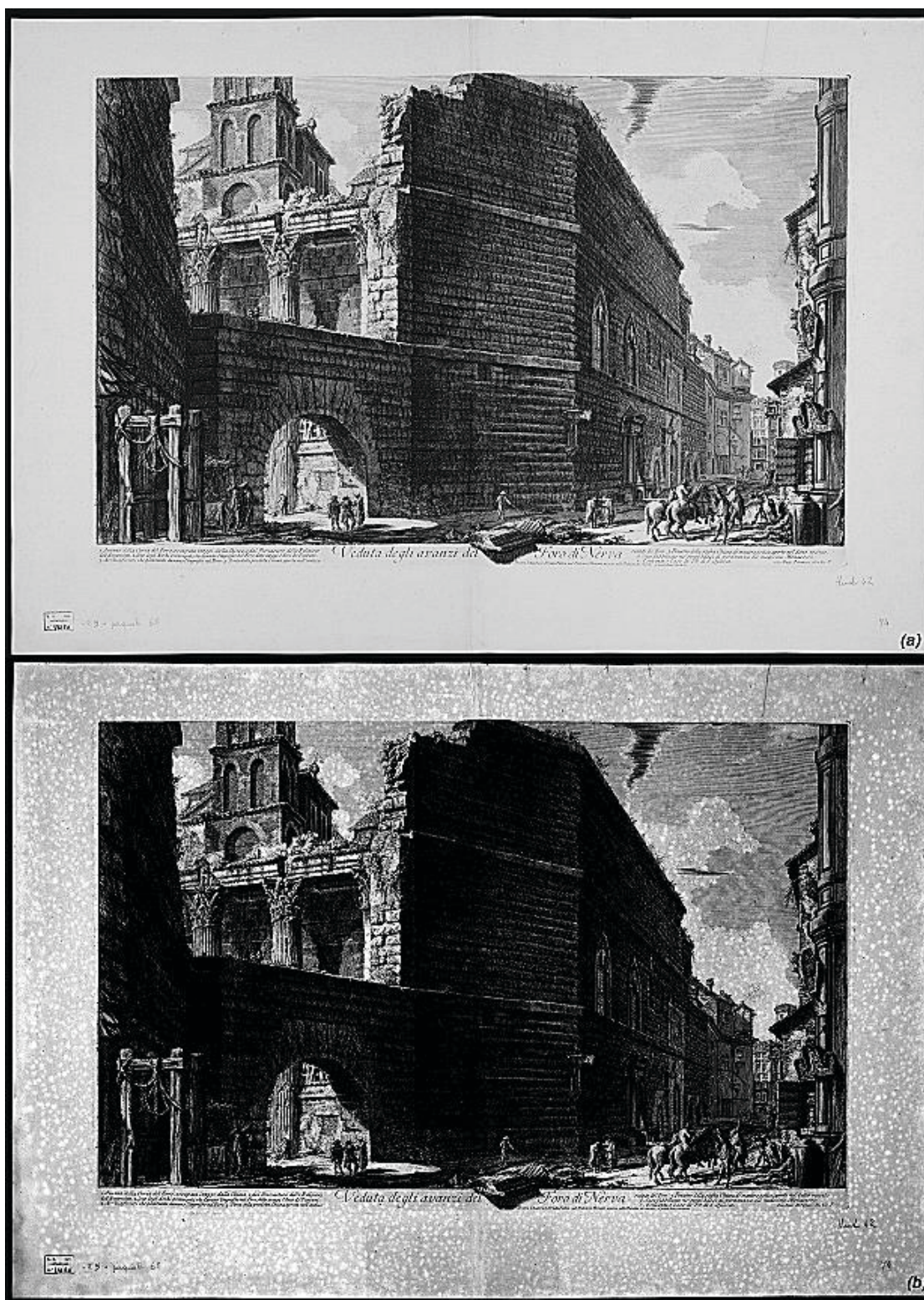


Figura 5: Fotografía de referencia del anverso de la obra (a). Fotografía de fluorescencia inducida por radiación ultravioleta (b).

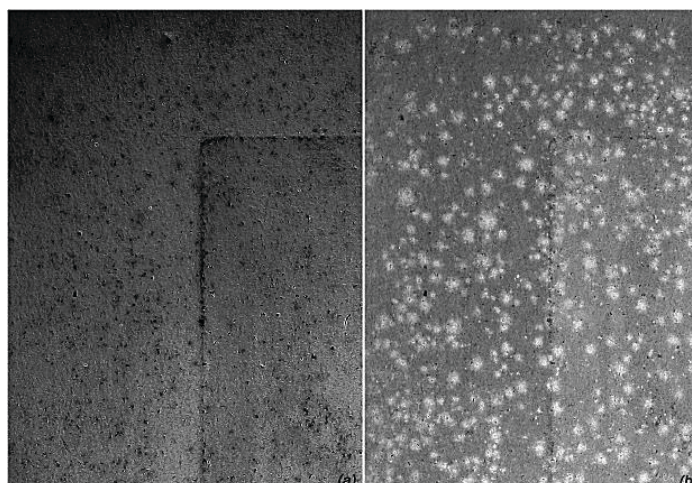


Figura 6: Detalles de la misma zona de la estampa: Fotografía de referencia (a). Fotografía de fluorescencia inducida por radiación ultravioleta (b)

Electrografía o radiografía de electrones por transmisión

Uno de los elementos que permiten datar y situar un papel histórico es la filigrana o marca de agua, y entre los métodos desarrollados y aplicados para su reproducción y estudio se encuentra la electrografía o radiografía de electrones por transmisión². (Van Staalduinen, 2010: 17-38; Díaz de Miranda, 2015). Esta técnica emplea electrones secundarios producidos por la incidencia de un haz de rayos X sobre una placa metálica para obtener una imagen radiográfica (Antelo y Gabaldón, 1995). Dado que la atenuación de los electrones depende únicamente de los espesores del papel, la ventaja de este procedimiento es que registra la estructura del papel y no el contenido impreso en él, independientemente de la composición de las tintas. Por lo tanto, la impresión no interfiere en el estudio de la filigrana y se consigue mejor definición. Esta ventaja junto con el corto tiempo de exposición necesario, en el rango de los minutos (Díaz de Miranda, 2015: 190); y la disponibilidad de medios del departamento, determinaron la elección de la electrografía o radiografía de electrones por transmisión como la técnica idónea para la reproducción de la filigrana de la estampa objeto de este estudio, cuya impresión impedía su correcta lectura al trasluz.

Proceso experimental de la electrografía

Para la realización de la electrografía o radiografía de electrones por transmisión, se dispuso una lámina de plomo de poco espesor (0,15 mm) sobre el papel, de la cual fueron arrancados los electrones mediante los mecanismos del efecto fotoeléctrico y el efecto Compton. La radiación dura o de alta energía se obtuvo empleando la máxima tensión de trabajo (320 kV) que permite el sistema disponible en el departamento, un equipo de potencial constante con ventana de berilio³; además de dos filtros de plomo de 1 mm cada uno, colocados en la boca del tubo, que eliminaban la radiación de baja energía. Y se incluyó un tercer filtro de aluminio, cuya función era servir de sujeción a los de plomo⁴.

² En la actualidad, no existe un criterio unificado sobre la denominación de la técnica, en la bibliografía se recogen distintos nombres: electrografía (Campos, 1995; Antelo y Gabaldón, 1995), radiografía de electrones (Tasker y Towers, 1945; Merrill et al, 2007; Van Staalduinen, 2010: 22; Díaz de Miranda, 2015: 190), radiografía electrónica (Trillat, 1948). Esto se debe, en parte a la poca dispersión de la técnica, a pesar de ser conocida desde los años 50 del pasado siglo (Tasker y Towers, 1945; Trillat, 1948), causada en gran medida por el difícil acceso a instalaciones que permitan su ejecución y su elevado coste.

³ Equipo de rayos X industrial de la marca YXLON INTERNATIONAL, modelo MG 325/MGC 41, con tubo MCN 321.

⁴ Respecto al resto de parámetros de la irradiación, la distancia foco película fue de 1 m, la intensidad del tubo de 3 mA y el tiempo de exposición de 72 s.

Para el registro de la imagen se empleó una película bicapa⁵, en formato rollo, de un ancho de 30,5 cm, que se colocó justo debajo del papel.

Debido a que los electrones secundarios producidos se emiten en todas las direcciones y a su alta dispersión en el aire (Trillat, 1948: 846), se procuró que tanto la lámina de plomo como la película radiográfica estuvieran en íntimo contacto con el papel. De esta manera, cuando los electrones salen de la lámina inciden directamente en el papel y su atenuación depende casi exclusivamente de las diferencia de espesor que este pudiera tener, dejando su impronta inmediatamente en la película. Esto, además, suponía colocar la película radiográfica desnuda, sin la funda que impide el paso de la luz, lo que obligó a trabajar bajo iluminación inactiva, aquella que se emplea en cuartos de revelado de fotografía. Además, para asegurar el contacto de los tres elementos, se añadió presión al conjunto colocando una plancha de metacrilato de 1 cm de espesor, inerte para la radiación dura, sobre la lámina de plomo.

Resultados e interpretación e interpretación de la electrografía

La digitalización de las placas⁶ permite el estudio detallado de la imagen (figura 7). Lo primero que se observa es la reproducción en un tono más oscuro de la filigrana: una flor de lis inscrita en dos círculos y con el monograma CB arriba. Dicho tono es coherente con el menor espesor del papel en esa zona. Al ser menor el espesor que los electrones deben atravesar, la atenuación de su energía es menor en comparación con la que sufren en otras zonas de mayor espesor, y como consecuencia, impresionan en mayor grado la película radiográfica, oscureciéndola del mismo modo que ocurre en una radiografía de rayos X.

Al mismo tiempo la electrografía permite observar la estructura de la forma: los corondeles y puntizones; así como aquellas diferencias de espesor, puntuales o no, debidas al proceso de fabricación del papel o a la degradación natural del mismo, en forma de zonas más oscurecidas o puntos de color blanco.



Figura 7: Detalle de la electrografía o radiografía de electrones de la zona de la filigrana

⁵ Se empleó la película D-7 de AGFA, del tipo II según la norma ASTM.

⁶ Las placas fueron reveladas en proceso automático y continuo, durante 8 minutos y a 29°C, con una procesadora STRUCTURIX M ECO, de GE Inspection Technologies, y después se digitalizaron con un escáner por transmisión ARRAY 2905 HD, cuyo sistema de detección es una fuente de luz láser y sensor de impulsos fotomultiplicador.

Conclusiones

Los estudios realizados permiten conocer datos importantes sobre las obras restauradas en el IPCE. En particular la composición del papel en fibras, de lino y cáñamo, aprestos como la cola animal y cargas como las arcillas y el carbonato de calcio, la particular composición de las tintas con aglutinante óleo – resinoso y pigmento negro orgánico. Del mismo modo aparecen reveladas heterogeneidades en la distribución de las fibras y en los espesores de depósito de la pulpa del papel, o marcas de corondeles, puntizones, y lo que es más importante, la filigrana revelada, cuando se utilizan técnicas de imagen como la fotografía UV, la reflectografía IR y sobre todo la poco conocida técnica de la electroradiografía. Todo ello ha facilitado el trabajo del equipo de conservación – restauración de nuestro Instituto a la hora de tomar decisiones sobre los tratamientos más adecuados e individualizados para cada una de las estampas restauradas.

Bibliografía

- Antelo, T. y Gabaldón, A. (1995): “Sistemas de representación de filigranas utilizados en los laboratorios del ICRBC”, en *Investigación y Técnica del Papel*, nº 124, pp. 360-370.
- Baker M., D. van der Reyden y N. Rabenel (1989). “FT-IR analysis of coated paper”. J. A. I. C Paper Group Annual 1989 en <https://cool.conservation-us.org/coolaic/sg/bpg/annual/v08/bp08-01.html> (consultada el 20 de abril de 2019)
- Bertalan, S. (2015): “Foxing and Reverse Foxing: Condition Problems in Modern Paper and the Role of Inorganic Additives”, in The Book and Paper Group Annual 34, 13 - 22.
- Campos Gutierrez, J. (1995). “La radiación beta y X en la obtención de filigranas, en *Investigación y Técnica de Papel*”, nº 124, pp. 354-359.
- Díaz de Miranda, M.D. (2015): “Métodos de reproducción de la imagen de la filigrana”, en *UNICUM-Raco* nº 13, pp. 186-191.
- Dron J., Linke R. Rosenberg E. Scherrenier M. (2004) “Trimethylsulfonium hydroxide as derivatization reagent for the chemical investigation of drying oils in works of art by gas chromatography” *Journal of Chromatography A* Volume 1047, Issue 1, 20 August 2004, Pages 111-116
- Grant, M.S. (2000): “The use of ultraviolet induced visible fluorescence in the examination of museum objects”, Part II. In *National Park Service. Conserve O Gram*. Nº 1/10. Disponible en: <https://www.nps.gov/museum/publications/consveogram/01-10.pdf>
- Matos, M. S. L. (2017). *Foxing – um fenómeno recorrente em papéis de épocas e características morfológicas similares. Tratamento e estudo*. (Doctoral dissertation). Instituto Politécnico de Tomar. Escola Superior de Tecnologia.
- Merrill, F., Harmon, F., Hunt, A., Mariam, F., Morley, K., Morris, C., Saunders, A. y Schwartz, C. (2007): “Electron radiography. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 261(1-2), 382-386.
- Murphy J. (2009). “Paper analysis”. John Wiley and sons. Nueva York 2009, pp 369-387
- Tasker, H. S. y Towers, S. W. (1945): “Electron Radiography using Secondary β -Radiation from Lead Intensifying Screens” in *Nature*, 156 (3950), 50.
- Trillat, J. J. (1948): “Electronic radiography and microradiography”, in *Journal of Applied Physics*, 19(9), 844-852.
- Van Staalduinen, M. (2010): *Content-based paper retrieval towards reconstruction of art history*. Tesis depositada en la Universidad Técnica de Delft. ISBN: 978-90-9025706-8.