



Actas del II Congreso del GEIC. Investigación en Conservación y Restauración

Universidad de Barcelona del 9 al 11 de noviembre de 2005

LAS MINAS DE DIBUJO DE PIGMENTO NEGRO-GRIS. DESCRIPCIÓN Y ANÁLISIS

Carme Ramells Cabrelles. Museu Nacional d'Art de Catalunya, MNAC. Carme.ramells@mnac.es

INTRODUCCIÓN

En el ámbito de la conservación-restauración todavía suele ser común clasificar los dibujos realizados en seco con mina de pigmento negro-gris en dos grandes categorías según la estabilidad que el elemento gráfico presenta ante los tratamientos con agua. De este modo se distingue, por un lado, el dibujo a lápiz grafito - tradicionalmente considerado como bastante resistente en medio acuoso, incluso al baño por inmersión- del resto de técnicas en seco con pigmento negro-gris – carboncillo o lápiz Conté o París, por citar dos ejemplos – ya que forman parte de una segunda categoría de técnicas gráficas fácilmente susceptibles a la dispersión por el efecto vehicular del agua y como tal, requieren ser tratadas con procedimientos distintos.

Con esta clasificación, que bien puede resultar práctica, corremos un doble riesgo: Convertir en irrelevante el conocimiento exacto de la técnica con la que ha sido realizado un dibujo, o bien dejar en manos de la mirada experta y de la experiencia esta compleja tarea. Sin embargo existen numerosos ejemplos – sobretodo en dibujos anteriores al siglo XIX - donde la identificación de un tipo de mina u otra resulta un tanto difícil y equívoca si se realiza con la mera observación visual. Si a este hecho le añadimos la existencia de una cierta confusión terminológica sobre la denominación de las distintas minas tradicionalmente usadas en dibujo, así como una escasa bibliografía sobre sus elementos constitutivos (1), su morfología y proceso de fabricación, es probable que veamos mermada nuestra seguridad en la decisión de escoger un tratamiento u otro.

Es pues en este entorno que el presente estudio examina cuatro técnicas de dibujo en seco con pigmento negro-gris, que tienen el carbón como elemento constitutivo principal presentado en sus distintas formas artísticas: Grafito; grafito de variedad más amorfa o supuesta piedra negra (2); carboncillo, y lápiz Conté o París. Su finalidad es la de ofrecer una metodología de trabajo que permita la identificación a través del análisis constitutivo y estructural, y una mayor comprensión del comportamiento del elemento gráfico en el sustrato, a partir de su estudio morfológico. Para ello ha sido necesario recurrir al conocimiento histórico y compositivo de las técnicas, junto con el uso de instrumental analítico: La microscopía óptica y la espectroscopia Raman.

CARACTERÍSTICAS DE LAS MINAS

Procedencia mineral o manufacturada

Las tizas o barritas para dibujo cuyo elemento constitutivo principal es el carbón pertenecen a dos tipologías distintas según sea su origen (3): Por un lado están las llamadas *naturales*, eso es las que proceden de un mineral directamente extraído del yacimiento, cortado y, según la calidad, pulverizado y compactado. Este es el caso del grafito y de la denominada piedra negra natural. Por otro lado están las *manufacturadas* y de *síntesis*, es decir, las que obtienen el carbón a partir de la combustión de madera - como el carboncillo - o las que, además, mezclan la sustancia pigmentaria con otros aditivos y aglutinantes que aportan significativos cambios de tono y textura, como es el caso del lápiz Conté o París.

Esta dualidad en el origen del elemento constitutivo supone a demás, una variación del grado de cristalinidad con que se nos presenta la distribución del carbón. Así las minas procedentes de carbón mineral poseen una estructura cristalina en grado variable según la calidad del yacimiento de procedencia, mientras que las de carbón derivado de la combustión vegetal tienen una estructura molecular totalmente amorfa. Tal y como indican los estudios de Thea Burns, este factor, junto con el tamaño de la partícula, es uno de los que mayormente determinan las características visuales propias de cada material gráfico (4). Como se verá más adelante, el uso de la técnica analítica Raman nos permitirá observarlo a través de los espectros resultantes, lo que contribuirá a su correcta identificación.

Composición, modo de fabricación y periodos de utilización.

En términos generales, tanto las minas de grafito anteriores al siglo XVIII como las de piedra negra natural, se presentan en su forma más pura, es decir, sin aditivos que actúen como aglutinantes. La cohesión entre partículas funciona por compresión. De la calidad del mineral - determinada por la naturaleza del yacimiento- depende su ductilidad y nivel de pulverización. El carbón presente en una mina de grafito puede oscilar entre un 75 y un 92%. (5).

El uso del grafito como material para dibujar se generaliza a partir del siglo XVII, cuando Staedtler monta, en 1662 la primera gran factoría que importa mineral de Bohemia, menos costoso que el procedente de los famosos yacimientos ingleses conocidos desde 1560.

Respecto a la piedra negra natural existen dudas sobre su composición exacta. Para algunos autores como Franco Brunello se trata de una variedad del carbón mineral que se encuentra en “masas compactas y amorfas” también identificable con la *piedra del Piamonte* que cita Cenini, en referencia directa al yacimiento de origen. Caroline Corrigan la define como un tipo de roca arcillosa carbonífera presente en la naturaleza, con más o menos impurezas que influirían en sus diferentes características visuales de tono y textura. Lo cierto es que, a simple vista puede ser confundida con el carboncillo e incluso con el grafito, ya que el carbón sigue siendo su elemento constitutivo principal pero presentado con una distribución de menor cristalinidad.

La piedra negra natural usada como material gráfico tiene una enorme difusión entre los artistas a partir del s. XVI pero, a diferencia del grafito, todavía vigente, poco a poco va siendo substituida por piedras o minas de síntesis hasta que entra prácticamente en desuso durante el siglo XVIII.

El carboncillo es conocido desde épocas prehistóricas y muy usado hasta la actualidad. Sin embargo los ejemplos conservados más numerosos, no aparecen hasta el siglo XVI, cuando se pone en práctica el uso de fijativos para retener el pigmento en el soporte. A diferencia del grafito o la piedra negra, el carbón de la mina de carboncillo no tiene un origen mineral sino que es el resultado de la combustión de ramas de árboles cortadas y horneadas tal y como detalladamente nos describe Cennini (6). Su firmeza y capacidad de pintar dependerá del tiempo de combustión y de la temperatura.

El denominado lápiz Conté o París aparece, a finales del siglo XVIII, por iniciativa del gobierno napoleónico a raíz de la interrupción del comercio de grafito inglés con el Continente por motivos bélicos (7). Su composición ha ido evolucionando hasta la actualidad. En una primera fase de fabricación resulta de la mezcla de polvo de grafito con arcilla sometida a altas temperaturas para permitir el endurecimiento. En procesos posteriores, además, la mina resultante se sumerge en baños de solución salina para aumentar la homogeneidad, y finalmente se le añade negro humo para ennegrecer la sustancia pigmentaria (8). Durante en siglo XIX y hasta la actualidad es muy usado como material gráfico, tanto en forma de lápiz como en barrita.

TRABAJO EXPERIMENTAL

El presente estudio se basa en el análisis morfológico, compositivo y estructural de las técnicas gráficas seleccionadas. Mediante microscopio óptico y microscopio Raman se han observado las características morfológicas de las partículas que constituyen las distintas minas de dibujo. Para el análisis compositivo y estructural se ha utilizado la espectroscopia Raman, muy útil para la identificación del carbón en sus distintas formas. Para todo ello se ha contado con la colaboración de Tariq Jawhari responsable de la técnica analítica Raman en el *Servei d'Espectroscòpia Molecular* del *Servei Científico- Tècnic* de la Universidad de Barcelona y Antoni Morer, jefe del departamento de Conservación Preventiva del MNAC y responsable del laboratorio.

El trabajo se ha realizado sobre muestras confeccionadas a modo de patrón de referencia, dibujando trazos sobre papel *Arches* con una mina de grafito *Staedtler HB* de 0.5 mm, con una barrita de carboncillo común y un lápiz comercial *Conté. Pierre noire* 1710-HB. También se han analizado dibujos de diferentes épocas cuyo elemento gráfico aparentase carbón mineral y carbón de minas manufacturadas o de síntesis. Las obras estudiadas han sido tres: En una primera fase del trabajo, publicada en el *Butlletí del Museu Nacional d'Art de Catalunya*, 7, 2003 (9), se analizó el dibujo *Mendigos ante la Puerta de un Convento*, atribuido a Antoni Viladomat (1678-1755), MNAC/GDG 27105; los espectros Raman obtenidos entonces son un ejemplo para identificar carbón de origen mineral con grado de cristalinidad distinto, es decir grafito y grafito de calidad menor o piedra negra según la terminología usada. En una segunda fase y a modo de comparación, se han estudiado dos dibujos de Francesc Gimeno (1858- 1920), MNAC/GDG 41056 y MNAC/GDG 41607 sobre los que existía la hipótesis de encontrar carboncillo y Conté respectivamente aunque fijativos densos y oxidados dificultaban un diagnóstico visual certero.

Descripción morfológica

La morfología de las partículas de pigmento, además de determinar sus características visuales – color, brillo o textura –, también determina su capacidad de retención en un

soporte celulósico en función del tamaño. Cuanto menor es el tamaño de una partícula, mayor retención en fibras papeleras y textiles (10).

De la observación al microscopio se desprende pues que las minas de carbón mineral tipo grafito, contienen partículas en forma laminar con un contorno irregular que presenta pequeñas aristas; el color es gris, con un intenso brillo metálico; el tamaño es homogéneo y su disposición sobre el papel también, así las partículas quedan atrapadas tanto por los intersticios entre fibras como por las irregularidades de la propia fibra, por el doble fenómeno de la micro y la macro oclusión (Figura 1). Por el contrario las partículas de las minas manufacturadas estudiadas – carboncillo y lápiz Conté - presentan un color más negro o gris oscuro, aunque existen diferencias importantes entre unas y otras. Mientras que la partícula de carboncillo sigue dibujando un cierto perfil aristado, tiene un ligero brillo y su tamaño es irregular; la forma de la partícula de Conté es claramente redondeada, más negra, sin brillo y de tamaño sensiblemente inferior. Respecto a su disposición en el papel, las partículas de carboncillo, con escasa compactación entre si, se distribuyen de forma interrumpida por la rugosidad del soporte quedando retenidas solo en el espacio interfibrilar, lo que da lugar a una acumulación en densidades poco homogéneas; Contrariamente, las partículas de lápiz Conté, de menor tamaño, presentan una disposición en el papel muy compacta y su retención ocurre tanto en el espacio entre fibras como en las irregularidades de la propia fibra (Figuras 2 y 3).

Elementos compositivos y estructura molecular

Para este análisis se ha escogido la microscopia Raman ya que esta técnica instrumental nos ofrece distintas ventajas (11): Es aplicable a la mayoría de pigmentos inorgánicos y algunos orgánicos, no precisa de la extracción de muestras y, como trabaja en áreas de hasta tan solo 2 mm de diámetro, podemos estudiar incluso puntos donde el pigmento presente poco grosor a causa de un trazo débil. La presencia de fijativos densos o barnices puede provocar, sin embargo, una gran fluorescencia, lo que altera la producción de los espectros. Cuando esto ocurre, como ha sido el caso en el dibujo de Francesc Gimeno MNAC/GDG 41056, conviene buscar un punto, probablemente en una zona marginal de la imagen, donde la acumulación del fijativo sea inferior. Los aglutinantes de las minas, generalmente gomas, emiten poca fluorescencia ya que éstas se encuentran en concentraciones muy bajas, esto permite que podamos analizar sin dificultad, las minas manufacturadas o de síntesis.

El instrumental utilizado ha sido un espectrómetro Jobin Yvon T64000 con láser de argón, equipado con un detector CCD. Al espectrómetro esta acoplado un microscopio con el que se ha trabajado a x50 aumentos. Con el fin de no dañar los dibujos, se han hecho pruebas en las muestras confeccionadas por nosotros hasta llegar al ajuste de los parámetros de trabajo, esto es: Longitud de onda del láser 514.5 nm, potencias entre un mínimo de 60 mW y un máximo de 145 mW y tiempos de exposición de entre 60 a 120 segundos.

Resultados: Mientras que los espectros obtenidos y publicados en la primera fase del estudio, sobre la técnica gráfica del dibujo *Mendigos ante la Puerta de un Convento*, MNAC/GDG 27105 (Figura 4 a), revelaban la presencia de lápiz grafito convencional - por la existencia de una única banda a 1582 cm^{-1} - y una mina de carbón de origen mineral pero de estructura menos cristalina – con dos bandas diferentes, una a 1350 cm^{-1} y la otra a $1598,24\text{ cm}^{-1}$ (12) – los espectros ahora resultantes, tanto de los dibujos de Francesc

Gimeno como de los patrones de carboncillo y lápiz Conté (Figura 4 b), revelan la existencia también de carbón como elemento constitutivo principal pero esta vez, con una estructura molecular completamente amorfa. Este desorden en la estructura se refleja tanto por la existencia de las dos bandas como por la amplitud que estas presentan, sensiblemente mayor que en el caso del grafito ligeramente amorfo. También esta amplitud es indicativa del tamaño de partícula del pigmento, aquí inferior, lo que resulta comprensible si tenemos en cuenta que tanto el carboncillo como el lápiz Conté han sido sometidos a un proceso de pulverización.

Existe una similitud entre los espectros resultantes del carboncillo patrón y la técnica gráfica del dibujo MNAC/GDG 41056, así como del espectro del lápiz Conté y el dibujo MNAC/GDG 41607, lo que permite su respectiva identificación (Figura 4 b).

Los espectros de las distintas minas de carbón amorfo presentan, a demás, variaciones significativas en cuanto a intensidad se refiere. El espectro del patrón de Conté y el del dibujo MNAC/GDG 41607 emiten menor respuesta Raman, lo que quizás es atribuible al sometimiento térmico que sufren estas minas en su proceso de fabricación o bien, a su alto nivel de pulverización (Figura 5).

De la comparación entre patrones de carboncillo y Conté los espectros revelan un último dato: la presencia, en el caso de la mina de Conté, de una banda en la zona baja, alrededor de 450 cm^{-1} (Figura 6) que probablemente indica la existencia de silicatos en su composición. Éste dato resulta sustancialmente importante si lo que perseguimos es la distinción entre un dibujo al carboncillo o a lápiz Conté o París.

CONCLUSIONES

Ante la dificultad de identificar técnicas de dibujo en pigmento negro-gris con la mera observación visual, el instrumental analítico Raman se ha revelado como una herramienta eficaz en el caso de minas con presencia de carbón, puesto que nos muestra con claridad tanto el elemento constitutivo – incluso cuando hay aditivos como el caso de las arcillas – como su estructura molecular. Sin embargo resulta imprescindible la combinación de esta técnica con la observación microscópica ya que, junto con el grado de cristalinidad, las características morfológicas de las partículas de pigmento son reveladoras de su naturaleza y a demás, de su comportamiento respecto del soporte.

Los espectros confeccionados con grafito, carboncillo y lápiz Conté han cumplido su papel de patrones de referencia dado que han permitido, con éxito, el cotejo con los dibujos estudiados.

Sin embargo y como reflexión final, pienso que la complejidad del instrumental Raman, así como de su manejo, hace que no debemos concebirla como una técnica de identificación de empleo sistemático en los dibujos que, como restauradores, vamos a intervenir. Se trata por el contrario, de recurrir a ella cuando por época o por características visuales, la confusión entre técnicas gráficas similares pueda inducir a tratamientos erróneos, pongamos por caso la limpieza de un dibujo a la piedra negra tratada con procedimientos propios de un grafito. Al igual que otras técnicas experimentales, su ayuda respecto al conocimiento de los materiales constitutivos no es un fin en sí mismo sino el paso previo imprescindible para

abordar otras líneas de investigación referidas a la incidencia de nuestros procesos de restauración sobre estos elementos.

NOTAS

1. CORRIGAN, C., “Le technique del disegno”, *Manuale per la Conservazione e il Restauro de Disegni e Stampe Antichi*. Leo S. Olschki, Florència, 1991, p. 51-63.
2. Leo Brunello, en la versión comentada del libro, identifica la piedra negra o piedra del Piamonte que cita Cennini como el grafito de variedad amorfa. CENNINI, C., *El libro del Arte*. Akal, Madrid, 1998. P. 61.
3. La diferencia entre tizas naturales o no es extensible a técnicas gráficas con pigmentos de otras coloraciones. BURNS, T., “Chalk or Pastel? The used of coloured media in early drawings”, *The Paper Conservation. The journal of the Institute of Paper Conservation*, 1994, 18, p. 50-55.
4. BURNS, T., cit. supra.
5. CORRIGAN, C., cit. supra.
6. CENNINI, C., cit. supra.
7. BURNS, T., cit. supra.
8. CORRIGAN, C., cit. supra
9. RAMELLS, C.; BADIA, J.; “Estudi sobre el dibuix Mendicants a la porta d’un convent, atribuït a Antoni Viladomat (1678-1755)”, *Butlletí del Museu Nacional d’Art de Catalunya*, Barcelona, 2003, 7, p.115-121.
10. DANIELS, V., “The effects of water treatments on paper with applied pastel or powder pigment”, *The Paper Conservation. The journal of the Institute of Paper Conservation*, 1998, 22, p. 29-37.
11. TOWNSEND, J. H., “Analysis of pastel and chalk materials”, *The Paper Conservation. The journal of the Institute of Paper Conservation* 1998, 22, p. 21-28.
12. RAMELLS, C.; BADIA, J.; cit. supra.

BIBLIOGRAFIA

- BALL, N.; PRIEST, D.; Fixing graphite: A preliminary investigation into the conservation of Shelley’s notebooks”. *The Paper Conservation. The journal of the Institute of Paper Conservation*, 1991, 15, p. 53-58
- BURNS, T., “Chalk or Pastel? The used of coloured media in early drawings”, *The Paper Conservation. The journal of the Institute of Paper Conservation*, 1994, 18, p. 50-55
- CENNINI, C., *El libro del Arte*. Akal, Madrid, 1998.
- DANIELS, V., “Factors influenciencing the wash-fastness of watercolours”, *The Paper Conservation. The journal of the Institute of Paper Conservation*, 1995, 19, p. 31-40.
- DANIELS, V., “The effects of water treatments on paper with applied pastel or powder pigment”, *The Paper Conservation. The journal of the Institute of Paper Conservation*, 1998, 22, p. 29-37.
- MAYER, R., *Materiales y Técnicas del Arte*. Tursen Hermann Blume Ediciones, Madrid, 1993.

MALTESE, C., *Las Técnicas Artísticas*. Ediciones Cátedra, Madrid, 1983.

JAMES, C., *et al.*, *Manuale per la Conservazione e il Restauro de Disegni e Stampe Antichi*. Leo S. Olschki, Florència, 1991.

JAWHARI, T.; ROID, A.; “Raman spectroscopic characterization of some commercially available carbon black materials” a *Carbon*, 1995, Vol. 33, N° 11, pp. 1561-1565.

RAMELLS, C.; BADIA, J.; “Estudi sobre el dibuix Mendicants a la porta d’un convent, atribuït a Antoni Viladomat (1678-1755)”, *Butlletí del Museu Nacional d’Art de Catalunya*, Barcelona, 2003, 7, p.115-121.

RUIZ, S. *et al*; *Prestaciones de la Espectroscopia Raman en la supervisión del proceso de limpieza de obras de Arte con láser pulsado ultravioleta*. Acta de les Cuartas Jornadas de Avances en la Restauración de Papel. Monasterio de Santa Maria de la Vid, 2002.

TOWNSEND, J. H., “Analysis of pastel and chalk materials”, *The Paper Conservation. The journal of the Institute of Paper Conservation* 1998, 22, p. 21-28.