



Escola Superior
de Conservació i Restauració
de Béns Culturals de Catalunya

Estudi de l'efectivitat biocida dels olis essencials en estucs per pintura sobre tela

Aplicació i valoració de les propietats físiques i mecàniques

<https://doi.org/10.55437/TFG5>

Laura Romaní Borrallo

Tutora: Lídia Balust Claverol

Cotutora: Rosa Rocabayera Viñas

Treball de Final de Grau

Ensenyaments Artístics Superiors en Conservació i Restauració de Béns Culturals

Especialitat – Béns Pictòrics

Curs acadèmic 2022-2023

Resum

L'estucat és una de les intervencions més importants i recurrents dins dels processos de conservació-restauració d'obra pictòrica. Malgrat la seva rellevància, no s'ha donat prou atenció als materials intrínsecs dels estucs i les conseqüències que poden causar, sinó que la tendència ha estat seguir les tradicions de tallers i mestres.

Donat l'augment de l'interès les últimes dècades en els "materials verds" i la seva progressiva introducció al sector del patrimoni cultural, es va considerar interessant poder testejar diferents estucs amb i sense substàncies biocides sota les mateixes condicions. La sèrie de proves i exàmens permetrà concloure l'eficàcia i possible substitució dels conservants habituals per coles orgàniques, tant pel bé del medi ambient com dels béns culturals i dels mateixos conservadors-restauradors.

Paraules clau: estucat, olis essencials, pintura sobre tela, fungicides, materials verds

Abstract

In-filling is one of the most important and recurring interventions within the intervention processes in the conservation-restoration of pictorial work. Despite its relevance, not enough attention has been paid to the intrinsic materials of fillers and their possible consequences. Instead, the tendency has been to follow the tradition of workshops and masters.

Due to the increasing interest of the past decades in green materials and its progressing introduction into the cultural heritage sector, we came to the idea of putting into test different fillings with and without biocide materials under the same conditions. The series of tests will let us conclude the efficacy and possible substitution of the common preservatives for organic glues for the sake of both the environment, the artwork, and the conservators-restorers.

Keywords: in-filling, essential oils, canvas painting, fungicides, green materials

Resumen

El estucado es una de las intervenciones más importantes y recurrentes dentro de los procesos de conservación-restauración de obra pictórica. A pesar de su relevancia, no se ha prestado suficiente atención a los materiales intrínsecos de los estucos y sus posibles consecuencias, sino que la tendencia ha sido seguir las tradiciones de talleres y maestros.

Dado el aumento del interés de las últimas décadas en los “materiales verdes” y su progresiva introducción al sector del patrimonio cultural, se consideró interesante testear diferentes estucos con y sin sustancias biocidas bajo las mismas condiciones. La serie de pruebas y exámenes permitirá concluir la eficacia y posible sustitución de los conservantes habituales para colas orgánicas, tanto por el bien del medio ambiente como de los bienes culturales y de los mismos conservadores-restauradores.

Palabras clave: estucado, aceites esenciales, pintura sobre lienzo, fungicidas, materiales verdes

Agraïments

A la meva tutora **Lídia Balust**, per compartir l'interès en el tema i la seva motivació, per recolzar-me des de l'inici, realitzar nombroses revisions, i dedicar temps per ajudar-me i ensenyar-me diverses tècniques d'aplicació i d'anàlisi de materials.

A la professora **Rosa Rocabayera**, per la seva amabilitat i comprensió instruint-me en el treball al laboratori, com també per compartir amb mi les seves ganes i passió per la ciència, ensenyant-me nous mètodes d'anàlisi i supervisant-me durant el desenvolupament del treball, les anàlisis i els resultats obtinguts, oferint-me sempre la seva ajuda.

A la meva mare, **Meritxell Romaní Borrallo**, per sempre recolzar-me incondicionalment en el meu desenvolupament personal i professional

Índex de contingut

1.	Introducció	1
1.1	Objectius i motivació	1
1.2	Estat de la qüestió i estudis relacionats	1
1.3	Metodologia	2
2.	Fonament teòric dels materials d'estudi	3
2.1.	Els estucs: constitució, història i propietats	3
2.1.1	Càrregues	5
2.1.2	Aglutinants	5
2.1.3	Les degradacions dels estucs a causa de fongs	8
2.1.4	Fongs emprats i inoculats en l'estudi	11
2.2.	Conservants / Fungicides	13
2.2.1	Els olis essencials: naturalesa i estudis d'eficàcia	15
2.2.2	Olis essencials emprats en l'estudi	17
3.	Estudi pràctic	20
3.1.	Elaboració dels estucs	20
3.2.	Estudi d'estucs en bastidor	24
3.2.1	Cambra d'humitat elevada	25
3.2.2	Estufa amb temperatura elevada	26
3.2.3	Radiació UV	26
3.2.4	Exàmens fotogràfics previs	27
3.2.5	Mesures de color amb espectrofotòmetre i colorímetre	30
3.2.6	Proves de pH	34
3.2.7	Proves de tensió superficial	35
3.2.8	Proves de resistència mecànica	37
3.3.	Estudi d'estucs en microcultiu	38
3.3.1	Inoculació de fongs a les plaques d'agar DRBC "Rosa de bengala"	39
3.3.2	Inoculació de fongs en plaques d'agar Müller-Hinton	45
3.4.	Resultats pràctics	49
3.5.	Interpretació i comparativa dels resultats	50
4.	Conclusions	52
5.	Bibliografia i recursos electrònics	54
6.	Índex d'il·lustracions	60
7.	Annexos	I
7.1	Càlcul del PVC	I
7.2	Resultats desglossats de les proves d'espectrofotòmetre	II
7.3	Resultats desglossats de les proves amb colorímetre	IV
7.4	Resultats dels valors dels eixos L*A*B*	IX
7.5	Resultats de les proves de tensió superficial	X
7.6	Resultats de les proves de resistència mecànica	XIV
7.7	Procés de degradació sota la intempèrie	XIX
7.8	Fitxes de seguretat	XX
7.9	Fitxes tècniques	XXXIV

1. INTRODUCCIÓ

L'estucat o reintegració matèrica d'estrats pictòrics és una de les intervencions més importants i recurrents dins els processos d'intervenció en la conservació-restauració d'obra pictòrica, essent un tractament amb el qual s'incorporen a la peça original nous i diversos materials de diferent naturalesa. Tot i la rellevància que té, en general no s'ha parat prou atenció als materials intrínsecs dels estucs i les conseqüències que poden provocar, sinó que s'ha acostumat a seguir la tradició dels tallers i mestres.

Per altra banda, en el panorama actual de la investigació en conservació del patrimoni, certament hi ha una tendència cap a la recerca de materials més sostenibles i menys tòxics pel medi ambient i per al mateix restaurador, tenint en compte que fins fa poc era molt habitual l'ús de substàncies perjudicials i cancerígenes, que s'utilitzaven de manera poc conscient i raonada, com és el cas dels fungicides emprats en la preparació de les coles orgàniques per evitar l'atac de microorganismes i prolongar la seva conservació.

Uns dels productes amb propietats biocides que ha començat a suscitar més interès són els olis essencials, extrets de secrecions de plantes naturals i estudiats en les últimes dècades per les seves propietats antimicrobianes.

1.1 Objectius i motivació

La principal motivació per la realització d'aquest estudi radica en l'intent d'evitar fer dels materials constitutius dels estucs un nou factor de degradació per la pintura, mitjançant l'ús de productes que evitin la proliferació de microorganismes, y que siguin tan segurs pel conservador com pel medi ambient.

La hipòtesi d'aquest treball de recerca defensa que els olis essencials són un fungicida eficaç pel seu ús i aplicació en tractaments amb materials orgànics en pintura sobre tela, premissa que m'ha motivat a fer el treball. Amb aquesta tesi es vol aprofundir en el coneixement tant dels olis essencials com del procés d'estucat, els seus materials, els diferents productes usats, les degradacions que podem trobar i finalment un estudi pràctic per comprovar l'eficàcia dels olis essencials i estudiar els efectes d'utilitzar-los en la preparació d'estucs.

Per a l'estudi teòric, s'han utilitzat diferents fonts mitjançant la recerca bibliogràfica, que es poden agrupar en 2 blocs: el primer fa referència als treballs de laboratori, observacions en general i experiments, mentre el segon està constituït per monografies, assajos, articles de revista i articles tècnics.

1.2 Estat de la qüestió i estudis relacionats

L'estucat de llacunes és un tema que ha estat poc tractat analíticament i, tot i que hi ha alguns estudis relacionats amb els estucs com veurem més endavant, i que s'han utilitzat per a la realització del present treball, són molt pocs. A banda, l'aplicació dels olis essencials com a conservants en coles orgàniques per tractaments en pintura sobre tela no s'ha estudiat abans. Per aquests motius, es va considerar interessant dur a terme aquesta investigació.

1.3 Metodologia

Per a la realització del treball, es va plantejar la següent metodologia:

- Recull documental a partir de les fonts bibliogràfiques existents i relacionades amb el tema, tant sobre l'estucat com sobre l'ús dels olis essencials en patrimoni cultural.
- Estudi experimental mitjançant la preparació de provetes amb i sense olis essencials en dos suports diferents (bastidor i motlle).
- Inoculació de fongs a les proves fetes amb motlles.
- Introducció de les proves sobre bastidor dins d'una càmera d'humitat, a continuació en una estufa amb alta temperatura i finalment sota radiació ultraviolada.
- Observació i documentació dels resultats en les diferents fases pràctiques (proliferació de microorganismes, canvis en les propietats físicomecàniques, valors cromàtics segons l'espectrofotòmetre i el colorímetre, i finalment els efectes de la temperatura i la radiació ultraviolada).

El treball escrit s'ha estructurat seguint el següent esquema:

- Introducció on s'expliquen les degradacions bàsiques causades per fongs i un recull de les conclusions bibliogràfiques més importants.
- Cos del treball que inclou informació relacionada amb el fonament teòric de l'estucat, els materials constitutius, l'estudi teòric dels fongs i les degradacions que provoquen, una introducció als olis essencials, el desenvolupament de les provetes realitzades i el seguit d'exàmens a què s'han sotmès per testejar-les.
- Estudi i relació dels efectes de la inoculació dels fongs sobre les provetes.
- Conclusions, que seran la comparativa dels resultats obtinguts de les provetes amb fungicides i sense, abans i després dels exàmens físics.

2. FONAMENT TEÒRIC DELS MATERIALS D'ESTUDI

En aquest apartat es fa una introducció teòrica als diferents conceptes que engloben el treball de l'estudi: el procés d'estucat, els seus materials constitutius, els conservants o biocides, els olis essencials i finalment les degradacions fúngiques relacionades amb la pintura sobre tela.

Abans d'entrar en matèria, cal repassar l'estructura bàsica de les pintures sobre tela. Aquestes estan formades per un suport (tela), la capa de preparació i la capa pictòrica (opcionalment amb una capa de vernís de protecció). Aquesta capa de preparació, com veurem, comparteix la base teòrica constitutiva amb els estucs, ja que també s'obté a partir de la barreja d'una càrrega i un aglutinant. La seva funció és mantenir l'adherència de la pintura, però en el transcurs del temps, diversos agents poden dur a la degradació d'aquest estrat. En el cas que s'hagi produït una afectació puntual que crea una pèrdua o llacuna, és quan entra en joc el procés d'estucat com a part de la intervenció de conservació-restauració de la peça. De fet, no intervenir-hi deixaria exposat el suport tèxtil, que es veuria afectat per un major i més ràpid deteriorament per les oscil·lacions d'humitat, temperatura i radiacions lumíniques.

2.1. Els estucs: constitució, història i propietats

L'estuc en l'àmbit de la conservació de béns pictòrics es defineix com una massa constituïda per una càrrega inerta i un adhesiu/aglutinant, aconseguint una matèria similar a la de la capa de preparació original perduda, amb la qual es recupera la unitat estructural de la pèrdua. A banda d'aquesta recuperació, l'estucat també és molt rellevant perquè de la seva qualitat depèn el resultat del retoc cromàtic posterior. Quant al criteri en la seva aplicació, sempre es limita exclusivament a les parts faltants de l'obra, i, per tant, no s'estuquen clivelles que podrien alterar i confondre l'envelliment natural de la peça.

Generalment, l'estuc en intervencions sobre pintura de cavallet ha estat influït per la zona geogràfica i l'època a causa de la major o menor disponibilitat de matèria primera en el cas de les càrregues, i el tipus de clima pel que fa als aglutinants.¹ En la zona mediterrània, però, ha predominat sempre l'ús d'estucs fets a base de sulfat o carbonat càlcic i cola animal.² Així, destaca l'estuc a la cola,³ que és el més generalitzat avui en dia i en el qual ens centrarem pel fet d'haver donat bons resultats, ser fàcil de preparar, i tenir resultats predictibles gràcies als nombrosos segles d'experiència i ús de què consta.

Un dels estudis més acurats que s'han fet es troba a la tesi doctoral de la Laura Fuster,⁴ qui va treballar amb el científic Marion F. Mecklenburg realitzant uns estudis comparatius de diferents estucs. Els resultats van demostrar que l'estuc amb cola de conill era el millor, amb

¹ Un compendi dels diferents materials i mètodes per l'estucat segons la zona geogràfica es pot trobar a: FUSTER LÓPEZ, L.; CASTELL AGUSTÍ, M.; GUEROLA BLAY, V. *El estuco en la restauración de pinturas sobre lienzo: criterios, materiales y procesos*. València: Universitat Politècnica de València, 2008, p. 41-51.

² *Ibid*, p. 46.

³ En els estucs a la cola s'empren coles de pells animals, com ara la de conill, i és la que habitualment més s'assembla a les preparacions originals, en mantenir els materials tradicionals.

⁴ Aquesta tesi no està publicada, però es pot trobar una acta de congrés que resumeix els punts i conclusions principals a: FUSTER LÓPEZ, L. [et al.] "Idoneidad estructural de las masillas de relleno empleadas en pintura sobre lienzo. ¿Qué estamos buscando?". A: XVI Congreso Internacional de Conservación y Restauración de Bienes Culturales (Valencia 2, 3 y 4 de noviembre de 2006). València: Universitat Politècnica de València, 2006, p. 1299-1314. Disponible en línia a: <<https://repository.si.edu/handle/10088/36009>> [Consulta: 1 març 2023].

gran diferència en relació amb la resta dels estucs testejats, tant entre els sintètics com els naturals. Partint d'aquesta premissa, el present treball es basa en l'estudi dels estucs amb cola de conill i una càrrega inerta, que és el més emprat actualment pels professionals de conservació-restauració de pintura antiga.

Per aquesta raó, ja que són les coles orgàniques les més utilitzades com aglutinant, i a causa de la seva degradació o possible degradació a causa d'un atac fúngic, s'ha proposat realitzar aquest treball per estudiar l'afegit d'olis essencials com a fungicides en substitució d'altres substàncies com el formol o el Nipagin, molt més tòxiques. Com aquests estucs tenen el problema de poder ser atacats per fongs, i són els més habituals, s'ha considerat que el treball tenia un fonament teòric vàlid i correcte.

Tornant als materials constitutius, en la preparació d'estucs també s'han emprat històricament altres additius com ara el sulfat de bari,⁵ pigments per acolorir,⁶ plastificants per augmentar l'elasticitat, humectants per afavorir l'aplicació sobre l'estrat, i finalment conservants i fungicides per evitar la proliferació de microorganismes. Actualment, però, donada la manufactura específica dels estucs per la qual podem modificar la seva fluïdesa segons les proporcions de càrrega i aglutinant, i sumada la preferència d'utilitzar el menor nombre de substàncies possibles a la barreja (i més encara en el cas d'intervencions de peces històriques), en el present estudi no farem ús de cap additiu excepte el conservant.

Segons diversos autors,⁷ un estuc hauria de complir les següents condicions per tenir un bon comportament i estabilitat a llarg termini:

- Bona adhesió i força cohesiva, però mai més dura que la pintura original, ja que podria comprometre la conservació de la peça.
- Facilitat de manipulació i modelat.
- Elaboració fàcil o, en cas contrari, que tingui una treballabilitat en un temps raonable.
- Temps d'assecatge òptim per treballar l'estuc a la llacuna.
- Resistència i flexibilitat, mantenint una estructura que redueixi els moviments durant l'assecatge i l'envelliment.
- Inert, estable a l'acció d'agents ambientals i de biodeteriorament, i amb absència de canvis cromàtics.
- Mínima contracció durant l'assecatge: mai per sobre del 20%.
- Reversible, però difícilment soluble.
- Compatible amb els materials originals i amb una porositat similar.
- No tòxic.

⁵ Una petita quantitat de sulfat de bari afegida a la càrrega inerta d'un estuc fa que aquest resulti més opac als raigs X i s'evidencia fàcilment sota la llum ultraviolada, assegurant i facilitant la discernibilitat de les llacunes intervingudes. Informació extreta de: FUSTER LÓPEZ, L.; CASTELL AGUSTÍ, M.; GUEROLA BLAY, V. *op. cit.*, p. 62.

⁶ Cal comentar que alguns autors han exposat que els estucs pigmentats són massa absorbents i és aconsellable mantenir-los blancs i no afegir materials pigmentaris. Informació extreta de: *Ibíd.*, p. 71.

⁷ ESCUDERO LEGORBURU, M. P. *Criterios sobre la reintegración de lagunas en obras de arte y trascendencia del estuco en el resultado final según su composición y aplicación*. Director: María Teresa Escohotado Ibor. Tesis doctoral inèdita. Universidad del País Vasco, Facultad de Bellas Artes, departamento de Pintura. Lejona: Servicio editorial de la Universidad del País Vasco, 1995, p. 109.; FUSTER LÓPEZ, L.; CASTELL AGUSTÍ, M.; GUEROLA BLAY, V. *op. cit.*, p. 61-63.

Per als conservadors-restauradors, és important conèixer la composició dels materials que incorporem a la peça, tant per al curt com pel llarg termini. Per aquest motiu, els estucs o preparats sintètics per l'ompliment de pèrdues presenten el problema que no es coneix la seva composició exacta, en ser una patent del fabricant.

2.1.1 Càrregues

S'anomena càrrega a aquell material sòlid i inert format per molècules inorgàniques i insolubles en aigua, que prové de la matèria mineral com ara terres o roques. Les dues càrregues inertes més comunament emprades per l'elaboració d'estucs són el carbonat càlcic (CaCO_3) i el sulfat càlcic (CaSO_4).⁸

El fet de ser inert vol dir que la càrrega no es veu afectada per la humitat, contaminants, temperatura ni la llum, és a dir, que és químicament estable i no reacciona ni es descompon fàcilment amb altres substàncies en condicions normals de temperatura i pressió. Així i tot, en estar barrejades amb aglutinants, en el cas dels estucs, sí que es pot veure afectada per aquests agents, ja que les coles amb la humitat absorbeixen aigua i la cedeixen en assecar-se. Per aquest motiu, també poden arribar a afavorir la proliferació de fongs per la seva capacitat de carregar-se d'aigua i poder estovar la cola, fent-la adient com a font nutritiva pels fongs, com ja es comentarà en apartats posteriors.

El **sulfat càlcic** és un mineral obtingut de la sedimentació d'aigües salines, és sòlid a la llum i poc soluble en aigua, i amb aglutinants aquosos resulta transparent. El trobem sota el nom de guix, *gesso*, creta de Bolonya, guix de París, alabastre, guix de daurador, etc. Per ser el que es trobava a les regions mediterrànies, els estucs al sud d'Europa s'elaboraven a partir de sulfat càlcic.⁹

El **carbonat càlcic** o creta és un mineral provinent de les closques d'animals cretacis, de manera que presenta una estructura cristal·lina i una granulometria particular. És resistent a la llum, poc soluble en aigua però soluble en àcids, i amb aglutinants aquosos resulta cobrent. Es troba sota el nom de: blanc d'Espanya, creta de Xampanya, blanc de Sant Joan, pols de marbre, etc. Va ser emprat principalment al nord d'Europa en localitzar-se allà el mineral en major quantitat.¹⁰

Tot i que tradicionalment a la zona del Mediterrani s'ha emprat el sulfat càlcic per la seva major disponibilitat, el carbonat càlcic presenta una major opacitat, volum, finor i uniformitat de gra que redueix l'absorció de l'adhesiu,¹¹ i actualment en l'àmbit de la conservació-restauració s'empra més.

2.1.2 Aglutinants

Els aglutinants són substàncies filmògenes, és a dir, polímers amb funció de sistema dispersiu on queda immersa la matèria dispersada, en aquest cas la càrrega.¹² Fins a l'aparició dels

⁸ HILL STONER, J.; RUSHFIELD, R. *Conservation of Easel Paintings*. London i Nova York: Routledge, Taylor & Francis Group, 2012, p. 589.

⁹ *Ibid.*

¹⁰ FUSTER LÓPEZ, L.; CASTELL AGUSTÍ, M.; GUEROLA BLAY, V. *op. cit.*, p. 23.

¹¹ Com més petita sigui la mida de partícula, major viscositat tindrà la barreja de càrrega-aglutinant.

¹² ROCABAYERA VIÑAS, R. *Materials II. Apunts de l'assignatura inèdits*. Barcelona: Escola Superior de Conservació i Restauració de Béns Culturals de Catalunya (ESCRBCC), 2020-2021.

adhesius sintètics a partir de la dècada de 1930, en el camp de la restauració les opcions es limitaven a adhesius naturals com ara les coles orgàniques, olis secatius, ceres i resines.¹³

Aglutinants sintètics: entre els materials dispersius sintètics, podem trobar les dispersions d'acetat de polivinil (ex. Mowilith DMC-2), alcohol polivinílic (ex. Mowiol 04-M1) i resines acríliques (ex. Plectol B-500). Generalment, s'empren els aglutinants termoplàstics que, tot i la seva resistència al deteriorament biològic, se solen utilitzar només en el cas d'aquelles obres que resultin incompatibles amb un estuc aquós a base de coles orgàniques naturals, o en el cas de climes tropicals.¹⁴

Un dels adhesius més emprats és el Klucel® G, una hidroxipropilcelulosa o èter de cel·lulosa no iònic amb aspecte de pols blanca. És soluble en aigua, resulta viscos i permet espessir tant solucions aquoses com dissolvents polars com l'etanol, entre d'altres. Es considera que té un poder adhesiu mitjà.¹⁵

Per altra banda, també cal parlar del cas dels estucs preparats, és a dir, barreges comercialitzades i creades per a ser aplicades com a material d'ompliment directament de l'envàs del producte. Dins d'aquest grup podem posar d'exemple la gamma de massilles Aguaplast® de la marca Beissier, les quals es presenten com a barreges de resines acríliques (en el cas d'Aguaplast® Pluma) o naturals, afegides a càrregues minerals i additius, sense especificar en major detall la seva composició.¹⁶ Per aquest motiu, i afegit al fet que són materials dels quals es desconeix el seu comportament a llarg termini, no se solen ni es recomanen emprar en intervencions d'obra pictòrica.¹⁷

Coles orgàniques: la cola és un compost proteic,¹⁸ que en el camp de les obres d'art sempre ha servit d'excel·lent adhesiu, fins al punt que el terme “cola” s'ha generalitzat i ara és sinònim d'adhesiu. També conegudes com a “coles de glutina”, s'obtenen de teixits animals adhesius que contenen col·làgens.¹⁹

Més específicament, les coles animals són hidrocol·loides, proteïnes fibril·lars que tenen el col·lagen com a component principal i que s'obté de la decocció de pell, ossos, tendons i cartílags de diversos animals,²⁰ que en submergir-les en aigua freda s'inflen, però en calenta es dissolen.²¹ Són un producte molt higroscòpic²² i variable, per la qual cosa resulta impossible trobar fórmules exactes.

¹³ KNUT, NICOLAUS. *The Restoration of Paintings*. Colònia: Könemann, 1999, p. 254.

¹⁴ FUSTER LÓPEZ, L. [et al.] *op. cit.*, p. 50.

¹⁵ HILL STONER, J.; RUSHFIELD, R. *op. cit.*, p. 375.

¹⁶ Vegeu Annex 7.9 Fitxes tècniques, per consultar les dades disponibles sobre Aguaplast® Standard i Aguaplast Pluma®.

¹⁷ HILL STONER, J.; RUSHFIELD, R. *op. cit.*, p. 594.

¹⁸ Les proteïnes són polímers d'aminoàcids units per enllaços peptídics, i són els components més importants en els éssers vius, ja que s'ocupen del manteniment de la seva estructura i la seva funcionalitat. Informació extreta de: GÓMEZ GONZÁLEZ, M. L. *La restauración: Examen científico aplicado a la conservación de obras de arte*. Madrid: Catedra, 2005, p. 101.

¹⁹ KNUT, NICOLAUS. *op. cit.*, p. 256.

²⁰ Mitjançant la cocció es trenquen les cadenes de polímers en unitats més petites, hidrolitzant el col·lagen.

²¹ ESCUDERO LEGURBURU, M. P. *op. cit.*, p. 102.

²² Per aquesta sensibilitat a la humitat i la temperatura, tampoc no és un aglutinant aconsellable en cas de climes tropicals per la seva tendència a dilatar-se i contraure's per les condicions ambientals fluctuants. Informació

En el cas dels biopolímers trobem els aglutinants proteics, glucídics o lipídics, els quals actuen com a medi que, en assecar, solidifiquen i formen una pel·lícula homogènia, dura i flexible. En l'àmbit de la conservació-restauració ens interessen més els compostos orgànics naturals hidròfils, com ara les proteïnes, les gomes i els midons. La propietat de major importància per nosaltres és que siguin prou flexibles i forts per a poder absorbir l'estrès dels moviments de contracció-dilatació del suport, i aquest és un punt que compleixen les coles de pell.

Les proporcions de cola orgànica en aigua solen oscil·lar entre el 5 i el 20% depenent de si es vol una cola més o menys fluïda, tot i que la proporció d'1:7 (corresponent al 14,30%) per la cola orgànica està bastant estandarditzada, no només per la preparació d'estucs sinó també per les fixacions de capa pictòrica, entre altres intervencions.



Fig. 1 Elaboració d'un estuc de cola de conill amb sulfat càlcic (Fotografia: Laura Romani)

L'estuc fet de cola presenta una sèrie d'avantatges, com ara:²³

- Total compatibilitat amb els materials originals de l'obra.
- Comportament, deteriorament i envelliment natural coneguts i previsibles.
- Materials assequibles i fàcils d'aconseguir (d'aquí el seu ús ampli des de l'antiguitat).
- Fàcil elaboració, ús i anivellament.
- Bona elasticitat i adhesió en un primer moment, encara que es poden tornar fràgils i trencadissos a mitjà termini.
- Molt bon anivellament en el cas de nombroses llacunes poc profundes i de mida petita.

Per altra banda, cal recordar, com diu la Laura Fuster,²⁴ que l'ús de materials orgànics sempre constitueix un focus de degradació, tant per la inestabilitat química a llarg termini com pels danys produïts pel deteriorament biològic.

Tot i no complir amb tots els requisits ideals, l'estuc de cola presenta una bona consistència i facilitat de manipulació, i els seus desavantatges i inconvenients es veuen compensats pel fet de ser un material senzill d'elaborar i amb un comportament previsible en haver estat àmpliament experimentat.²⁵

extreta de: BOUSTEAD, W. "The conservation of Works of art in tropical and sub-tropical zones". *Studies in Conservation*. Vol. 6 (1961), núm. 1, p. 75. Disponible en línia a: <<https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1179/sic.1961.s019>>. [Consulta: 17 març 2023].

²³ Llistat extret de: FUSTER LÓPEZ, L.; CASTELL AGUSTÍ, M.; GUEROLA BLAY, V. *op. cit.*, p. 81.

²⁴ *Ibíd.*, p. 58-59.

²⁵ *Ibíd.*, p. 59.

2.1.3 Les degradacions dels estucs a causa de fongs

La deterioració biològica es defineix com qualsevol canvi indesitjat a les propietats d'un material, causat per les activitats vitals d'organismes vius.²⁶ Aquesta degradació, aplicada sobre patrimoni cultural, es pot veure influenciada per diversos factors, com ara climàtics i ambientals (sol, ombra, pluja i temperatura), contaminants (orgànics o inorgànics), la bioreceptivitat²⁷ de la superfície (determinada per la naturalesa del material, la conservació i la durada de l'exposició) i els tractaments (biocides, tensioactius, components hidrofòbics...)²⁸

Així, la biodeterioració causada per atac de microorganismes és un problema amb què ens podem trobar i, per tant, en aquest apartat farem un repàs per les causes i conseqüències de les degradacions produïdes per fongs en pintures sobre tela.

Fonament teòric dels fongs

Els fongs constitueixen un regne a part dins la classificació dels éssers vius, i es defineixen com un conjunt d'organismes que tenen organització cel·lular eucariota, que poden ser unicel·lulars o pluricel·lulars, encara que majoritàriament són pluricel·lulars. Són heteròtrofs, s'arrelen al substrat (s'hi troben immersos) i es reproduïxen per espores, que són cèl·lules reproductores molt nombroses (i molt presents tant a l'aire com en els objectes) i que possibiliten una colonització molt ràpida del medi, procés que es veu afavorit per l'estructura vegetativa filamentosa formada per hifes, les quals es reuneixen formant el que es coneix com a miceli, que té aparença de tela fina.²⁹

Existeixen molts tipus de fongs, però els grups més importants dins d'aquest regne són els zigomicets, els ascomicets i els basidiomicets. En un estudi recent recopilatori d'afectacions fúngiques en obres pictòriques, es va observar la dominància dels ascomicets, probablement per la seva àmplia distribució i fàcil dispersió d'espores.³⁰

El cicle de vida dels fongs es pot resumir en 3 fases: l'etapa de creixement, quan el fong es desenvolupa i s'estén en superfície; l'etapa de reproducció, quan produeix espores que allibera a l'aire; i finalment l'etapa d' esporulació, quan les espores germinen i formen noves soques de fong.

²⁶ Definició extreta de: ALLSOPP, D.; SEAL, K.; GAYLARDE, C. *Introduction to Biodeterioration: Introduction*. Cambridge: Cambridge University Press, 2010, p. 1.

²⁷ El terme bioreceptivitat fa referència a les propietats físiques i químiques d'un material que intervenen i afavoreixen la colonització, desenvolupament i reproducció d'organismes vius. Definició extreta de: CALVO TORRAS, M.; MANSO, S. "El uso de materiales cementicios como sustrato biológico". *UABDivulga* [blog], 29 de juny de 2015. <<https://www.uab.cat/web/detalle-noticia/el-uso-de-materiales-cementicios-como-sustrato-biologico-1345680342040.html?noticiaid=1345686918495>> [Consulta: 17 abril 2023].

²⁸ URZÌ, C.; DE LEO, F. "Biodeterioration of Cultural Heritage in Italy: State of Art". *Research Gate* [blog], Desembre 2001. <https://www.researchgate.net/publication/237471011_Biodeterioration_of_Cultural_Heritage_in_Italy_State_of_Art> [Consulta: 17 abril 2023].

²⁹ ROCABAYERA VIÑAS, R. *Fonaments de la biologia i les ciències de la Terra I*. Apunts de l'assignatura inèdits. Barcelona: Escola Superior de Conservació i Restauració de Béns Culturals de Catalunya (ESCRBCC), 2019-2020.

³⁰ ZUCCONI, L. [et al.] "Fungi Affecting Wall Paintings of Historical Value". *Applied Sciences*. Vol. 12 (2022), núm. 6, p. 2988.

Perquè aquests es desenvolupin, s'han de complir una sèrie de requisits coneguts com a "factors limitants", els quals condicionen la seva presència i creixement dins d'un interval concret. Aquests factors es divideixen en nutricionals (depenent de la composició dels constituents) o ambientals, els quals es poden classificar en els 5 següents:³¹

1. Humitat relativa elevada, mínima de 18-20%, però la més favorable es troba al voltant de 65-70%.
2. Temperatura superior a 2 °C i inferior a 40 °C, essent l'òptima entre els 20-30 °C.
3. Llum escassa.
4. pH entre 2 – 9, essent el més favorable el pH àcid.
5. Poca circulació d'aire.

Respecte a la reproducció, ho fan mitjançant la producció d'espores que es dispersen aèriament i que germinen en les esmentades condicions favorables (tot i que varien depenent de l'espècie de fong).

Finalment, quant a l'alimentació, ho fan per absorció del substrat (dissolts o en forma de gas). Per fer-ho, internament envien substàncies enzimàtiques a l'organisme on penetra, les quals permeten la descomposició de les molècules, com ara la cel·lulosa. Així, aprofiten, per digestió enzimàtica qualsevol bio-polímer, desintegrant les macromolècules dels polímers i tornant a absorbir i a utilitzar aquestes molècules com a font d'energia i nutrients.³²

Els fongs ataquen sobretot materials orgànics que puguin aprofitar d'aliment, principalment cel·lulòsics (glucídics), com els teixits que podem trobar als suports de tela, o la fusta. A banda de glúcids, els fongs també es poden alimentar d'altres biopolímers com les proteïnes, i, per tant, les coles animals presents en els estucs poden servir d'aliment per aquests microorganismes.

Biodeterioració de pintures sobre tela causada per fongs

Els fongs estan reconeguts com la causa més comuna de biodeterioració de superfícies pictòriques i altres obres d'art, causant deterioració tant física com química, amb conseqüències estètiques i estructurals.³³ Inicialment, la seva afectació és evident macroscòpicament perquè cobreixen la superfície del material amb films visibles de creixement. Així, podem apreciar una alteració estètica, però també poden tenir un efecte corrosiu sobre el substrat, ja que els fongs alliberen metabòlits àcids, alguns dels quals són agents quelants que poden solubilitzar i desintegrar els materials constituents.³⁴

Per aquest motiu, una degradació per atac fúngic comporta una pèrdua de resistència progressiva deguda a la descomposició del material original, a banda d'un ràpid creixement i un risc per la resta del material. Els danys sobre la superfície pictòrica es donen pel creixement de micel·les al substrat i la penetració de les hifes, com també la producció dels cossos fructífers a sobre i dins de la peça. A més a més, la secreció d'àcids orgànics causen una acidificació del substrat que pot dur a la formació de complexos metàl·lics que

³¹ Llistat extret de: VALGAÑÓN, V. *Biología aplicada a la conservación y restauración*. Madrid: Síntesis, 2008, p. 160.

³² ROCABAYERA VIÑAS, R., *op. cit.*

³³ ZUCCONI, L. [*et al.*] *op. cit.*

³⁴ URZÌ, C.; DE LEO, F. *op. cit.*

crystal·litzen i poden incrementar les pressions internes, resultant, altra vegada, en clivelles, descamacions i la pèrdua eventual de fragments pictòrics.³⁵ Tots aquests fenòmens incrementen el volum i el nombre de clivelles, que causen el trencament de la capa pictòrica i duen a desprendiments i pèrdues.

Per altra banda, els canvis estètics també són molt freqüents, i es donen tant per descoloriments de pigments, com també per pigmentació de micelis o l'alliberament de pigments orgànics de diferents colors, segons les espècies involucrades.³⁶ A banda, les hifes alliberen enzims i àcids que poden causar alteracions químiques tant a les capes de la pintura com als mateixos pigments originals. El creixement de fongs en pintures no només pot descolorir la capa pictòrica, sinó enfosquir-la i provocar un canvi cromàtic permanent.³⁷

Com s'ha dit, els fongs poden créixer en qualsevol objecte que està compost de matèria orgànica. Així, els llenços o suports de pintura sobre tela, que estan majoritàriament compostos per fibres vegetals (cel·lulosa), poden ser atacats per la hidròlisi enzimàtica en presència de fongs.³⁸ En addició, les coles animals emprades en la preparació de pintures sobre tela poden també ser emprades com a substrat pel desenvolupament fúngic. Habitualment, perquè es doni aquesta situació, els fongs alliberen àcids orgànics que faciliten la penetració fúngica del llenç a la superfície pictòrica. La conseqüència d'aquest fenomen és el debilitament de l'estructura física de les fibres tèxtils, com també el trencament dels estrats pictòrics.³⁹ A banda, també cal tenir en compte que els fongs poden aprofitar i fer servir les micropartícules de brutícia sobre les obres pictòriques com a font nutritiva.

Respecte a l'inici de la biodeterioració, es considera que en ambients d'interior els processos de degradació acostumen a començar des del revers, donada l'abundància de nutrients i humitat a l'espai entre la tela i la paret. Tanmateix, cal tenir en compte que sota certes condicions d'exposició, com ara altes quantitats de microorganismes presents a l'atmosfera i dipositats a la superfície, i valors alts d'humitat relativa durant temps, pot ocórrer que la biodeterioració comenci per l'anvers.⁴⁰



Fig. 2 Estucs sobre un suport de tela exposat a la intempèrie, on s'observa una important afectació fúngica (Fotografia: Laura Romani).

³⁵ ZUCCONI, L. [et al.] *op. cit.*

³⁶ *Ibíd.*

³⁷ KOESTLER, R. [et al.] "Visual effects of selected biocides on easel painting materials". *Studies in Conservation*. Vol. 38 (1993), núm. 4, p. 265.

³⁸ Un article recomanat referent a l'estudi dels processos químics i la tipificació de les degradacions dels fongs en estrats pictòrics de pintures sobre tela es pot trobar a: VÁCAR, C. [et al.] "Diversity and Metabolic Activity of Fungi Causing Biodeterioration of Canvas Paintings". *Journal of Fungi*. Vol. 8 (2022), núm. 8, p. 589.

³⁹ VÁZQUEZ, C.; ALONSO, J.; BOTELLA, M. "Fungal contamination of Spanish easel paintings of the eighteenth and nineteenth centuries". *Studies in Conservation*. Vol. 37 (1992), núm. 2, p. 25.

⁴⁰ POYATOS-JIMÉNEZ, F. [et al.]. "Fungal and Bacterial Biodeterioration of Outdoor Canvas Paintings: The Case of the Cloisters of Quito, Ecuador". *Critical Reviews in Eukaryotic Gene Expression*. Vol. 31 (2021), núm. 3, p. 60.

Tractament davant el biodeteriorament

Vistes les possibles conseqüències, el biodeteriorament de les obres d'art cal tractar-lo, sigui mitjançant la curació o la prevenció, per tal d'aturar el desenvolupament o disminuir els efectes.⁴¹

Tot i que en aquest treball no ens centrem en la intervenció de l'entorn de la peça, s'ha volgut fer esment d'algunes mesures per evitar una aparició de fongs sobre obra pictòrica:

- Ús de deshumidificadors o sistemes de condicionament en interiors amb alta humitat.
- Instal·lació de purificadors d'aire que eliminin possibles espores.
- No col·locar la pintura en contacte directe amb parets exteriors o amb risc d'humitat, ni tampoc a prop de fonts de calor.
- Ús de tractaments en cambres tancades i vapor a pressió amb substàncies antifúngiques.

Així doncs, en el present estudi es pretén testejar els olis essencials dins dels materials constitutius dels estucs com a mètode preventiu per l'aparició de microorganismes fúngics a l'obra pictòrica.

2.1.4 Fongs emprats i inoculats en l'estudi

Per a l'estudi pràctic, s'ha volgut treballar principalment amb dos fongs que s'han considerat els més habituals en obres patrimonials, i per tant representatius (vegeu apartat "3.3. Estudi d'estucs en microcultiu" per a l'explicació de l'extracció i aïllament de les espècies fúngiques). A continuació, s'exposa una petita introducció teòrica de les soques de fongs escollides:

Alternaria sp.

Gènere de fongs de tipus ascomicets (fongs que consten de miceli aparedat, és a dir, amb divisions en forma d'envans anomenats "septes" i que produeixen ascòspores endògenes en estructures anomenades "ascos").⁴² Es classifica en el grup dels deuteromicets,⁴³ dins dels quals trobem els hifomicets,⁴⁴ els quals s'agrupen en dematiàcies en cas de presentar una pigmentació fosca per presència de melanina a les parets.

Microscòpicament, s'observen conidiòfors simples, aparedats i de forma allargada o ovoide (Fig. 3). A l'extrem del conidiòfor es formen uns conidis de color bru, amb septes de disposició irregular.



Fig. 3 Conidiòfors d'*Alternaria sp.* (Fotografia: <<https://phil.cdc.gov>>) [Consulta: 16 abril 2023].

⁴¹ VALGAÑÓN, V. *op. cit.*, p. 205.

⁴² PLANTAS Y HONGOS. *Ascomycota* [En línia]. <<https://www.plantasyhongos.es/hongos/Ascomycota.htm>> [Consulta: 18 abril 2023].

⁴³ Fongs que utilitzen molt poc o mai la reproducció sexual i, per contra, només es reproduïen per mitosi a partir d'hifes verticals.

⁴⁴ Els hifomicets presenten conidiòfors diferenciats de les hifes del miceli.



Fig. 4 Aspecte macroscòpic d'*Alternaria sp.* (Fotografia: <<https://phil.cdc.gov>>) [Consulta: 16 abril 2023].

Les colònies són de creixement ràpid (3 o 4 dies) i macroscòpicament presenten un aspecte de vellut, al principi de color gris, que després adquireix tons negres olivacis al centre i revers, i una vora de color gris-blanquinosa que envolta la colònia (Fig. 4).⁴⁵

Habitualment es poden trobar en catifes, tèxtils i ambients d'exterior, com també en el sòl, colonitzant vegetals en descomposició. Quant a la seva supervivència ambiental, es considera que necessita una HR d'entorn el 25-30%, essent major la seva proliferació en una HR més alta, superior al 90%. També pot créixer en un rang ampli de temperatures, entre els 2-33°C, i en un ampli rang de pH, entre 2-8. Segons la bibliografia consultada, les espores resisteixen la radiació ultraviolada i la dessecació.⁴⁶

A l'estudi recopilatori d'informes referents a la biodeterioració de pintures murals entre 1961 i 2021, l'*Alternaria* (en diferents espècies) va ser un dels més habitualment trobats, concretament en 31 dels 103 informes (30%).⁴⁷ Es considera un gènere de fongs molt comú, sovint identificat en obres pictòriques sobre diferents suports.

Cladosporium sp.

Gènere de fongs de tipus ascomicets, comparteix classificació dins dels deuteromicets, hifomicets i dematiàcies com en el cas de l'*Alternaria sp.* És un dels gèneres més grans de fongs amb una important diversitat d'espècies. En general es caracteritzen per presentar una coloració fosca, des de verd oliva fins a marró.

Microscòpicament, presenta hifes fines i septades, ramificades i que sostenen cadenes de conidis pigmentats de color fosc (dematiàcies).

Macroscòpicament forma colònies vellutades, pulverulentes o borroses, amb plecs radials que tendeixen a enfosquir-se en tons verdosos o marrons. Per comparació amb altres cultius durant la recerca bibliogràfica, el fong aïllat i inoculat sembla ser de l'espècie *Cladosporium cladosporioides*.⁴⁸

Se solen trobar al sòl, sobre vegetació (en descomposició o putrefacció), en fòmits,⁴⁹ com també en pintura i teixits.⁵⁰ Quant a la seva supervivència ambiental, la seva temperatura

⁴⁵ INSTITUTO NACIONAL DE SEGURIDAD Y SALUD EN EL TRABAJO. *Alternaria spp* [En línia]. <<https://www.insst.es/agentes-biologicos-basebio/hongos/alternaria-spp>> [Consulta: 16 abril 2023].

⁴⁶ *Ibíd.*

⁴⁷ ZUCCONI, L. [et al.] *op. cit.*

⁴⁸ Vegeu apartat "Proliferació de colònies fúngiques" a la pàgina 30-34, en comparació als annexos fotogràfics de: VÁCAR, C. [et al.] "Diversity and Metabolic Activity of Fungi Causing Biodeterioration of Canvas Paintings". *Journal of Fungi*. Vol. 8 (2022), núm. 8, p. 589.

⁴⁹ Un fòmit és qualsevol objecte inanimat o substància susceptible de dur i estar contaminat per organismes infecciosos i, per tant, transferir-los d'un individu original a un altre. Així, pot ser qualsevol cosa: draps, roba, guants, caixes, etc. Informació extreta de: REAL ACADEMIA NACIONAL DE MEDICINA DE ESPAÑA. *Fòmite* [En línia]. <<http://dtme.ranm.es/terminos/fomite.html?id=233>> [Consulta: 15 abril 2023].

⁵⁰ UNIVERSITY OF MINNESOTA. *Fungal Glossary* [En línia]. <<https://static1.squarespace.com/static/58ed20e22994cac6dfee01f8/t/5cf83726314ec60001e30673/1559770919642/Indoor+Fungi+Resources++DEHS%2C+UMN.pdf>> [Consulta: 15 abril 2023].

òptima de creixement és de 18°C a 28°C i normalment requereixen humitat relativa alta del 80% al 90%,⁵¹ tot i que es considera que poden aguantar una gran varietat de condicions ambientals gràcies als seus baixos requisits nutricionals.⁵²

En el mateix estudi recopilatori anteriorment esmentat, el *Cladosporium* (en diferents espècies) també va ser un dels més habitualment trobats, concretament en 58 dels 103 informes (56,3%).⁵³

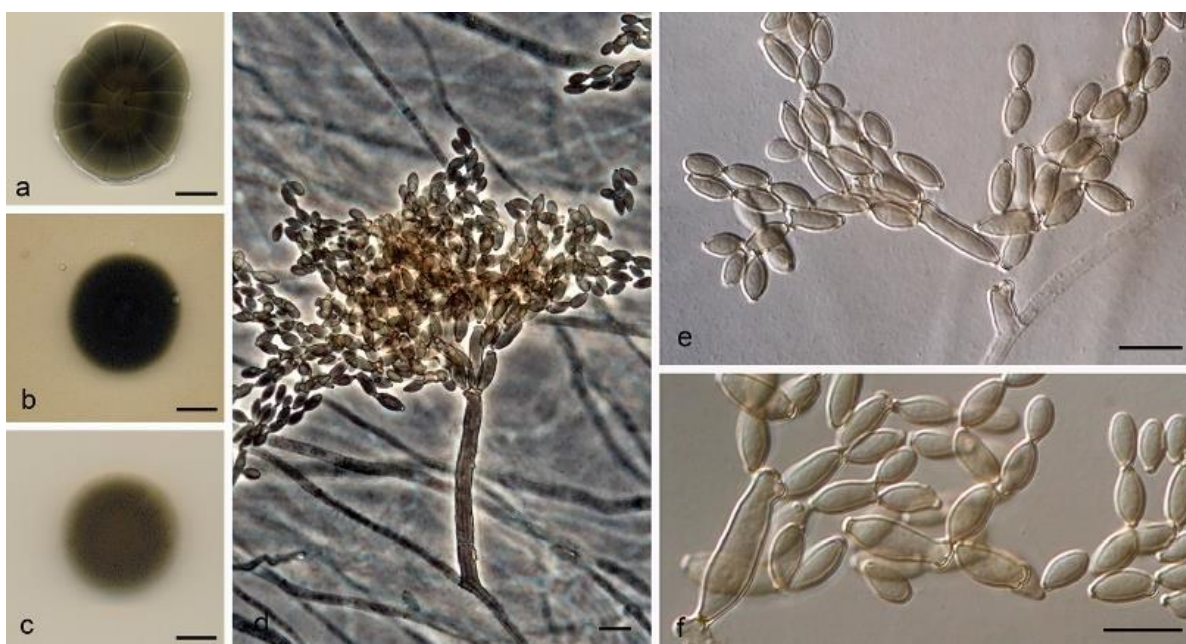


Fig. 5 Imatges macro i microscòpiques de l'espècie *Cladosporium caprifimosum* (forma part del complex d'espècies del *C. Cladosporioides*), on s'observa el fong en microcultiu PDA, OA i SNA; els conidiòfors (d), ramoconidis (e) i conidis (f), (ITURRIETA-GONZÁLEZ, I; GARCÍA, D.; GENÉ, J. "Novel species of *Cladosporium* from environmental sources in Spain". *MycKeys*. Vol. 77, p. 12.).

2.2. Conservants / Fungicides

Per la naturalesa orgànica i higroscòpica de les coles animals i la seva propensió a desenvolupar microorganismes, històricament s'han afegit additius com a conservants.⁵⁴

Antigament s'emprava el vinagre,⁵⁵ que és un líquid produït per la fermentació de l'alcohol, i que es pot fabricar a partir de sidra de poma, vi, o alcohols destil·lats com l'etanol o el

⁵¹ INSTITUTO NACIONAL DE SEGURIDAD Y SALUD EN EL TRABAJO. *Cladosporium spp.* [En línia]. <<https://www.insst.es/agentes-biologicos-basebio/hongos/cladosporium-spp>> [Consulta: 16 abril 2023].

⁵² ZUCCONI, L. [et al.] *op. cit.*

⁵³ *Ibid.*

⁵⁴ Més actualment s'ha proposat l'addició de fungicides en vernissos de protecció / capes d'intervenció. Podeu trobar més informació al següent article: KOESTLER, R. [et al.] *op. cit.*, p. 265.

⁵⁵ FUSTER LÓPEZ, L.; CASTELL AGUSTÍ, M.; GUEROLA BLAY, V. *op. cit.*, p. 33.

butanol, els quals acidifiquen el pH del material i prevenen el creixement de microorganismes.⁵⁶ També es troba descrit com a preservant històric l'alum de roca.⁵⁷

Més tard, però, es va preferir l'ús d'altres productes químics. Un dels més emprats és el fenol (o àcid fènic/carbònic, molt tòxic tant pel manipulador com pel medi ambient),⁵⁸ el qual, segons la bibliografia consultada, era comú emprar 1 g de fenol per cada 50 g de cola.⁵⁹

La M. Pilar Escudero també esmenta que aquestes coles es poden preservar de la putrefacció amb l'addició d'àcid fènic o formol, però que no són aconsellables perquè a banda d'atacar alguns pigments, també fan augmentar la higroscopicitat de la cola.

Un altre mètode és l'addició d'alcohol etílic un cop la cola està freda i quallada, el qual s'evapora en el moment d'emprar-se. Altres materials emprats per inhibir l'afectació biològica en el camp del patrimoni artístic inclouen substàncies com:

- **Clorur de benzalconi:** $C_9H_{13}ClNR$ és una sal d'amoni quaternari amb pes molecular variable segons la longitud dels seus grups alquílics. Es presenta com un semisòlid groguenc, soluble en aigua, etanol i acetona. La seva activitat microbicida s'explica pel seu caràcter catiònic, el qual interfereix amb les membranes biològiques determinant canvis d'estructura i permeabilitat. Segons la font consultada, la seva òptima acció com a biocida s'ha determinat en una concentració del 5%. Per altra banda, és combustible, corrosiu i nociu per inhalació.⁶⁰
- **Permetrina:** $C_{21}H_{20}Cl_2O_3$ és un derivat sintètic de la piretrina, i s'empra principalment com a insecticida. Així i tot, també té propietats fungicides contra alguns fongs, interferint en el creixement i desenvolupament i evitant la seva reproducció i propagació. Tanmateix, resulta tòxica pels organismes aquàtics i alguns mamífers.⁶¹
- **Metilparabè:** $CH_3(C_6H_4(OH)COO)$ és un parabè (èster d'àcid *p*-hidroxibenzoic), essent el metil èster de l'àcid *p*-hidroxibenzoic. Per les seves propietats bactericides i fungicides, sol emprar-se com additiu conservant. Se sol comercialitzar com una pols cristal·lina de color blanc, i es considera eficaç contra floridures. Pot causar irritació i danys genètics, i en general s'utilitza en concentracions menors de 0,1%.⁶²

⁵⁶ BLEND OF BITES. *Is Vinegar a Preservative: Preserving Food With Vinegar* [En línia]. <<https://blendofbites.com/is-vinegar-a-preservative/>> [Consulta: 1 març 2023].

⁵⁷ CTS. *Alumbre de roca (alumbre de potasio)* [En línia]. <<https://shop-espana.ctseurope.com/341-alumbre-de-roca-alumbre-de-potasio>> [Consulta: 27 febrer 2023].

⁵⁸ NATURAL PIGMENTS. *Phenol (Carbolic Acid)* [En línia]. <<https://www.naturalpigments.com/phenol-carbolic-acid.html#learn-about-phenol>> [Consulta: 2 març 2023].

⁵⁹ ESCUDERO LEGORBURU, M. *op. cit.*, p. 112.

⁶⁰ GRUPO ESPAÑOL IIC. *Cloruro de benzalconio* [En línia]. <<https://www.ge-iic.com/fichas-tecnicas/biocidas-herbicidas-etc/cloruro-de-benzalconio/>> [Consulta: 15 abril 2023].

⁶¹ AGENCIA ESPAÑOLA DE MEDICAMENTOS Y PRODUCTOS SANITARIOS. *Permetrina* [En línia]. <<https://www.aemps.gob.es/informa/notasinformativas/medicamentosveterinarios-1/seguridad-2/2004/ni-permetrina/>> [Consulta: 19 abril 2023].

⁶² ROSSMOORE, H. *Handbook of biocide and preservative use*. Berlin: Spring, 1995, p. 338.

- **Clorocresol:** C_7H_7ClO és un fenol amb propietats antimicrobianes (bactericida i fungicida), de manera que pot inhibir el creixement de bacteris i fongs. S'ha demostrat que pot arribar a causar irritació de la pell i reaccions al·lèrgiques.⁶³

Una altra substància emprada des de fa uns quants anys és el **Nipagin M**, un biocida comercial compost per metilparabè de sodi emprat com a conservant, però que resulta irritant i perillós per a la salut del conservador-restaurador que en fa ús.⁶⁴

Les característiques que es busquen per escollir fungicides són l'efectivitat per inhibir o aturar el desenvolupament fúngic, que no causin una variació cromàtica o una oxidació del film pictòric, que siguin fàcils d'emprar i que presentin un risc mínim pels restauradors.

En els últims anys, però, s'ha anat demostrant la toxicitat d'aquests productes químics, no només pel medi ambient, sinó també per la salut dels professionals de la conservació-restauració. La major part d'aquesta toxicitat és causada per la irritació que poden produir i una exposició continuada pot provocar efectes greus. Aquests compostos químics són generalment tòxics i no degradables, de manera que romanen al medi ambient causant una contaminació incontrolable.

Alhora, com a tendència global, i també aplicada en el camp dels materials per la cura del patrimoni, a poc a poc s'han anat estudiant i provant productes més sostenibles i naturals que aportin la mateixa eficàcia que els antics, per tal de poder substituir-los.

Així i tot, quan es pot fer ús d'un biocida, cal tenir en compte que la seva efectivitat es pot veure reduïda per un ambient carregat de microorganismes si aquest entorn no es tracta o es té en compte. A banda, la longevitat dels biocides és difícil de predir, i per aquest motiu és important continuar investigant en aquest àmbit.⁶⁵

2.2.1 Els olis essencials: naturalesa i estudis d'eficàcia

Uns productes que s'han començat a provar en les últimes dècades com a fungicides són els olis essencials. Segons les definicions extretes del *National Institute of Environmental Health Sciences* (NIH)⁶⁶ i del *Institute of Food Technologists*,⁶⁷ els olis essencials són concentrats líquids aromàtics de barreges complexes de compostos volàtils (inclús a temperatura ambient)⁶⁸ que s'extrauen de diferents òrgans de plantes (fulles, flors, brots, llavors, escorces...) i retenen l'olor natural i el sabor de la seva font d'origen.⁶⁹ A més a més, cada oli

⁶³ NATURAL POLAND. *Clorocresol* [En línia]. <<https://naturalpoland.pl/es/productos/productos-para-la-industria-cosmetica/materias-primas-para-cosmeticos/clorocresol/>> [Consulta: 19 abril 2023].

⁶⁴ ESSENTIAL INGREDIENTS. *Nipagin M* [En línia]. <<https://www.essentialingredients.com/msds/Nipagin%20M.pdf>> [Consulta: 18 abril 2023].

⁶⁵ KOESTLER, R. [et al.] *op. cit.*, p. 265.

⁶⁶ NATIONAL INSTITUTE OF ENVIRONMENTAL HEALTH SCIENCES. *Essential Oils* [En línia]. <<https://www.niehs.nih.gov/health/topics/agents/essential-oils/index.cfm>> [Consulta: 26 febrer 2023].

⁶⁷ TONGNUANCHAN, P.; BENJAKUL, S. "Essential Oils: Extraction, Bioactivities, and Their Uses for Food Preservation". *Journal of Food Science*. Vol. 79 (2014), núm. 7, p. 231-249. Disponible en línia a: <<https://ift.onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1111/1750-3841.12492>> [Consulta: 25 febrer 2023].

⁶⁸ FONTANAY, S.; MOUGENOT, M.; DUVAL, R. "Évaluation des activités antibactériennes des huiles essentielles et/ou de leurs composants majoritaires". *Hegel*. Vol. 5 (2015), núm. 2, p. 113.

⁶⁹ Podria sorgir el dubte de si substàncies com l'essència de trementina es podrien considerar un oli essencial, però en obtenir-se de la destil·lació de la resina i no de les parts constitutives de la planta, tot i també estar composta de monoterpens i altres components volàtils, no es considera un oli essencial.

essencial té una composició única de químics, que pot variar dins la mateixa espècie de planta, o fins i tot de planta a planta. En general, però, els constituents que trobem en els olis essencials són terpens (monoterpens i sesquiterpens), compostos aromàtics (aldehid, alcohol, fenol, derivats del metoxi, etc.) i terpenoides (isoprenoides).⁷⁰

Un cop vista la definició i la composició bàsica dels olis essencials, podem veure que químicament no es tracta d'olis en si, ja que no contenen àcids grassos, tot i que són hidrofòbics com els olis. Tanmateix, es diu que reben el nom d'olis essencials per tenir una textura similar als olis convencionals (líquids, oliosos i viscosos).⁷¹

Els olis essencials actuen mitjançant diferents mecanismes com ara la regulació del metabolisme, l'activació o bloqueig de reaccions enzimàtiques, efectes sobre la síntesi enzimàtica o l'alteració de les estructures de la membrana molecular. En resum, poden arribar a inhibir el creixement dels fongs i els bacteris.

Aquest material ja era conegut des de l'Antiguitat⁷² on ja es coneixien les seves propietats repel·lents antimicrobianes, però a partir del segle XVIII i el desenvolupament de la química moderna i els antibiòtics, l'ús d'aquests olis, pel que fa als països occidentals, va disminuir fins a caure en desús durant el segle XX.⁷³ Així i tot, últimament han guanyat interès en ser productes naturals que han estat estudiats i associats a una possible activitat antimicrobiana davant una varietat amplia de microorganismes, cada cop més resistents als desinfectants actuals.⁷⁴ Al contrari del risc existent en l'ús de conservants sintètics, els olis essencials es troben amb facilitat al mercat, rarament tenen efectes secundaris, són naturals i biodegradables, i el seu ús pot contribuir a la salut humana i mediambiental.⁷⁵

Aquest efecte antimicrobià depèn majoritàriament de la qualitat i quantitat dels components de les substàncies, les quals es veuen afectades per, com s'ha dit abans, diferents factors com les condicions ambientals de l'estació de creixement de la planta, el tipus i espècie de planta, així com el mètode d'extracció.⁷⁶

En general, en els últims vint anys s'han estat fent diversos i nombrosos estudis en relació amb els olis essencials i les seves propietats antimicrobianes, antioxidants i biocides, especialment aplicades a la conservació d'aliments, donada la gran varietat i diversitat de factors que influeixen en els seus efectes, el creixent interès que hi ha en ells, i el fet que es

⁷⁰ FONTANAY, S.; MOUGENOT, M.; DUVAL, R. *op. cit.*, p. 113.

⁷¹ MCVEAN, A. *Are All Oils Essential? Are Essential Oils Even Oils?* [En línia]. <<https://www.mcgill.ca/oss/article/health-you-asked/are-all-oils-essential-are-essential-oils-even-oils>> [Consulta: 14 abril 2023].

⁷² BAUER PETROVSKA, B. "Historical review of medicinal plants' usage". *Pharmacognosy Reviews*. Vol. 6 (2012), núm. 11, p. 1-5. Disponible en línia a: <<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC3358962/>> [Consulta: 27 febrer 2023].

Per altra banda, resulta imprescindible esmentar el llibre base de referència per la majoria d'estudis relacionats: FONT QUER, P. *Plantas medicinales: El Dioscórides renovado*. Barcelona: Península, 1999.

⁷³ BAUER PETROVSKA, B. *op. cit.*, p. 110.

⁷⁴ *Ibíd.*

⁷⁵ *Ibíd.*

⁷⁶ REYES-JURADO, F. [et al.] "Essential Oils: Antimicrobial Activities, Extraction Methods, and Their Modeling". *Food Engineering Reviews*. Vol. 7 (2015), p. 275-297. Disponible en línia a: <<https://link.springer.com/article/10.1007/s12393-014-9099-2>> [Consulta: 26 febrer 2023].

tracta d'un material relativament nou. Tot i això, en els estudis actuals s'apunta a la necessitat de continuar investigant en profunditat les diferents possibilitats que poden oferir.

En el camp del patrimoni cultural no són molts els estudis realitzats, però destaquen especialment els relacionats amb l'àmbit dels arxius documentals.⁷⁷

També, però, hi ha algun estudi sobre fusta⁷⁸ en el qual es van exposar obres lígnies afectades per atac fúngic als compostos volàtils d'olis essencials en una cambra aïllada durant 15-20 dies, i es va observar una inhibició completa de les colònies fúngiques de la mostra. Vuit mesos després del tractament, no es va veure cap recolonització fúngica.

2.2.2 Olis essencials emprats en l'estudi

A continuació s'exposa una breu explicació dels olis essencials escollits per la realització d'aquest estudi.

Melaleuca alternifolia “oli de te”

S'extreu principalment de les fulles, però també branques de l'anomenat arbre del te, mitjançant destil·lació, i és cultivada especialment a Austràlia. És un arbre originari del nord-est de Nova Gal·les del Sud (Austràlia) i Tasmània.

Conté terpin-1-en-4-ol i hidrocarburs (terpinens). Es considera que té propietats antibacterianes, antivíriques i antifúngiques (per la presència de terpineol).⁷⁹



Fig. 6 Fulles de l'arbre del te (Fotografia: <www.plantasyhongos.es>) [Consulta: 16 abril 2023].

Artemisia absinthium “oli d'absenta”

S'extreu de les fulles i flors (Fig. 7) del donzell o *ajenjo* (nom comú), un subarbust perenne natiu d'Europa, Àsia i nord d'Àfrica. També es troba distribuït a les zones temperades i fredes d'Europa, com també a Nord-amèrica. Dins la composició química trobem, entre d'altres,

⁷⁷ Vegeu, entre d'altres: MORALES, R. [et al.] “Extractos naturales para la desinfección y desinsectación de bienes culturales. Las plantas medicinales y el patrimonio histórico”. A: MINISTERIO DE EDUCACIÓN, CULTURA Y DEPORTE. *La Ciencia y el Arte IV*. Madrid: Subdirección General de Documentación y Publicaciones, 2013, p. 148-162.; SORIA IÑIGUEZ, L. “La presència de microorganismes en el patrimoni fotogràfic: tractament de la col·lecció Jordi Maseras al Museu Marítim de Barcelona”. UNICUM. Vol. 19 (2020), p. 89-104.; TOMIĆ, A. [et al.] “Screening of Antifungal Activity of Essential Oils in Controlling Biocontamination of Historical Papers in Archives”. *Antibiotics*. Vol. 12 (2023), núm. 1, p. 103.; BOSCO, F. [et al.] “Application of Essential Oils to Control the Biodeteriogenic Microorganisms in Archives and Libraries”. *Heritage*. Vol. 5 (2022), p. 2181–2195.; RAKOTORIRAINY, M.; LAVÉDRINE, B. “Screening for antifungal activity of essential oils and related compounds to control the biocontamination in libraries and archives storage areas”. *International Biodeterioration & Biodegradation*. Vol. 55 (2005), núm. 2, p. 141-147.

⁷⁸ PALLA, F. [et al.] “Essential Oils as Natural Biocides in Conservation of Cultural Heritage”. *Molecules*. Vol. 25 (2020), núm. 3, p. 730. Disponible en línia a: <<https://www.mdpi.com/1420-3049/25/3/730>> [Consulta: 23 desembre 2022].

⁷⁹ PLANTAS Y HONGOS. *Melaleuca alternifolia* [En línia]. <https://plantasyhongos.es/herbarium/htm/Melaleuca_alternifolia.htm> [Consulta: 18 abril 2023].

àcids fenòlics, monoterpens (limonè, sabinè...), sesquiterpens, monoterpèns i èsters terpenics. Se li atribueixen moltes accions diverses, entre d'elles antibacterià i antifúngic.

Es considera com una de les espècies sovint més emprades com insecticides/plaguicides des de fonts etnològiques, generalistes i històriques.⁸⁰ També actualment es considera una de les espècies insecticides més interessants i s'assenyala que, segons els assajos que s'estan duent a terme actualment, el seu ús pot resultar prometedor com a espècie inhibidora de microorganismes.⁸¹



Fig. 7 Fulles i flors del donzell (Fotografia: <www.plantasyhongos.es>) [Consulta: 17 abril 2023]

Resulta rellevant esmentar el seu ús com a model per a l'eliminació de fongs ambientals en un projecte dut a terme entre l'IPCE i el CSIC, en el qual en una cambra d'anòxia van emprar una dissolució hidroalcohòlica d'aquest extracte d'oli en una concentració de 0,1% en etanol que es va aplicar mitjançant gas de nitrogen barbotejat en la dissolució anterior, i que va resultar eficaç per a l'eliminació de la contaminació microbiana en suports de paper infectats per fongs.⁸²

***Azadirachta indica* “oli de nim”**

És un arbre freqüent de l'Índia, però que també està aclimatat a l'Àfrica tropical. L'oli essencial s'obté del premsatge en fred de les llavors i el fruit de l'arbre del Nim. Té un color marró verdós i una olor intensa i acre. Es coneix per ser un potent antifúngic, antipirètic, antibacterià i antiinflamatori.



Fig. 8 Arbre de nim (Fotografia: <www.plantasyhongos.es>) [Consulta: 17 abril 2023].

Quant a la composició, conté molts constituents terpenics i sobretot tetranortriterpenoides (esteroides). La presència del triterpenoide nimbina li atorga propietats fungicides.⁸³

⁸⁰ MORALES, R. [et al.]. “Extractos naturales para la desinfección y desinsectación de bienes culturales. Las plantas medicinales y el patrimonio histórico”. A: MINISTERIO DE EDUCACIÓN, CULTURA Y DEPORTE. La Ciencia y el Arte IV. Madrid: Subdirección General de Documentación y Publicaciones, 2013, p. 156.

⁸¹ *Ibid.*, p. 161.

⁸² VALENTÍN, N. “La biología y los bienes culturales. Una amenaza y una herramienta universal para conservar y restaurar. Su evolución en entornos geográficos diversos”. A: MINISTERIO DE EDUCACIÓN, CULTURA Y DEPORTE. La Ciencia y el Arte VII. Madrid: Subdirección General de Atención al Ciudadano, Documentación y Publicaciones, 2020, p. 21-22.

⁸³ MORALES, R. [et al.] *op. cit.*, p. 156.

Igual que amb l'oli d'absenta, actualment es considera una de les espècies més interessants, i també és una de les sovint més emprades com insecticides, però només, fins ara, des de la literatura generalista.⁸⁴

Eugenia caryophyllus “oli de clau”

S'extreu d'un arbre cultivat a un arxipèlag d'Indonèsia, les illes Moluques. El clavell o arbre de clau és un arbre perenne que desprèn un profund aroma, les flors del qual produeixen un fruit vermell petit i allargat (Fig. 9). L'oli extret d'aquesta planta té un color groguenc-marronós. Principalment, s'extreu de les fulles de l'arbre.⁸⁵

Els principals constituents d'aquest oli són l'eugenol, l'acetat d'eugenol, el cariofilè i el metil eugenol. Pel seu contingut en eugenol (70-90%), es considera bactericida, antisèptic i antifúngic.



Fig. 9 Arbre de clau (Fotografia: <<https://www.ferquima.com.br>> [Consulta: 19 abril 2023].

Nom científic	Nom comú	Origen	Composició	Estructura química
<i>Melaleuca alternifolia</i>	Arbre del te	Destil·lació de fulles i branques de l'arbre	Terpens , alcohols, èsters, cetones, etc.	
<i>Artemisia absinthium</i>	Donzell, ajenjo	Destil·lació de fulles i flors de la planta	Monoterpens , lactones sesquiterpèniques, etc.	
<i>Azadirachta indica</i>	Nim	Premsat de les llavors de la planta	Triterpenoides , limonoides, flavonoides, àcids grassos, etc.	
<i>Eugenia caryophyllus</i>	Clau	Destil·lació dels brots florals de la planta	Eugenol , acetat d'eugenil, beta-cariofilè, etc.	

Fig. 10 Identificació i característiques dels olis essencials emprats en el present estudi (Taula: Laura Romani)

⁸⁴ *Ibid.*

⁸⁵ Tanmateix, s'ha vist reportat que, en alguns casos, s'ha adulterat l'oli mitjançant l'addició de talls de l'arbre com a extensor, donat el seu alt cost. Informació extreta de: PINO ALEA, J. A. *Aceites esenciales: química, bioquímica, producción y usos*. La Habana: Editorial Universitaria, 2015, p. 205.

3. ESTUDI PRÀCTIC

Durant els últims anys, especialment gràcies als estudis de la Laura Fuster, s'han anat investigant les propietats dels estucs en major profunditat, donant lloc a exàmens més específics per tal d'aprofundir en el seu coneixement. Així i tot, l'ús dels olis essencials com a material fungicida constitutiu dels estucs no s'ha plantejat ni estudiat abans.

Per aquest motiu, es va voler dur a terme un estudi múltiple que abastés l'avaluació de les diferents propietats físiques, químiques i com a conservant d'un seguit d'estucs manufacturats amb olis essencials en la seva formulació.

A continuació s'explica, pas per pas, els diferents procediments que s'han dut a terme, juntament amb els materials emprats, els resultats i les observacions realitzades.

3.1. Elaboració dels estucs

Els estucs plantejats es van voler elaborar a partir de càrregues inertes (sulfat càlcic i carbonat càlcic) aglutinades amb cola de conill (ja que actualment és la barreja que millors resultats ha demostrat a llarg termini en la conservació-restauració de pintures sobre tela)⁸⁶ amb l'afegit de diferents olis essencials com a conservants (vegeu apartat "2.2.2. Olis essencials emprats en l'estudi").

La primera fase de l'estudi pràctic es va basar en la preparació i elaboració d'aquests estucs que posteriorment es van analitzar i sotmetre a diferents proves i exàmens. Per les diferents necessitats d'aquestes proves, va ser necessari aplicar els estucs en dos suports diferents:

1. Damunt d'un bastidor amb tela per fer les proves físiques i mecàniques (aplicació de temperatura, humitat, llum; proves de resistència mecànica i anàlisi del color)
2. Dins un motlle de silicona per tal d'inserir les mostres d'estuc en plaques de microcultiu i inocular-hi fongs, valorant posteriorment el comportament dels fongs davant els diferents tipus d'estuc.

Preparació dels suports

Per al bastidor, es va tensar una tela de lli en un bastidor 6F. Un cop llest, es va passar una mà d'aigua-cola per tancar la trama de la tela, evitant filtracions i reproduint la tècnica habitual d'encolar la tela abans d'aplicar la capa de preparació (en el nostre cas, la capa d'estuc). Per fer-ho, es va fer ús de cola de conill dissolta en aigua en proporció 1:10. Un cop encolat, es van col·locar les falques pel revers.

A continuació, mitjançant cinta de carrosser es va dividir la superfície en 28 rectangles, marcant amb bolígraf la composició de cadascun dels estucs, els quals es van numerar de l'1 al 28, com es mostra a l'esquema de la pàgina següent (Fig. 11).

- Les provetes 1 a 24 són el resultat de la combinació dels estucs de cola de conill amb la càrrega de sulfat càlcic o carbonat càlcic i fungicides (4 olis essencials i Nipagin M) esmentats a diferents percentatges.

⁸⁶ Vegeu: FUSTER LÓPEZ, L. [et al.] *op. cit.*

- Les provetes 25 i 26 corresponen a proves fetes amb carbonat càlcic i sulfat càlcic amb un aglutinant sintètic (Klucel® G), respectivament. Es va escollir en ser un dels que s'utilitzen en algunes ocasions per elaborar estucs en pintura sobre tela.
- Les provetes 27 i 28 corresponen a estucs preparats industrialment (Aguaplast®), també emprats en ocasions en pintura sobre tela.

		0,5 %		1 %		0,5 %		1 %
-	1	Carbonat de Calci CaCO ₃ + Cola de conill 1:7	2	Carbonat de Calci CaCO ₃ + Cola de conill 1:7	3	Sulfat de Calci CaSO ₄ + Cola de conill 1:7	4	Sulfat de Calci CaSO ₄ + Cola de conill 1:7
Melaleuca alternifolia	5	Carbonat de Calci CaCO ₃ + Cola de conill 1:7	6	Carbonat de Calci CaCO ₃ + Cola de conill 1:7	7	Sulfat de Calci CaSO ₄ + Cola de conill 1:7	8	Sulfat de Calci CaSO ₄ + Cola de conill 1:7
Artemisa abstemum	9	Carbonat de Calci CaCO ₃ + Cola de conill 1:7	10	Carbonat de Calci CaCO ₃ + Cola de conill 1:7	11	Sulfat de Calci CaSO ₄ + Cola de conill 1:7	12	Sulfat de Calci CaSO ₄ + Cola de conill 1:7
Azadirachta indica	13	Carbonat de Calci CaCO ₃ + Cola de conill 1:7	14	Carbonat de Calci CaCO ₃ + Cola de conill 1:7	15	Sulfat de Calci CaSO ₄ + Cola de conill 1:7	16	Sulfat de Calci CaSO ₄ + Cola de conill 1:7
Eugenia caryophyllus	17	Carbonat de Calci CaCO ₃ + Cola de conill 1:7	18	Carbonat de Calci CaCO ₃ + Cola de conill 1:7	19	Sulfat de Calci CaSO ₄ + Cola de conill 1:7	20	Sulfat de Calci CaSO ₄ + Cola de conill 1:7
Nipagin	21	Carbonat de Calci CaCO ₃ + Cola de conill 1:7	22	Carbonat de Calci CaCO ₃ + Cola de conill 1:7	23	Sulfat de Calci CaSO ₄ + Cola de conill 1:7	24	Sulfat de Calci CaSO ₄ + Cola de conill 1:7
-	25	Carbonat de Calci CaCO ₃ + Klucel G al 5 %	26	Sulfat de Calci CaSO ₄ + Klucel G al 5 %	27	Aguaplast®	28	Aguaplast® Pluma

Estucs amb cola 1:7 sense biocida
 Estucs amb cola 1:7 amb olis essencials
 Estucs amb cola 1:7 amb Nipagin
 Estucs amb Klucel G sense biocida
 Estucs d'Aguaplast®

Fig. 11 Distribució dels estucs sobre suport de tela en bastidor, i la llegenda explicativa dels colors (Taula: Laura Romani)

Per altra banda, el motlle de silicona es va obtenir a partir d'un motlle ja preparat pensat per l'elaboració d'embotits en resina per a estratigrafies, amb 12 espais d'1 cm³. A causa de la profunditat dels espais, es va tallar el motlle amb l'ajuda d'un bisturí de manera que quedés una profunditat d'aproximadament 1 mm (Fig. 12). Finalment, es va netejar el motlle amb un hisop de cotó humectat amb acetona.

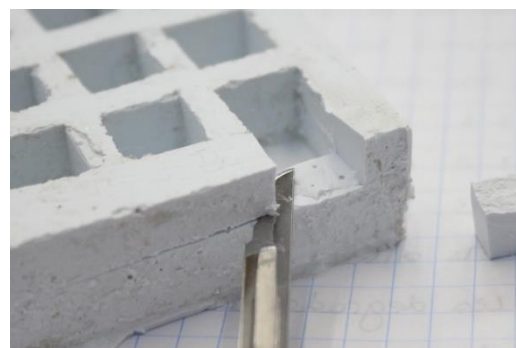


Fig. 12 Tallat del motlle de silicona (Fotografia: Laura Romani)

Càlcul del PVC

Abans d'elaborar els estucs definitius, es va fer una prova prèvia per tal de realitzar el "càlcul del PVC",⁸⁷ que es calcula tenint en compte el pes de la càrrega i de la cola. Es tracta d'una dada que cal mesurar si volem treballar amb la referència del CPVC (Concentració Crítica de Volum de Pigment), la qual, entre d'altres, determina la força del material, que en el cas dels estucs no hauria de ser superior al 70% de càrrega en relació amb l'aglutinant, ja que sinó l'estuc es considera que és massa dèbil i es trencaria amb major facilitat.

La proporció càrrega-aglutinant també determina la contracció o pèrdua de volum en el procés d'assecatge de l'estuc. Per tant, conèixer l'estabilitat volumètrica del material és un factor important a tenir en compte a l'hora d'escollir un producte concret.⁸⁸ La fórmula per calcular el PVC és la següent:

$$\text{PVC} = \left(\frac{\text{volum càrrega}}{\text{(volum cola "seca" + volum càrrega)}} \right) \times 100$$

Per obtenir un PVC estable en tots els estucs, es va realitzar una proveta prèvia que va consistir a experimentar amb diferents proporcions de càrrega i aglutinant, fins a obtenir l'espessor desitjada per l'estuc amb què es volia treballar. Un cop determinat, es van reprendre les quantitats exactes i es van pesar per separat.⁸⁹

El resultat aconseguit en els estucs del present treball va ser un PVC del 70% pels estucs amb carbonat càlcic, i de 68% pels estucs amb sulfat càlcic. Per tant, es va considerar un percentatge correcte de PVC.

Elaboració dels estucs tradicionals

En primer lloc, es va preparar una cola de conill base en proporció 1:7 en aigua, és a dir, al 14,3% amb relació al pes de la cola. En un recipient de vidre es van abocar 71,5 g de penques seques de cola de conill i s'hi van afegir 428,5 ml d'aigua, aconseguint un recipient amb 500 ml de cola de conill a proporció 1:7. Es va deixar hidratar durant 48 hores i un cop passat el temps, es va posar el recipient al bany maria a 65 °C per escalfar i dissoldre la cola.

Un cop obtinguda la cola 1:7, es va repartir en 11 envasos de 25 ml cadascun, organitzats de la següent manera (Fig. 14):

1. Cola 1:7 base
2. + Oli de te a l'1% (0,25 ml)
3. + Oli de te al 0,5% (0,125 ml)
4. + Oli d'absenta a l'1% (0,25 ml)
5. + Oli d'absenta al 0,5% (0,125 ml)
6. + Oli de nim a l'1% (0,25 ml)
7. + Oli de nim al 0,5% (0,125 ml)
8. + Oli de clau a l'1% (0,25 ml)
9. + Oli de clau al 0,5% (0,125 ml)
10. + Nipagin a l'1% (0,016 g)⁹⁰
11. + Nipagin al 0,5% (0,008 g)

⁸⁷ PVC: *Pigment Volume Concentration*

⁸⁸ FUSTER LÓPEZ, L.; CASTELL AGUSTÍ, M.; GUEROLA BLAY, V. *op. cit.*, p. 62.

⁸⁹ Vegeu Annex 7.1. Càlcul del PVC.

⁹⁰ Per facilitar el la mesura, la quantitat de Nipagin es va calcular tenint en compte la seva densitat.

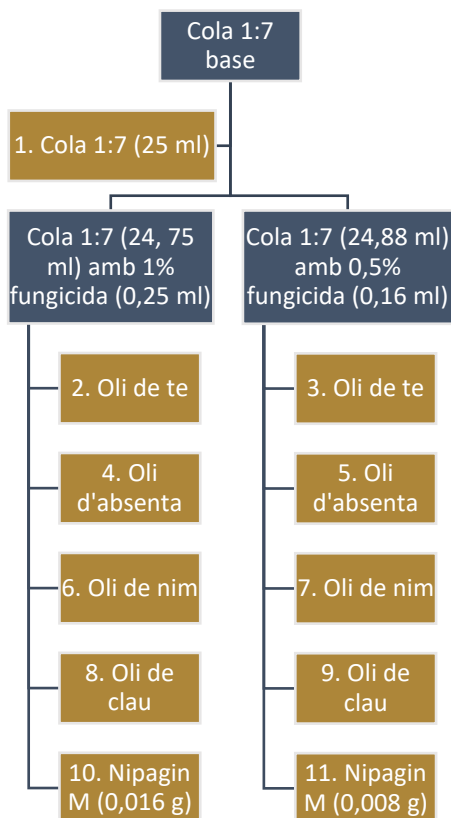


Fig. 14 Distribució dels recipients (Gràfic: Laura Romani)

El biocida es va afegir a la cola en estat líquid amb l'ajuda d'una xeringa d'1 ml de capacitat que va permetre una precisió exacta en la mesura de l'aplicació. Es va tenir cura de tancar els recipients ràpidament per tal de minimitzar la pèrdua de compostos volàtils. Un cop preparats, els diferents recipients es van emmagatzemar a la nevera mentre no s'empraven.



Fig. 13 Envasos de cola + fungicida afegit (Fotografia: Laura Romani)

Com a prova comparativa, també es va elaborar un estuc amb aglutinant sintètic, en aquest cas Klucel® G al 5% en aigua. Es va elaborar afegint 2,5 g de Klucel® G en 47,5 ml d'aigua sobre l'agitador magnètic, a poc a poc durant 40 minuts fins que es va dissoldre totalment. Un cop llest, es va deixar dins la nevera i es va emprar l'endemà.

Amb tots els aglutinants preparats, es va seguir el següent procediment per a la preparació de cadascun dels estucs:

1. Enrasat de la càrrega inerta en una cullera dosificadora de 5 ml
2. Addició de la cola amb xeringa fins a aconseguir la densitat desitjada (1,6 g de cola pels estucs amb carbonat càlcic, i 1,4 g pels estucs amb sulfat càlcic)
3. Pastat de l'estuc amb espàtula metàl·lica rígida sobre una rajola de ceràmica vidriada
4. Aplicació de l'estuc sobre el bastidor (Fig. 15) i eliminació de l'estuc sobrant
5. Aplicació de l'estuc sobre el motlle de silicona i eliminació de l'estuc sobrant
6. Neteja dels estris (rajola, espàtula, cullera dosificadora i xeringa)



Fig. 15 Aplicació de l'estuc sobre el bastidor mitjançant una espàtula metàl·lica rígida (Fotografia: Laura Romani)

NOTA: Durant l'aplicació hi va haver un error de localització dels estucs núm. 18 i 19, corresponents a l'estuc de sulfat càlcic amb cola i oli de clau al 0,5% i l'estuc carbonat càlcic amb cola i oli de clau a l'1% (Fig. 16). Donat que aquest error només afecta la visualització del les fotografies dels estucs en bastidor, s'ha decidit corregir l'error en les proves estadístiques consistents en recollir dades numèriques (mesures de color, pH, tensió superficial i resistència mecànica) per tal de facilitar la interpretació dels resultats.

		0,5 %		1 %		0,5 %		1 %	
-	1	Carbonat de Calci CaCO ₃ + Cola de conill 1:7	2	Carbonat de Calci CaCO ₃ + Cola de conill 1:7	3	Sulfat de Calci CaSO ₄ + Cola de conill 1:7	4	Sulfat de Calci CaSO ₄ + Cola de conill 1:7	
Melaleuca alternifolia	5	Carbonat de Calci CaCO ₃ + Cola de conill 1:7	6	Carbonat de Calci CaCO ₃ + Cola de conill 1:7	7	Sulfat de Calci CaSO ₄ + Cola de conill 1:7	8	Sulfat de Calci CaSO ₄ + Cola de conill 1:7	
Artemisa abstemum	9	Carbonat de Calci CaCO ₃ + Cola de conill 1:7	10	Carbonat de Calci CaCO ₃ + Cola de conill 1:7	11	Sulfat de Calci CaSO ₄ + Cola de conill 1:7	12	Sulfat de Calci CaSO ₄ + Cola de conill 1:7	
Azadirachta indica	13	Carbonat de Calci CaCO ₃ + Cola de conill 1:7	14	Carbonat de Calci CaCO ₃ + Cola de conill 1:7	15	Sulfat de Calci CaSO ₄ + Cola de conill 1:7	16	Sulfat de Calci CaSO ₄ + Cola de conill 1:7	
Eugenia caryophyllus	17	Carbonat de Calci CaCO ₃ + Cola de conill 1:7	18	Carbonat de Calci CaCO ₃ + Cola de conill 1:7	19	Sulfat de Calci CaSO ₄ + Cola de conill 1:7	20	Sulfat de Calci CaSO ₄ + Cola de conill 1:7	
Nipagin	21	Carbonat de Calci CaCO ₃ + Cola de conill 1:7	22	Carbonat de Calci CaCO ₃ + Cola de conill 1:7	23	Sulfat de Calci CaSO ₄ + Cola de conill 1:7	24	Sulfat de Calci CaSO ₄ + Cola de conill 1:7	
-	25	Carbonat de Calci CaCO ₃ + Klucel G al 5 %	26	Sulfat de Calci CaSO ₄ + Klucel G al 5 %	27	Aguaplast®	28	Aguaplast® Pluma	

Fig. 16 Localització de l'error de localització entre els estucs 18 i 19 (Esquema: Laura Romani)

Elaboració dels estucs preparats

Per tal de comparar tant les propietats físiques, químiques i mecàniques, com també el comportament davant de microorganismes, s'han escollit dues massilles comercials de la marca Beissier: Aguaplast® Standard Professional, i Aguaplast® Pluma.

Per estucar el bastidor amb les massilles, simplement s'ha agafat una quantitat de l'envàs original mitjançant espàtula metàl·lica, i s'ha aplicat directament, sense necessitat de cap preparació prèvia.

3.2. Estudi d'estucs en bastidor

Entre els mesos de febrer i març de 2023 es van dur a terme una sèrie de proves sobre els estucs aplicats al suport de tela, les quals es van realitzar en el següent ordre:

1. Exàmens fotogràfics (IR i UV)
2. Mesures de color amb espectrofotòmetre i colorímetre
3. Proves de pH amb pH-metre
4. Proves de tensió superficial
5. Estada en cambra d'humitat
6. Estada en estufa amb alta temperatura
7. Estada sota radiació UV
8. Exàmens fotogràfics (IR i UV)
9. Mesures de color amb Espectrofotòmetre i colorímetre
10. Proves de pH
11. Proves de resistència mecànica

Com es pot veure, els exàmens fotogràfics, les mesures de color i les proves de pH es van fer per duplicat (a l'inici i al final). Per aquesta raó, es començarà explicant l'estada en cambra d'humitat, en estufa amb alta temperatura i sota radiació UV.

3.2.1 Cambra d'humitat elevada

Passats dotze dies des de l'elaboració i aplicació dels estucs sobre el bastidor, aquest es va introduir en una cambra hermèticament tancada, prèviament havent ruixat aigua sobre l'anvers i el revers amb un polvoritzador japonès. Es va col·locar també un recipient amb aigua, juntament amb un termohigròmetre analògic i un *datalogger* digital Extech RHT10 a dins.

En un inici es va aplicar una temperatura d'uns 30 °C dins la cambra, però això va limitar l'augment de la humitat relativa, que es quedava encallada al voltant del 25%. Com no interessava tenir baixos nivells d'humitat, al quart dia es va apagar la font de calor, deixant només els recipients amb aigua. Amb aquesta modificació, la humitat relativa va augmentar fins als nivells desitjats i es va estabilitzar.

Així, el bastidor amb estucs va estar un total de nou dies en humitat, amb unes condicions mitjanes de 16 °C i 84% d'humitat relativa (Fig. 17). Un cop enretirat, es va observar que la tela s'havia quedat lleugerament més tensada, i els estucs s'havien humitejat lleugerament però en superfície, especialment els estucs a base de sulfat càlcic.

Per altra banda, les cintes adhesives emprades per distribuir les provetes es van estovar, van patir moviments i en treure el bastidor del suport la cinta presentava moltes ondulacions.

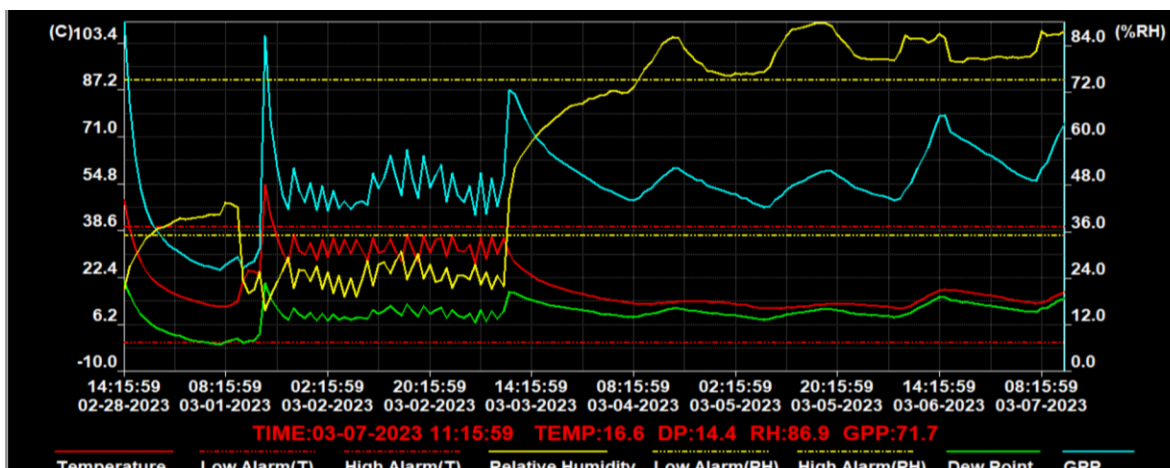


Fig. 17 Registre de les condicions termohigròmètriques durant els primers nou dies (Gràfic: Datalogger Extech RHT10)

3.2.2 Estufa amb temperatura elevada

En extreure el bastidor de la cambra d'humitat, seguidament es va tornar a introduir a la mateixa cambra, aquest cop sense fonts d'humitat, sinó solament augmentant la temperatura a 50 °C. Durant el primer dia, però, en augmentar la temperatura es van assolir els 100 °C, fet que es va considerar excessiu, i es va baixar manualment fins als 40 °C durant quatre dies més. En total, el bastidor va estar una temperatura mitjana de 52 °C durant cinc dies.



Fig. 18 Anvers i revers del bastidor en sortir de l'estufa amb temperatura elevada (Fotografies: Laura Romani)

En treure el bastidor de l'estufa es va observar un important destensat de la tela juntament amb nombroses ondulacions, tant del suport com de la cinta de carrosser (Fig. 18). Tanmateix, no es van veure clivellats ni trencaments dels estucs. Va resultar necessari clavar de nou les falques i picar-les fins a tensar el bastidor.

3.2.3 Radiació UV

El bastidor es va deixar durant deu dies sota exposició directa (Fig. 19) de radiació ultraviolada⁹¹ mitjançant una làmpada UV model TL-D BLB 36 W de la marca Philips®, en una sala a les fosques. Un cop extreta, no es van observar resultats a simple vista, tot i que posteriorment es van comprovar els canvis mitjançant les mesures de color (vegeu apartat 3.2.5 Mesures de color).

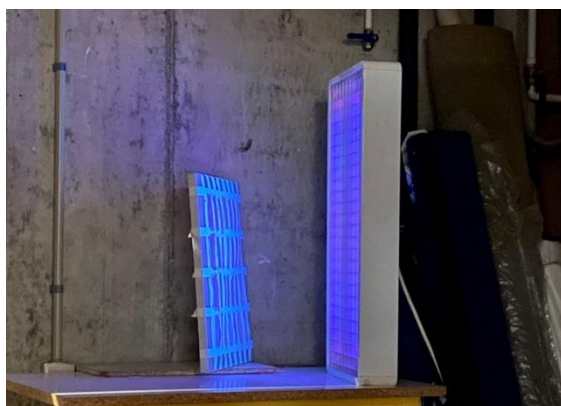


Fig. 19 Posicionament del bastidor davant la radiació ultraviolada (Fotografia: Laura Romani)

⁹¹ La llum UV es considera un agent esterilitzant en el cas dels fongs, i per tant, en cas de deixar el bastidor a la intempèrie podria retardar una possible proliferació fúngica. Informació extreta de: VALENTÍN, N. *op. cit.*, p. 26.

3.2.4 Exàmens fotogràfics previs

Per tal de comprovar si els efectes de la humitat, la temperatura i la llum UV afecten les propietats fisicoquímiques, es van realitzar unes fotografies abans i després a les provetes mitjançant diferents tècniques i mètodes. Totes elles es van fer mitjançant filtres incorporats a una càmera digital Canon EOS 600D modificada, a la qual se li va extreure el filtre IR-UV de l'interior del cos, de manera que el CCD⁹² de la càmera es va convertir en un CCD d'espectre sencer, de manera que era capaç d'agafar tota la franja lumínica des d'UV fins a IR. Les fotografies es van fer un cop aplicats els estucs, i posteriorment es van repetir després de posar el bastidor sota llum ultraviolada.

Reflectografia Infraroja (RIR)

Els filtres ens permeten fer fotos d'espectre complet, no només el rang de 400 a 700 nm que la llum visible ens deixa veure amb la càmera per defecte, sinó que podem captar dels 300 als 1000 nm. Una longitud d'ona més llarga ens permet penetrar més elements i, per tant, captar més observacions.

En aquest cas es van realitzar dues fotografies: una tallada a 720 nm, i l'altra tallada a 950 nm. Per col·locar i preparar la càmera, primer es va col·locar el bastidor amb les provetes en un suport vertical, amb dos focus de llum incandescents. A continuació es va acoblar el filtre UV a l'objectiu de la càmera, i es va enfocar l'objectiu de manera que es tallés al màxim el rang, enquadrant en l'àrea exacta del bastidor. Finalment, es va acoblar el filtre IR de 720 de 58 mm de la marca Fotga[®], es va prendre la fotografia (Fig. 20), i després es va acoblar el filtre IR de 950 de la mateixa marca a sobre l'anterior, realitzant una segona fotografia (Fig. 21).

En prendre la fotografia, es va poder observar amb major evidència la diferència tonal entre els estucs fets amb carbonat càlcic (esquerra) i els fets amb sulfat (dreta, amb tonalitat més fosca). Entre els diferents estucs amb biocida afegit, però, no es van veure diferències.

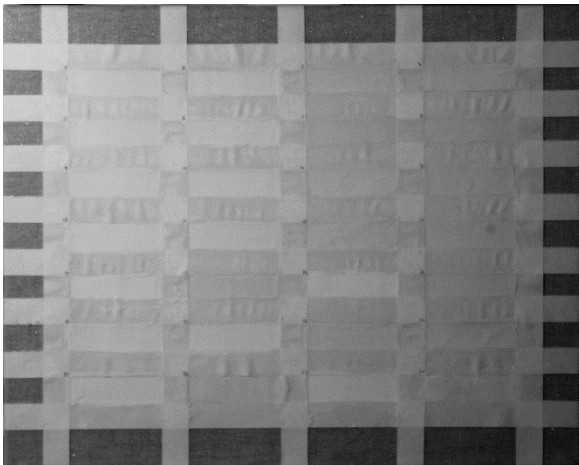


Fig. 20 RIR tallada a 720 nm (Fotografia: Laura Romani)

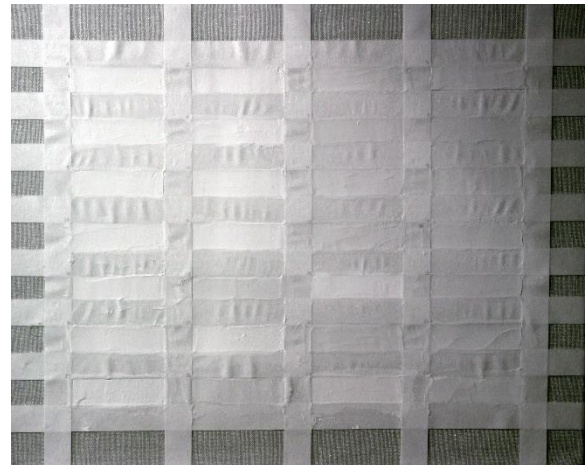


Fig. 21 RIR tallada a 950 nm (Fotografia: Laura Romani)

⁹² CCD: de l'anglès *Charge Coupled Devide*, és un dels dos tipus principals de sensors d'imatges emprats per les càmeres digitals. El sensor CCD rep la llum que passa per l'objectiu, convertint-la en electrons, els quals es converteixen en un valor digital que s'emmagatzema en un arxiu d'imatge.

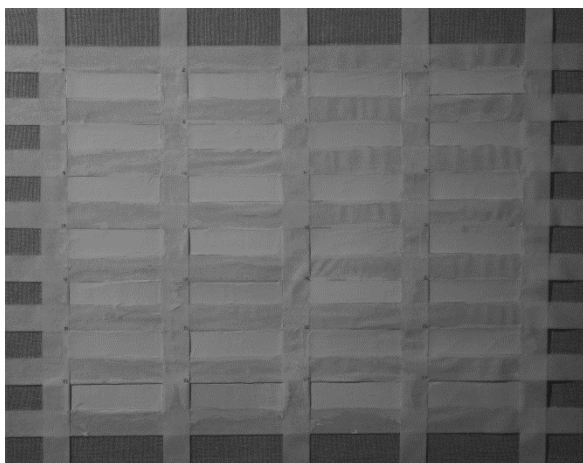


Fig. 23 RIR final a 720 nm (Fotografia: Laura Romani)

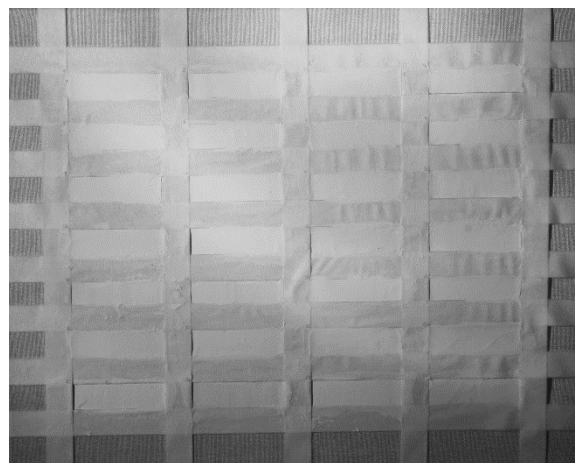


Fig. 22 RIR final a 950 nm (Fotografia: Laura Romani)

Les diferències van resultar encara més imperceptibles després de les proves d'humitat, temperatura i radiació ultraviolada. Potser l'assecatge total de les mostres d'estuc també va ser un factor d'estabilització i major opacitat matèrica.

Fluorescència UV

La fluorescència és un fenomen pel qual els materials emeten llum visible després de ser excitats per radiació de llum ultraviolada, és a dir, es pot definir com un tipus d'emissió de llum produïda quan un material absorbeix la llum UV i la torna a emetre en una longitud d'ona visible.⁹³

Aquesta tècnica ens permet veure la diferent reflexió de la llum segons els materials compostius. Per aquesta, només es va requerir un filtre UV a l'objectiu de la càmera, en aquest cas el filtre *Hoya UV IR CUT* de 58 mm, el qual talla entre els 390 nm i els 700 nm.⁹⁴ Tant per la fluorescència com per la reflectància, va ser necessari col·locar la peça i la càmera en una sala a les fosques amb làmpades UV.

Amb la fotografia resultant (Fig. 24) es van observar diferències més notables, especialment entre els biocides emprats (vegeu esquema a la pàgina 24). Així, els estucs fets amb **oli de nim** presentaven una fluorescència més elevada (Fig. 24). També destaca la fluorescència de l'estuc fet amb *Aguaplast® Pluma*. A més a més, s'aprecia una tonalitat més fosca en la fluorescència dels estucs fets amb carbonat càlcic i cola respecte als fets amb sulfat i el mateix aglutinant. Passava el contrari en el cas de l'estuc fet amb carbonat càlcic i *Klucel® G*, que tenia una claror major a l'estuc de *Klucel® G* amb sulfat càlcic.

La fotografia realitzada després de les proves (Fig. 25) no va presentar variacions notables, a banda del canvi cromàtic generalitzat a causa d'una configuració diferent del balanç de blancs. Tanmateix, es va poder apreciar una major homogeneïtat respecte al conjunt del bastidor, de manera que la fotografia després d'elaborar els estucs mostrava més diferències

⁹³ ROSSEL, L. *Fluorescència* [En línia]. <<https://www.luis-rossel.com/fluorescencia>> [Consulta: 15 abril 2023].

⁹⁴ PHOTO4B. *Hoya UV IR CUT filter 58 mm* [En línia]. <<https://vi.raptor.ebaydesc.com/ws/eBayISAPI.dll?ViewItemDescV4&item=255175434719&category=15216&pm=1&ds=0&t=1634037986000&ver=0>> [Consulta: 17 abril 2023].

entre si que la fotografia presa després de les estades sota humitat, temperatura i llum UV. També es pot arribar a percebre una major claror en els estucs fets amb sulfat càlcic (dreta) en relació als elaborats amb carbonat càlcic (esquerra).

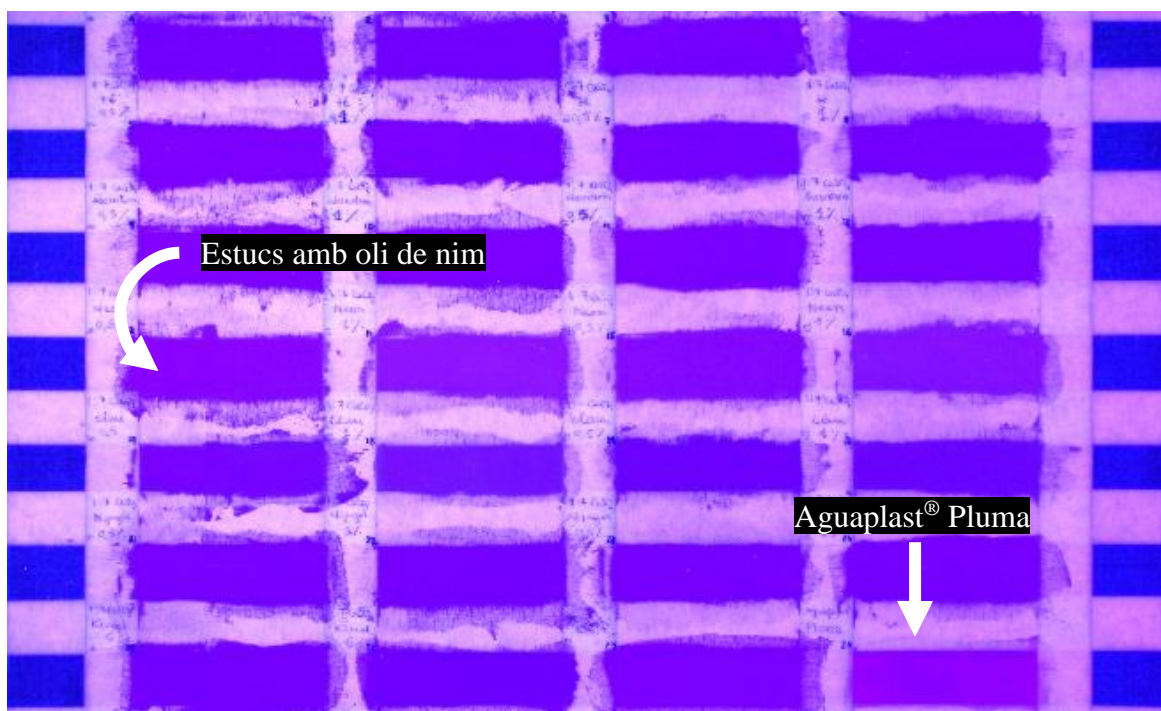


Fig. 25 Fluorescència UV abans de les proves (Fotografia: Laura Romani)

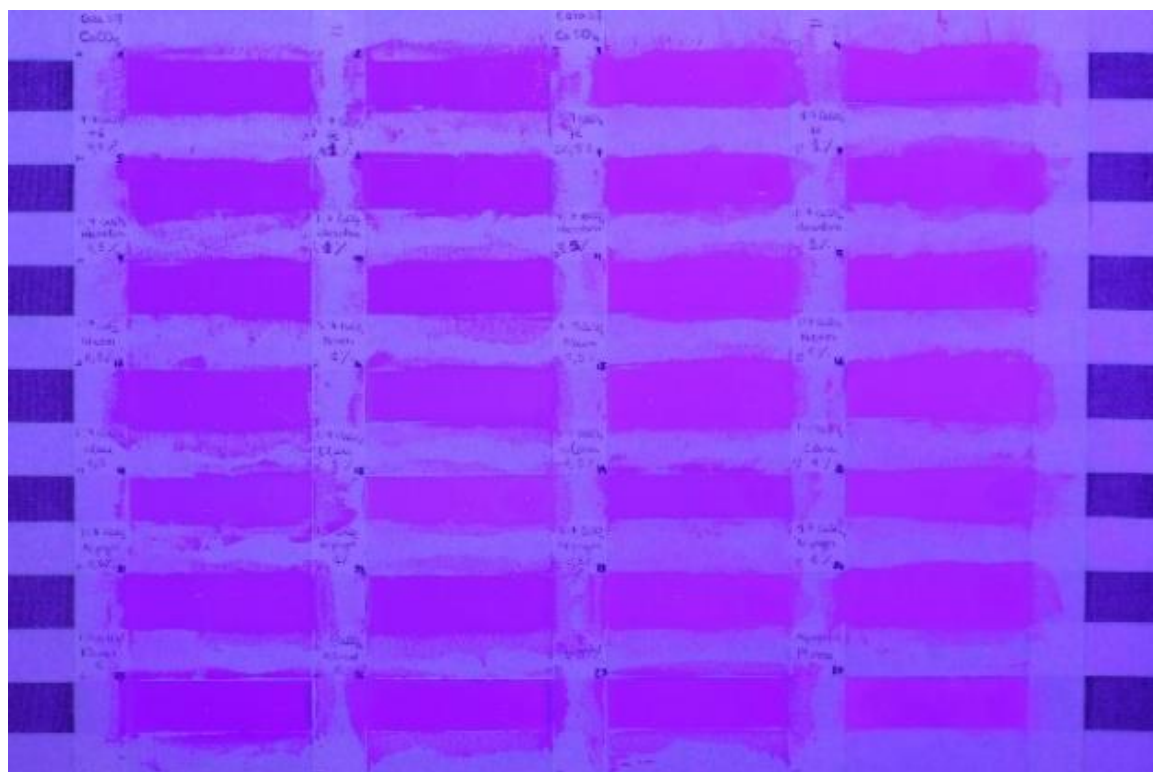


Fig. 24 Fluorescència UV després de les proves (Fotografia: Laura Romani)

Reflectografia UV

A diferència de la fluorescència, la reflectància es defineix com la capacitat d'un objecte per reflectir la llum que hi incideix (i no per emetre en excitar-se). La reflectografia ens permet tallar tota la llum per damunt els 400 nm, i ens permet veure els materials que reflecteixen la llum UV.

Per prendre una fotografia amb aquesta tècnica, va fer falta acoblar 3 filtres. Es va emprar un filtre UV de 400 nm de la marca Digi-Pro, i a damunt es van acoblar els dos filtres IR emprats en la RIR. Resulta útil perquè hi ha materials o restes que poden reflectir la UV, però nosaltres no veiem, i també per detectar compostos de diferent origen, però amb un comportament similar dins del camp visible,⁹⁵ com sembla ser el cas, ja que en general tots semblen reflectir la llum ultraviolada de manera similar, tant en la fotografia inicial com en la final (Fig. 26 i Fig. 27). Tanmateix, en aquest cas no es van obtenir més observacions, tot i que de nou, l'estuc fet amb Aguaplast[®] Pluma destacava entre la resta i reflectia més la llum UV.

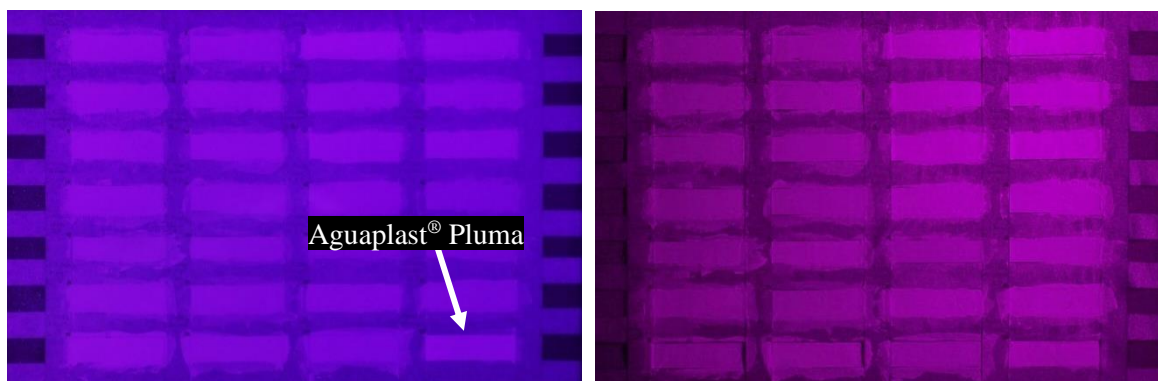


Fig. 27 Reflectografia UV inicial (Fotografia: Laura Romani) Fig. 26 Reflectografia UV final (Fotografia: Laura Romani)

3.2.5 Mesures de color amb espectrofotòmetre i colorímetre

Les proves de color serveixen per mesurar la desviació del color, i en el nostre cas, comparar i veure si els olis essencials comporten una modificació del color en cas d'envelliment (en el nostre cas, produït artificialment de manera accelerada).

Proves amb espectrofotòmetre

En primer lloc, es va emprar l'espectrofotòmetre de reflectància Ci60L+RTL de la marca X-Rite[®], el qual calcula la quantitat de llum que es reflecteix per cada interval de longitud d'ona mitjançant el monocromador fotosensible, que il·lumina la mostra amb llum blanca i obté una taula de dades tricromàtiques que determinen el valor cromàtic dins de l'espai de color CIE L*A*B*.⁹⁶

⁹⁵ FOTOGASULL. *Fotografía científica* [En línia]. <<https://fotogasull.art/es/fotografia-cientifica/>> [Consulta: 17 abril 2023].

⁹⁶ L'espai de color CIELAB és un sistema format per 3 eixos: el vertical (L*) representa el grau de lluminositat del 0 al 100, l'horitzontal (A*) representa el contingut de vermell (positiu) o de verd (negatiu), i l'horitzontal perpendicular a l'eix A* (B*) representa el contingut de groc (positiu) o de blau (negatiu) d'un color. Informació extreta de: TALENS OLIAG, P. Evaluación del color y tolerancia del color en alimentos a través del espacio

Per realitzar el càlcul colorimètric de diferències de color en l'espai CIE-LAB, conegut com a “ ΔE CIE”, es va seguir la següent fórmula:
$$\Delta E = \sqrt{(L_1 - L_2)^2 + (a_1 - a_2)^2 + (b_1 - b_2)^2}$$

On L_1 , a_1 i b_1 , per una banda, i L_2 , a_2 i b_2 per l'altra, són els components $L^*A^*B^*$ de cadascun dels colors a comparar.⁹⁷

Així, comparant les dades cromàtiques inicials amb les repeticions realitzades després de les proves d'humiditat, temperatura i sobretot radiació ultraviolada, es va calcular si es produïa una variació cromàtica.⁹⁸ Per fer el càlcul, les dades es van recopilar manualment i la fórmula va ser aplicada automàticament mitjançant el complement informàtic *ColorTools* per a Microsoft® Excel.⁹⁹

Aquesta variació cromàtica es pot comprendre dins d'uns marges d'error establerts segons la perceptibilitat del canvi, que són els següents:¹⁰⁰

$\Delta E = 0$	No hi ha canvi de color
$\Delta E > 0$	Canvi de color
$\Delta E \cong 0,1$	Canvi insignificant
$\Delta E \cong 1$	Canvi moderat. Perceptible a ull nu.
$\Delta E 1-2$	Rang de canvi admissible en l'àmbit de conservació – restauració.
$\Delta E \geq 5$	Canvi bruscat

A causa dels resultats obtinguts en calcular les desviacions de color, es va decidir variar lleugerament els barems d'interpretació anteriors de la següent manera:

$\Delta E 0-0.4$	Canvi insignificant
$\Delta E 0.4-1$	Canvi moderat. Perceptible a ull nu.
$\Delta E 1-2$	Rang de canvi admissible en l'àmbit de conservació – restauració.

CIELAB. Article docent. València: Universitat Politècnica de València, 2017. Disponible en línia a: <<https://riunet.upv.es/handle/10251/83392>> [Consulta: 16 abril 2023].

⁹⁷ GARCÍA, E. *Cálculos colorimétricos en Excel* [En línia]. <<https://rgbcmk.com.ar/es/xla/>> [Consulta: 16 abril 2023].

⁹⁸ Vegeu els càlculs realitzats a l'Annex 7.2. Resultats desglossats de les proves d'espectrofotòmetre.

⁹⁹ GARCÍA, E. *op. cit.*

¹⁰⁰ Referències extretes de: SALINAS NOLASCO, M.; HATCHONDO ROUX, F. “Evaluación del proceso de limpieza del lienzo de Cuauquechollan a través de mediciones colorimétricas”. *Conserva* (2005), núm. 9, p. 56.; MOSEGUI TRIAS, C. *Estudi d'aglutinants tradicionals i sintètics en reintegració matèrica i cromàtica*. Tutora: Lúdia Balust Claverol. Treball Final de Grau. Barcelona: Escola Superior de Conservació i Restauració de Béns Culturals de Catalunya, 2019, p. 46.

En el següent gràfic s'exposen els resultats de la desviació de color dels 28 estucs dels quals recordem la seva distribució a continuació:

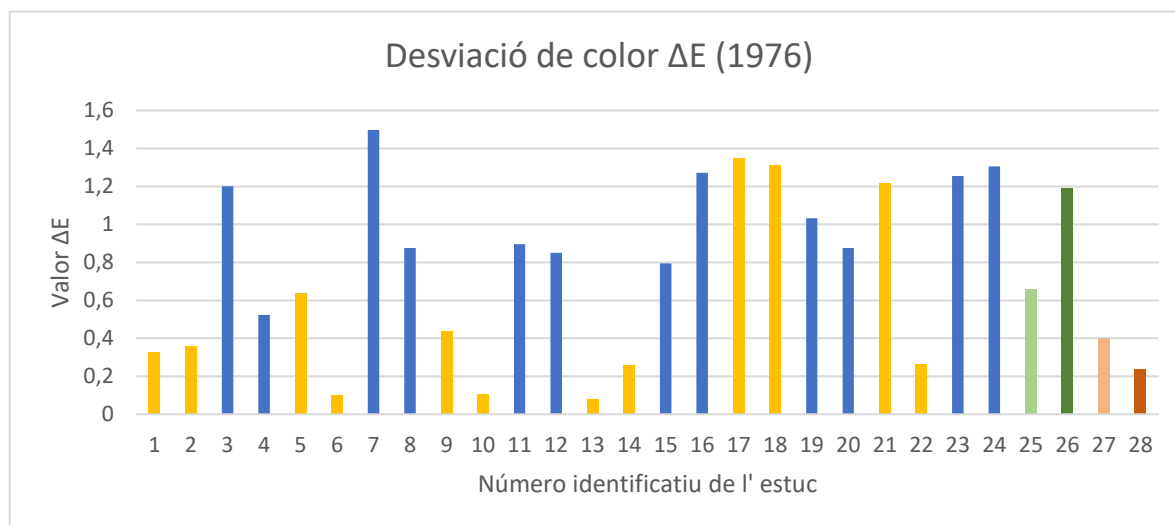


Fig. 28 Desviació de color dels estucs, mesurats un cop elaborats i un cop havent passat sota humitat, temperatura i radiació UV (Gràfic: Laura Romaní)

1	CaCO ₃ + Cola de conill 1:7	2	CaCO ₃ + Cola de conill 1:7	3	CaSO ₄ + Cola de conill 1:7	4	CaSO ₄ + Cola de conill 1:7
5	CaCO ₃ + Cola de conill 1:7 + Oli de té 0,5%	6	CaCO ₃ + Cola de conill 1:7 + Oli de té 1%	7	CaSO ₄ + Cola de conill 1:7 + Oli de té 0,5%	8	CaSO ₄ + Cola de conill 1:7 + Oli de té 1%
9	CaCO ₃ + Cola de conill 1:7 + Oli d'absenta 0,5%	10	CaCO ₃ + Cola de conill 1:7 + Oli d'absenta 1%	11	CaSO ₄ + Cola de conill 1:7 + Oli d'absenta 0,5%	12	CaSO ₄ + Cola de conill 1:7 + Oli d'absenta 1%
13	CaCO ₃ + Cola de conill 1:7 + Oli de nim 0,5%	14	CaCO ₃ + Cola de conill 1:7 + Oli de nim 1%	15	CaSO ₄ + Cola de conill 1:7 + Oli de nim 0,5%	16	CaSO ₄ + Cola de conill 1:7 + Oli de nim 1%
17	CaCO ₃ + Cola de conill 1:7 + Oli de clau 0,5%	18	CaCO ₃ + Cola de conill 1:7 + Oli de clau 1%	19	CaSO ₄ + Cola de conill 1:7 + Oli de clau 0,5%	20	CaSO ₄ + Cola de conill 1:7 + Oli de clau 1%
21	CaCO ₃ + Cola de conill 1:7 + Nipagin M 0,5%	22	CaCO ₃ + Cola de conill 1:7 + Nipagin M 1%	23	CaSO ₄ + Cola de conill 1:7 + Nipagin M 0,5%	24	CaSO ₄ + Cola de conill 1:7 + Nipagin M 1%
25	CaCO ₃ + Klucel G al 5 %	26	CaSO ₄ + Klucel G al 5 %	27	Aguaplast®	28	Aguaplast® Pluma

Fig. 29 Distribució dels estucs amb els colors atribuïts i corresponents als emprats en els gràfics (Esquema: Laura Romaní)

En general, amb els resultats obtinguts amb l'espectrofotòmetre Ci60L+RTL de X-Rite® es va poder observar que es va produir una desviació més notable en els estucs realitzats amb sulfat càlcic (color blau) en comparació amb els realitzats amb carbonat càlcic (groc), amb l'excepció dels estucs de carbonat càlcic amb oli de clau (núm. 17 i 18). Respecte a les diferències segons la concentració de biocida, en general els estucs amb concentració de biocida al 0,5% presentaven una major desviació que els de concentració 1%, excepte en el cas de l'oli de nim (13-16).

Proves amb colorímetre

En segon lloc, i amb l'objectiu de comparar la sensibilitat dels aparells i els resultats, es van repetir els càlculs i proves de color, aquest cop amb el colorímetre PCE-XXM 20.

Per millorar la precisió de l'aparell, es va calibrar abans de cada dada. A diferència de l'espectrofotòmetre emprat, el colorímetre no feia la mitjana de 3 dades automàticament, per la qual cosa amb el colorímetre cada prova es va haver de repetir i anotar manualment 3 cops, i posteriorment calcular les mitjanes i fer la resta de càlculs com en l'anterior apartat (vegeu Annex 7.3 Resultats desglossats de les proves amb colorímetre).

Així doncs, s'ha comparat els valors de desviació de color ΔE obtinguts en l'espectrofotòmetre i el colorímetre, obtenint el següent gràfic:

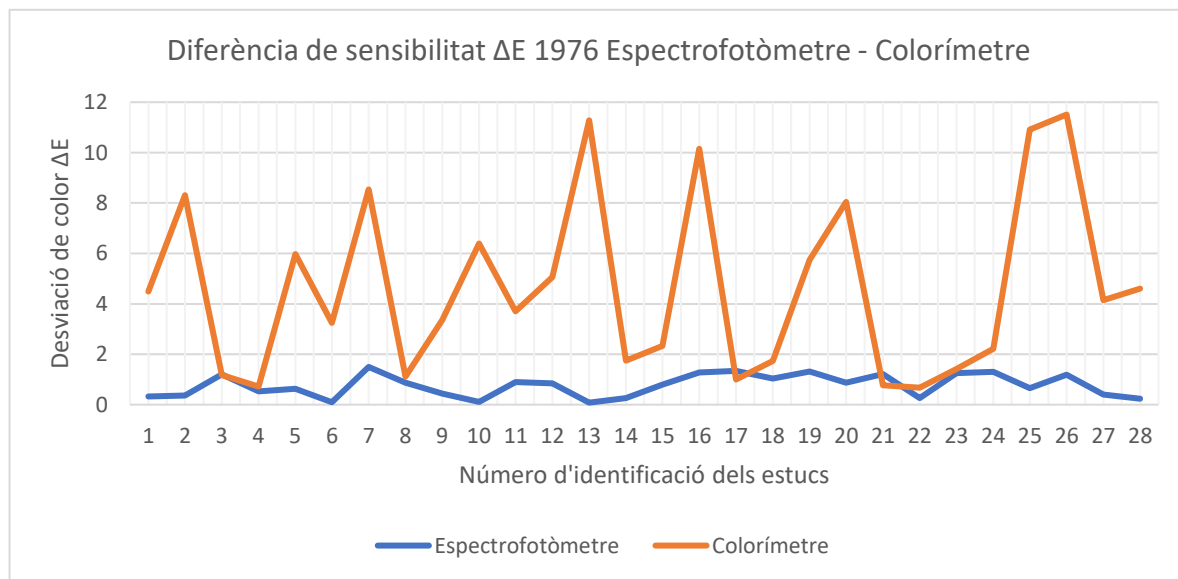


Fig. 30 Diferència de la desviació de color obtinguda amb l'espectrofotòmetre i el colorímetre (Gràfic: Laura Romani)

Es va poder comprovar que, tot i requerir més temps i feina manual, el colorímetre va donar uns resultats menys acurats i molt més diversos que l'espectrofotòmetre. En general, tot i que alguns pics coincideixen en ambdós aparells, la majoria de les dades són molt disperses.

Per esbrinar la causa de la disparitat, es va decidir comparar les dades obtingudes en cada eix (L^* , A^* , B^*) tant en el colorímetre com en l'espectrofotòmetre (vegeu l'annex 7.4 Resultats dels valors dels eixos $L^*A^*B^*$), i es va comprovar una anormalitat¹⁰¹ important en l'eix A^* (corresponent al contingut de vermell o verd a la mostra), el qual explica els resultats tan

¹⁰¹ Caldria comprovar si es tracta en un error de l'aparell, o en una dada que caldria fixar.

diversos, ja que podem veure que tant en l'eix L* com en l'eix B* ambdues dades estan perfectament correlacionades i són molt similars.¹⁰²

En tot cas, i a causa de la desviació obtinguda amb les dades del colorímetre, caldria descartar els resultats obtinguts amb aquest aparell.

3.2.6 Proves de pH

Per determinar la ionització de la superfície dels estucs i mesurar el seu grau d'acidesa o basicitat en comparació amb els diferents tipus d'estuc i els biocides aplicats, es van prendre les dades de pH de la superfície de cada estuc.

Abans de prendre-les, es va calibrar el pH-metre PCE-228 de membrana plana introduint-lo en un recipient amb la solució *buffer* a pH 7 i seguint les instruccions del fabricant per continuar el procés de calibrat. Un cop llest, es va dipositar una gota d'aigua desionitzada sobre cada estuc mitjançant una pipeta, i sobre la gota es va mesurar el pH (Fig. 31).

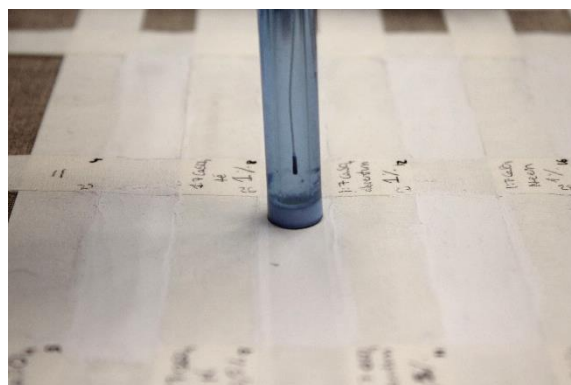


Fig. 31 Mesura del pH sobre l'estuc mitjançant pH-metre de membrana plana (Fotografia: Laura Romani)

Es van comparar les dades inicials amb les dades obtingudes després de les proves d'humitat, temperatura i radiació ultraviolada, obtenint els següents resultats i diferències de valors de pH (vegeu distribució dels estucs a la pàgina 32):

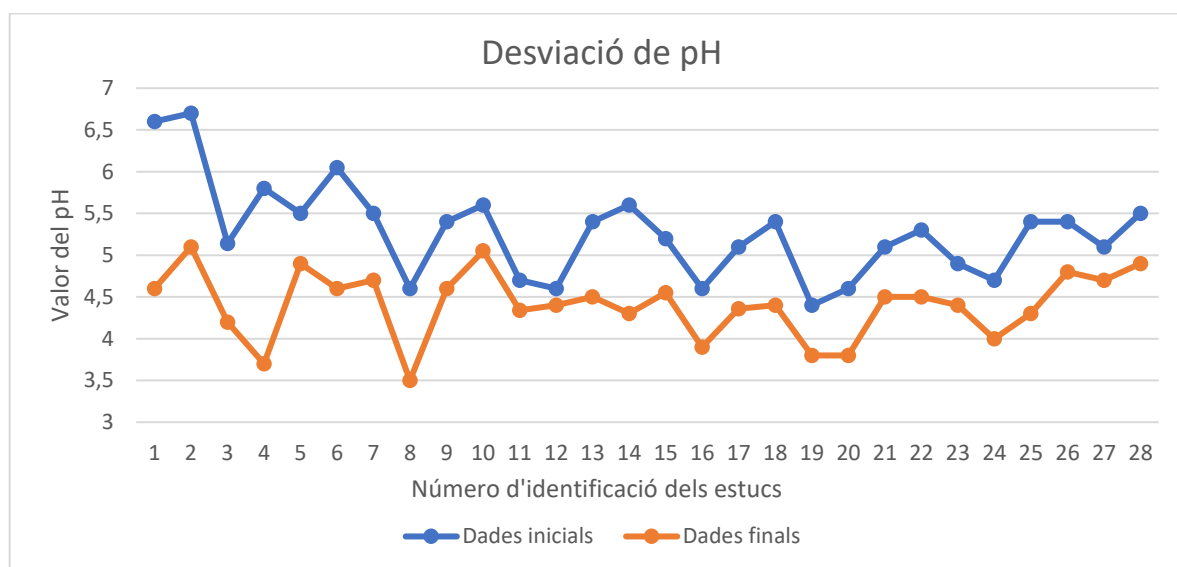


Fig. 32 Comparativa dels valors de pH obtinguts inicialment i un cop realitzades les proves (Gràfic: Laura Romani)

S'observa una reducció evident en el valor de pH després d'haver deixat el bastidor sota humitat, temperatura i llum UV, tornant-se més àcids, en alguns casos fins a més de 2 punts.

¹⁰² Podeu veure els gràfics en major detall i mida a l'annex 7.4 Resultats dels valors dels eixos L*A*B*.

Tot i poder ser a causa d'aquests factors, també hi ha la possibilitat que fos per un calibrat irregular que partís de valors diferents, tot i que es considera molt improbable perquè la solució de pH del calibrat va ser la mateixa i el procés va ser idèntic. Per aquest motiu, ens interessa centrar-nos en les desviacions comparades entre si. En general, podem veure que les desviacions més notables s'han donat en els estucs orgànics sense biocida afegit (vegeu esquema a la pàgina 32), tant en el carbonat (números 1 i 2, amb valors més bàsics) com en el sulfat (números 3 i 4, amb valors més àcids).

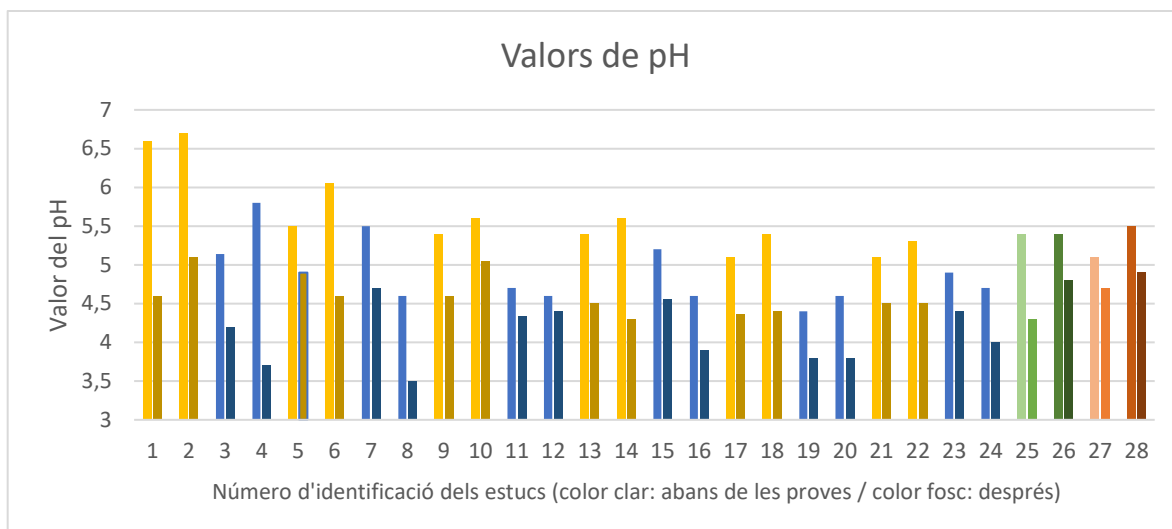


Fig. 33 Valors de pH obtinguts als 28 estucs, abans i després d'haver realitzat les proves (Gràfic: Laura Romani)

Tot i haver-hi hagut un canvi generalitzat en pràcticament tots els estucs, també s'han observat unes variacions segons el fungicida emprat, com podem veure en la següent taula:

Tipus d'estuc + fungicida	Concentració que ha patit major canvi de pH	
Estucs amb oli de te	0,5 % de fungicida (5, 7)	1% de fungicida (6, 8)
Estucs amb oli d'absenta	0,5 % de fungicida (9, 11)	1% de fungicida (10, 12)
Estucs amb oli de nim	0,5 % de fungicida (13, 15)	1% de fungicida (14, 16)
Estucs amb oli de clau	0,5 % de fungicida (17, 19)	1% de fungicida (18, 20)
Estucs amb Nipagin M	0,5 % de fungicida (21, 23)	1% de fungicida (22, 24)
Aguaplast® (desconegut)	Aguaplast® (27)	Aguaplast® Pluma (28)

Fig. 34 Estucs que major canvi de pH han patit (color rosa) segons la concentració de fungicida (Taula: Laura Romani)

Podríem extreure la possibilitat que alguns olis essencials tinguin la capacitat d'estabilitzar el pH (absenta i clau), mentre altres puguin agreujar el seu canvi davant de condicions adverses (te i nim), donat que aquests últims han presentat un major canvi a major concentració d'oli essencial. Tanmateix, caldria corroborar-ho amb més anàlisis acurats.

3.2.7 Proves de tensió superficial

A banda, es va fer la mesura de la tensió superficial per conèixer i comparar la resistència de la superfície en penetrar una gota d'aigua, i per tant el seu grau d'impermeabilitat. Així, la

tensió superficial determina la forma en què els dissolvents (en aquest cas l'aigua) poden mullar una superfície, i la manera en què es difonen allà on s'apliquen.

Per mesurar-la, es té en compte l'angle d'humectació. Per fer-ho, es va dipositar una gota d'aigua desionitzada a sobre de cada estuc mitjançant una pipeta, i a continuació es va prendre una fotografia rasant amb microscopi digital USB Celestron MicroCapture Pro[®]. Amb les fotografies preses, es va calcular digitalment l'angle produït entre la superfície i el contorn de la gota (vegeu Annex 7.5 Resultats de les proves de tensió superficial). Tots els estucs van mostrar una tensió superficial baixa en ser menors de 90°, de manera que els podem considerar hidròfils.¹⁰³

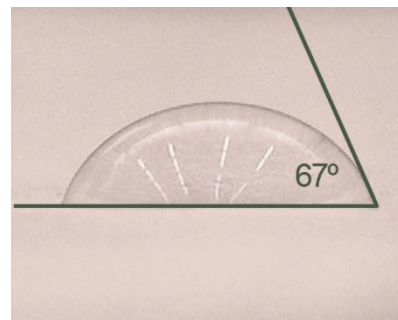


Fig. 35 Mesura de l'angle d'humectació de l'estuc 4 (Fotografia: Laura Romani)

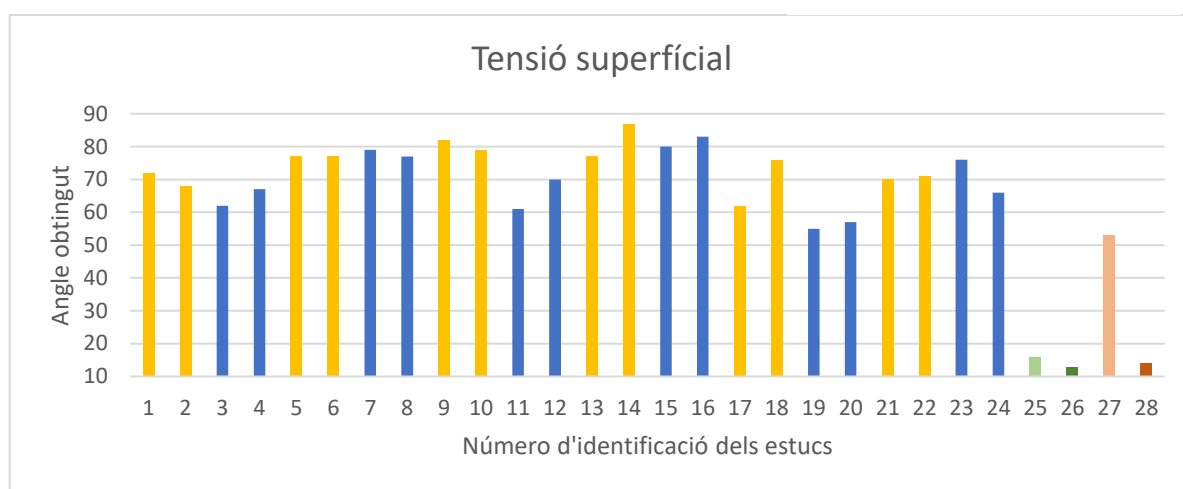


Fig. 36 Tensió superficial dels diferents estucs, a major el valor, més hidròfob resulta l'estuc (Gràfic: Laura Romani)

Entre els estucs posats a prova, els que menor tensió superficial van presentar van ser els estucs elaborats amb Klucel[®] G, seguits de la massilla Aguaplast[®] Pluma i Aguaplast[®] Standard, la qual sí ha presentat una tensió més notable. Això implica que l'aigua penetra immediatament i significa que aquests estucs són molt hidròfils i gens impermeables.

Per altra banda, dels estucs manufacturats amb cola orgànica, tot i que els resultats són prou diversos, es poden apreciar certes tendències, com ara que els estucs amb oli de nim (13 – 16) presenten una major tensió superficial, mentre els estucs amb oli de clau (17 – 20) són els que menor tensió presenten, lleugerament inferior als estucs sense olis afegits. A banda, els estucs amb oli de te (5 – 8) presenten un angle molt similar al voltant dels 80°, mentre que els estucs amb oli d'absenta (9 – 12) presenten una diferència de tensió superficial entre els fets amb carbonat càlcic (més hidròfobs) i els fets amb sulfat càlcic (més hidròfils).

¹⁰³ Per valorar la resistència de la superfície, es va seguir el següent barem segons l'angle obtingut: $X < 10^\circ$ = Super-hidròfil; $10^\circ < X < 90^\circ$ = Hidròfil; $90^\circ < X < 120^\circ$ = Hidròfob; $120^\circ < X$ = Super-hidròfob

3.2.8 Proves de resistència mecànica

L'últim estudi que es va realitzar sobre les provetes en bastidor va estar centrat en la resistència mecànica dels estucs, per tal de valorar la duresa i el patró de clivellats obtinguts en exercir una pressió des del revers de la tela (vegeu Annex 7.6 Resultats de les proves de resistència mecànica).

Per valorar els resultats, es va crear un barem¹⁰⁴ on el valor 1 s'assignava a un estuc molt tou que es clivellava amb una mínima pressió mecànica, i el valor 8 a un estuc molt dur que es clivellava en fragments de mida gran en aplicar molta força. Per altra banda, el valor 0 corresponia a una duresa nul·la que atorgava molta flexibilitat a l'estuc, el qual no es clivellava. Així, es van obtenir les següents dades:

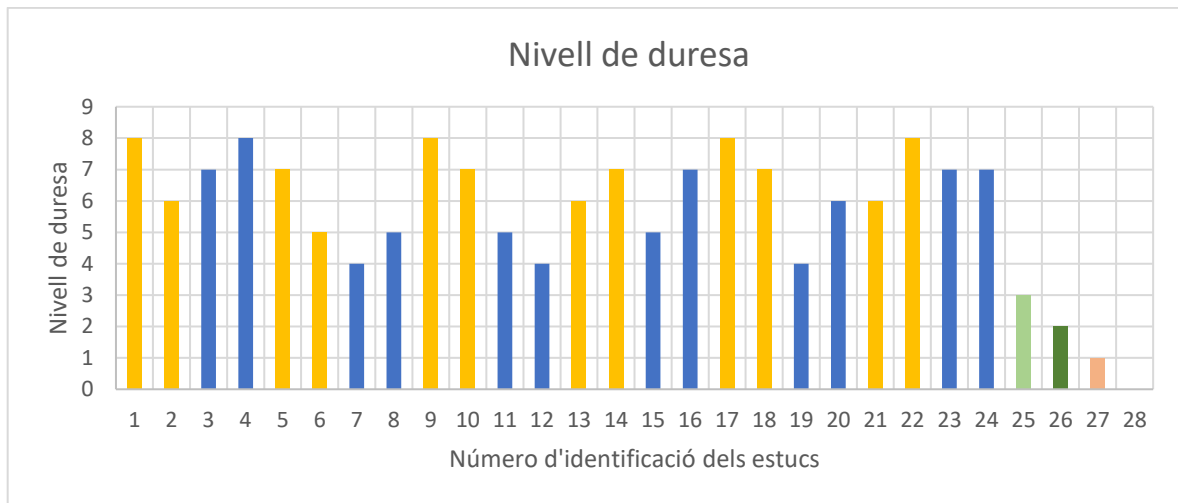


Fig. 37 Duresa dels diferents estucs segons els barems definits, a major valor, major duresa (Gràfic: Laura Romani)

En general, els estucs de carbonat càlcic van resultar ser més durs que els estucs de sulfat càlcic. El mateix passa amb els estucs aglutinats amb Klucel® G, que alhora van presentar una menor duresa que els aglutinats amb cola orgànica. L'Aguaplast® va resultar molt tou i es va clivellar molt ràpidament seguint la direcció de la pressió, mentre la massilla d'Aguaplast® Pluma va resultar tan flexible i tova que va ser l'única que no es va veure afectada per la pressió i no va formar cap clivellat.

Respecte a les diferències segons la proporció d'oli essencial, els resultats van ser variats: alguns estucs van presentar major duresa en les concentracions de 0,5% de fungicida (especialment oli de nim i Nipagin M), i altres en les concentracions d'1% de fungicida (concretament en el cas de l'oli d'absenta), però també va haver-hi estucs on la duresa es va veure més afectada pel tipus de càrrega que no pel fungicida emprat (oli de te i oli de clau).

En conclusió, els estucs fets amb carbonat càlcic van presentar una major resistència als moviments del suport i al trencament que els estucs amb sulfat càlcic. Per altra banda, aquells aglutinants amb Klucel® G van ser molt menys resistents, i els d'Aquaplast® encara menys.

¹⁰⁴ 0=Extremadament tou, 1=Molt tou, 2=Tou, 3=Bastant tou, 4=Poc dur, 5=Mitjanament dur, 6=Bastant dur, 7=Dur, 8=Molt dur

3.3. Estudi d'estucs en microcultiu

Per tal de valorar el comportament i la relació entre els estucs elaborats davant la presència de fongs, es va dur a terme una proveta que va consistir a introduir mostres d'estuc en una placa de Petri, i a continuació inocular-ne per separat 2 fongs seleccionats i identificats, per posteriorment avaluar el seu creixement de manera comparativa, seguint els principis de la tècnica de l'antibiograma.

L'antibiograma¹⁰⁵ és una anàlisi que consisteix a avaluar l'activitat d'un material antibiòtic dins d'una placa d'agar inoculada amb un microorganisme, per tal d'observar la seva capacitat per inhibir el seu creixement.¹⁰⁶ És el mètode més conegut i més utilitzat, en el qual la substància antibiòtica s'impregna en un disc de cel·lulosa, que alhora es col·loca a la placa de Petri. Així, durant la incubació, teòricament la substància es difon en l'agar, fet que crea un "halo d'inhibició" o gradient de concentració que exposa l'activitat¹⁰⁷ antibacteriana de la substància testejada.¹⁰⁸

Extracció i aïllament de mostres de fongs

Per obtenir mostres identificades d'una espècie fúngica concreta, es va partir de dues teles muntades en bastidor amb provetes d'estuc realitzades fa aproximadament 15 anys a l'escola, i que s'havien deixat a la intempèrie durant més de mig any, exposades a la llum directa, la pluja i el vent. Aquests suports tenien un important atac fúngic, tant al revers de la tela com sobretot damunt els estucs, probablement en haver estat exposades per l'anvers (Fig. 2).

Al laboratori de Biologia de l'ESCRBCC, la professora Rosa Rocabayera va extreure mostres de diversos punts amb afectació biològica, i es van inocular en dues plaques de petri en funció de la zona d'on provenien (anvers o revers del suport).¹⁰⁹ Les plaques de microcultiu es van deixar a la cambra de cultiu durant aproximadament 20 dies, durant els quals van anar creixent múltiples colònies de diferents espècies de fongs, que coincidien bastant entre els dos suports: *Chaetomium*, *Rhizopus*, *Verticillium*, *Alternaria*, *Cladosporium*, entre d'altres que no es van acabar d'identificar.

¹⁰⁵ Cal esmentar que actualment no existeix un protocol oficial acceptat per l'avaluació antibacteriana dels olis essencials en el camp farmacèutic, però en el present treball s'ha escollit una de les tècniques més emprades actualment per avaluar les esmentades propietats dels olis essencials. Així i tot, és necessari continuar en la investigació de les tècniques d'avaluació per tal de permetre una avaluació correcta, comparable i repetible en el cas dels olis essencials. Informació extreta de: FONTANAY, S.; MOUGENOT, M.; DUVAL, R. *op. cit.*, p. 118.

¹⁰⁶ Informació extreta de: PICAZO, J. *Métodos básicos para el estudio de la sensibilidad a los antimicrobianos* [En línia]. <<https://www.seimc.org/contenidos/documentoscientificos/procedimientosmicrobiologia/seimc-procedimientomicrobiologia11.pdf>> [Consulta: 12 abril 2023].

¹⁰⁷ El diàmetre d'aquest halo proporciona dades qualitatives sobre la inhibició, però no quantitatives.

¹⁰⁸ FONTANAY, S.; MOUGENOT, M.; DUVAL, R. *op. cit.*, p. 113

¹⁰⁹ Cal esmentar la importància de l'ús d'EPIS adequats (guants, mascareta respiratòria i ulleres) durant la manipulació de soques de fongs, donat que moltes espècies poden provocar i/o agreujar al·lèrgies i malalties respiratòries com ara asma, pneumonitis o alveolitis, entre d'altres. Informació extreta de : UNIVERSITY OF MINNESOTA. *Fungal Glossary* [En línia]. <<https://static1.squarespace.com/static/58ed20e22994cac6dfee01f8/t/5cf83726314ec60001e30673/1559770919642/Indoor+Fungi+Resources+-+DEHS%2C+UMN.pdf>> [Consulta: 15 abril 2023].

D'entre les colònies resultants, es van escollir les espècies *Alternaria sp.* i *Cladosporium sp.* (vegeu apartat “2.1.4 Fongs emprats i inoculats en l’estudi”), en ser prou comunes en l’àmbit de la biodeterioració fúngica en obres d’art. Per aïllar-les, es va inocular cadascuna en una nova placa de petri, havent extret una mostra amb una agulla emmanegada (Fig. 38).



Fig. 38 Extracció d’una mostra de *Cladosporium sp.* per tal d’inocular les plaques de cultiu (Fotografia: Laura Romani)

3.3.1 Inoculació de fongs a les plaques d’agar DRBC “Rosa de bengala”

Es va preveure l’ús de 14 plaques de petri per a la realització de la proveta, basades en les següents 3 variables: naturalesa de l’estuc, presència de biocides, i espècie de fong inoculat.

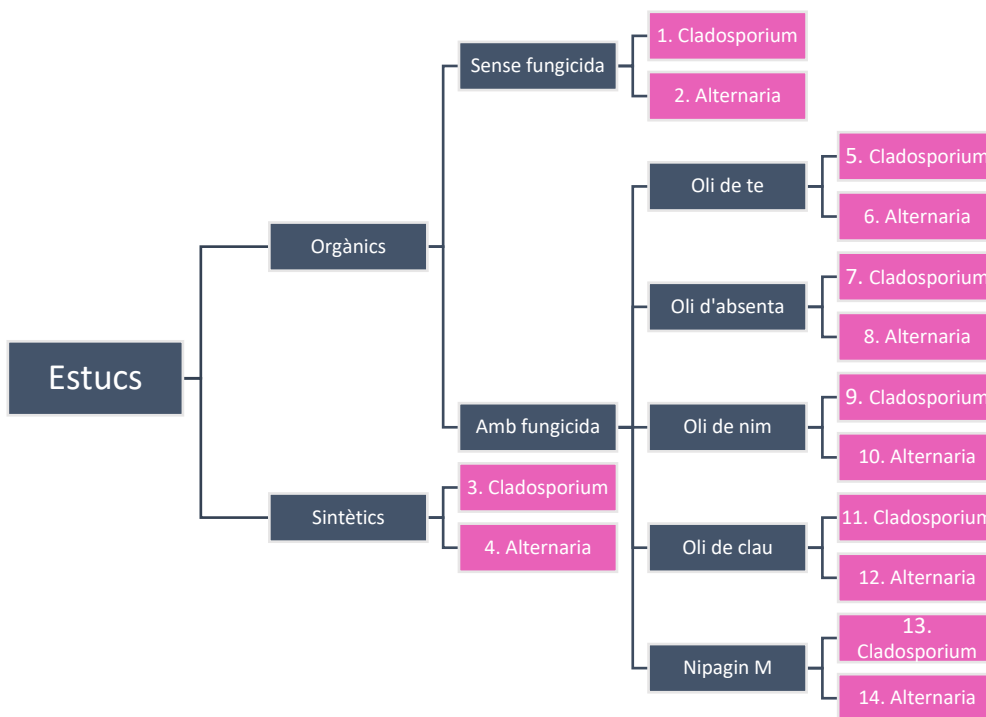


Fig. 39 Distribució de les 14 plaques de petri (color rosa) segons les variables seleccionades (Gràfic: Laura Romani)

Per la distribució cadascuna de les mostres d'estuc dins la placa de Petri, es van dissenyar 3 disposicions segons si eren estucs orgànics amb fungicida, estucs orgànics sense fungicida, o estucs sintètics. En totes elles, la mostra de fong s'inocularia al centre de la placa.

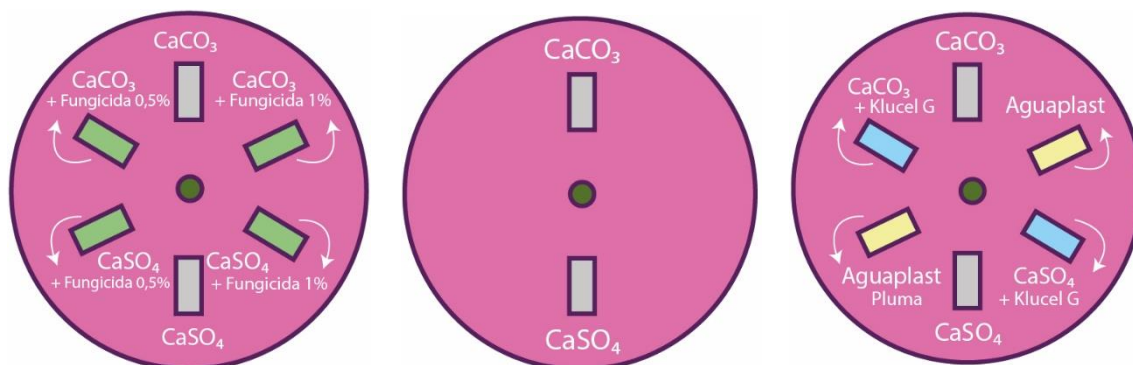


Fig. 40 Esquemes visuals de la distribució dels estucs a les plaques de Petri. D'esquerra a dreta: estucs orgànics amb fungicida > estucs orgànics sense fungicida > estucs sintètics (Il·lustració: Laura Romaní)

Abans d'introduir les mostres d'estuc, es van inocular les soques de fong a les 14 plaques de petri. Per fer-ho, es van emprar agulles emmanegades estèrils de xeringa, una per cada tipus de fong. Es va clavar la punta de l'agulla a la mostra de fong aïllat prèviament (una pel *Cladosporium* i una altra per l'*Alternaria*) seguint la tècnica de sembra per repicat,¹¹⁰ obtenint una micro-mostra a la punta de l'agulla per a continuació clavar la punta al centre de cadascuna de les 14 plaques de Petri per a la proveta.

Aquestes plaques de tipus DRBC (*Dichloran Rose Bengal Chloramphenicol*), eliminen el creixement de bacteries, i es comercialitzen amb el nom de "rosa de bengala". Va ser necessari l'ús d'EPIS (guants de làtex i mascareta FFP2) per reduir l'exposició a les espores de fong en el moment d'extracció de les mostres, com també durant la manipulació i presa de fotografies.

Preparació i col·locació de les mostres d'estuc

Les mostres d'estuc fetes en motlle es van retirar i tallar individualment a la meitat mitjançant una rasqueta amb fulla d'acer, la qual es va anar netejant cada vegada. Després, es van emmagatzemar les mostres d'estuc en un pastiller i es van etiquetar externament.

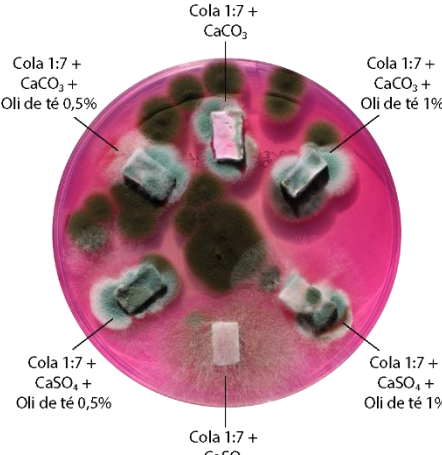
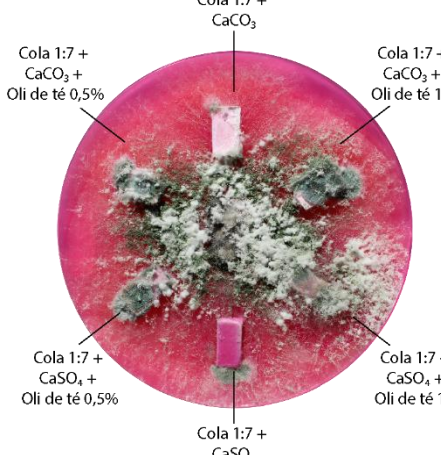
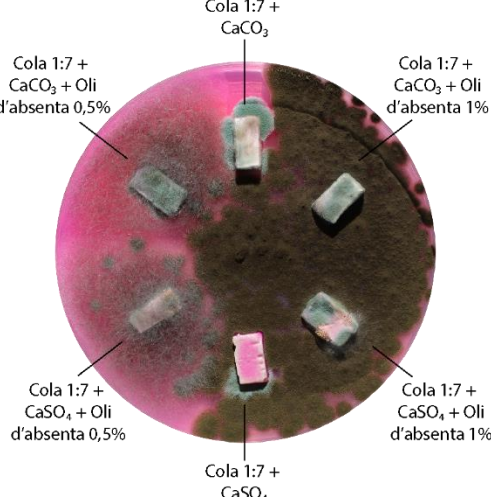
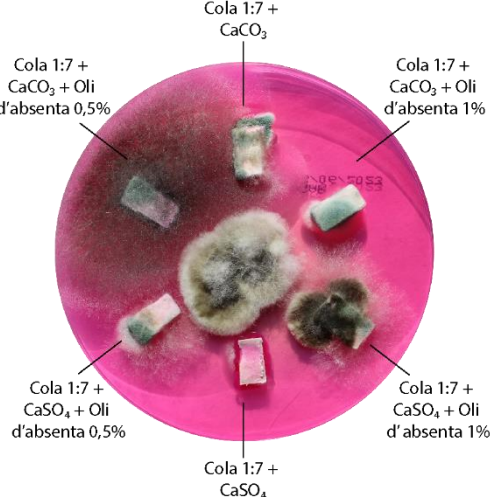
Un cop preparats els materials, es van introduir les mostres d'estuc dins de cada placa de Petri, en la qual es va marcar a retolador les següents dades: data, fong inoculat i fungicida.

La metodologia seguida va ser la següent: amb unes pinces d'acer amb punta corba fina s'agafa la mostra d'estuc i, obrint mínimament la tapa cobrent de la placa de petri, s'introdueix i col·loca superficialment al lloc designat segons la distribució esmentada anteriorment, netejant les pinces amb paper humectat amb etanol després de dipositar cada mostra.

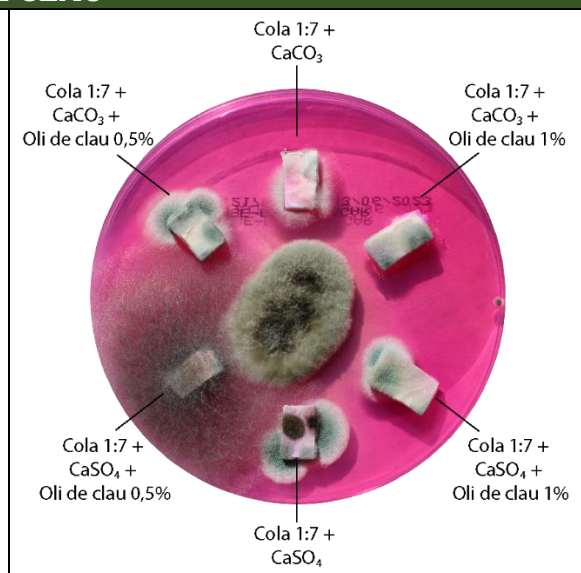
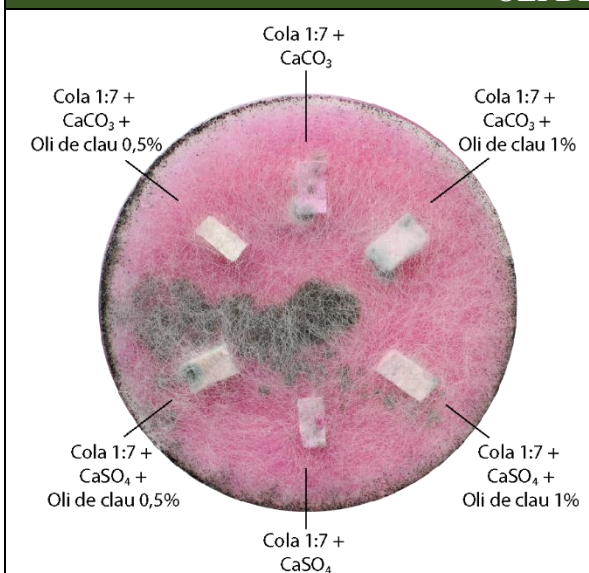
¹¹⁰ La sembra per repicat és una tècnica de cultiu emprada en micologia (branca de la biologia que es dedica a l'estudi dels fongs) amb la qual s'aconsegueix reproduir un nou miceli a partir de les espores d'origen extretes de la soca mare.

Proliferació de colònies fúngiques

En acabar de col·locar totes les mostres d'estucs, les 14 plaques de petri es van recopilar en una safata de plàstic, es van deixar dins d'una estufa de cultiu durant set dies, durant els quals es van desenvolupar diferents colònies que es comentaran a continuació:

CLADOSPORIUM	ALTERNARIA
OLI DE TE	
	
<p>El <i>Cladosporium</i> ha afectat més els CaCO_3. El CaSO_4 sense olis sembla presentar una important afectació per <i>Fusarium sp.</i>, que també afecta ambdós CaSO_4 amb olis essencials.</p>	<p>Els estucs sense conservant no han estat tan afectats, probablement en quedar-se immersos dins del medi. <i>L'Alternaria</i> sembla que ha virat cap als 4 estucs que contenen oli essencial de te.</p>
OLI D'ABSENTA	
	
<p>El <i>Cladosporium</i> ha afectat tota la zona de la dreta, on estan els estucs amb concentració d'1% d'oli essencial. Els estucs amb oli essencial al 0,5%, tant CaCO_3 com CaSO_4, semblen estar afectats per <i>Fusarium sp.</i>, que pot haver inhibit el creixement de <i>Cladosporium</i>.</p>	<p><i>L'Alternaria</i> ha virat cap l'estuc de CaSO_4 amb 0,5% d'oli d'artemisia absenta. També ha afectat molt l'estuc de CaSO_4 amb 1% d'oli, però de manera discontinua des del centre. L'estuc de CaCO_3 amb 0,5% d'oli essencial està greument afectat pel fong <i>Fusarium sp.</i></p>

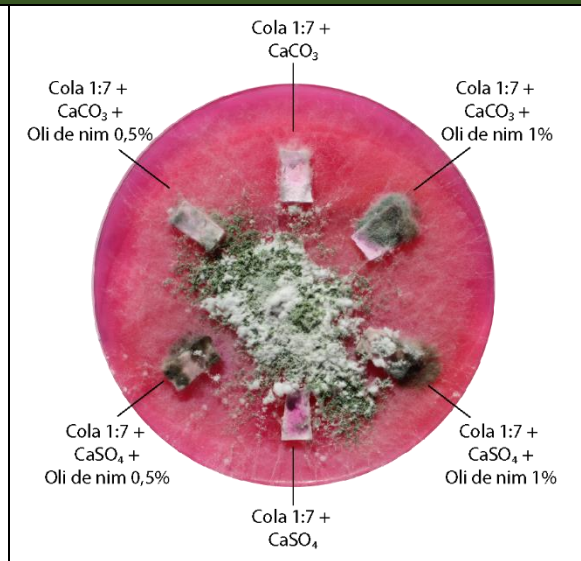
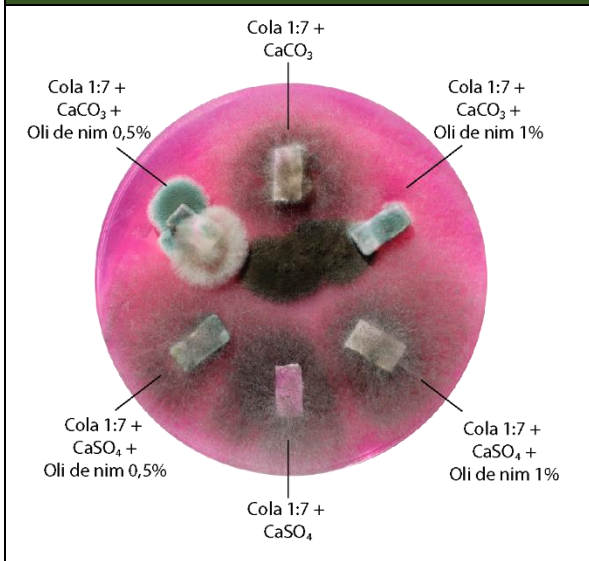
OLI DE CLAU



El *Cladosporium* ha virat cap a l'estuc de CaSO_4 al 0,5% en oli de clau. S'observa una afectació important de zigomicots, floridures de creixement ràpid, i que es podria tractar del gènere de fongs *Rhizopus*.

L'*Alternaria* ha virat cap l'estuc de CaSO_4 al 0,5% en oli de clau, aturant-se per una altra colònia de fong. L'estuc de CaSO_4 amb 0,5% de oli essencial està greument afectat pel fong *Fusarium sp.*

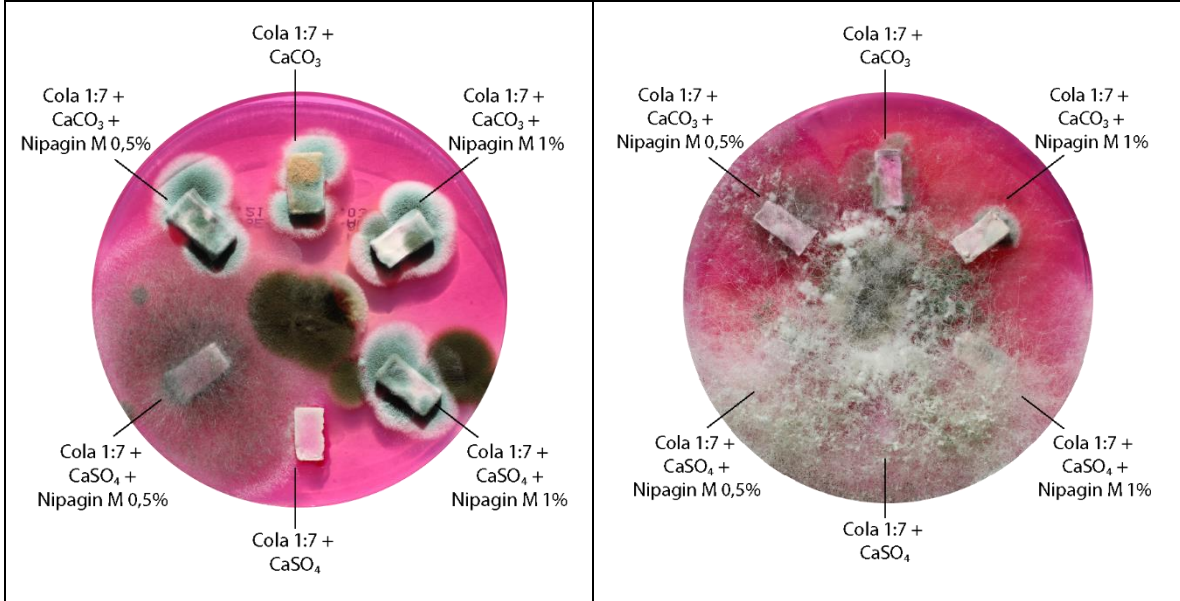
OLI DE NIM



El *Cladosporium* ha virat cap al CaCO_3 a l'1%. Tots els estucs excepte els CaCO_3 amb oli essencial s'han vist afectats per *Fusarium sp.*

El fong ha virat cap al CaCO_3 amb 0,5% i especialment el CaSO_4 a l'1% d'oli essencial.

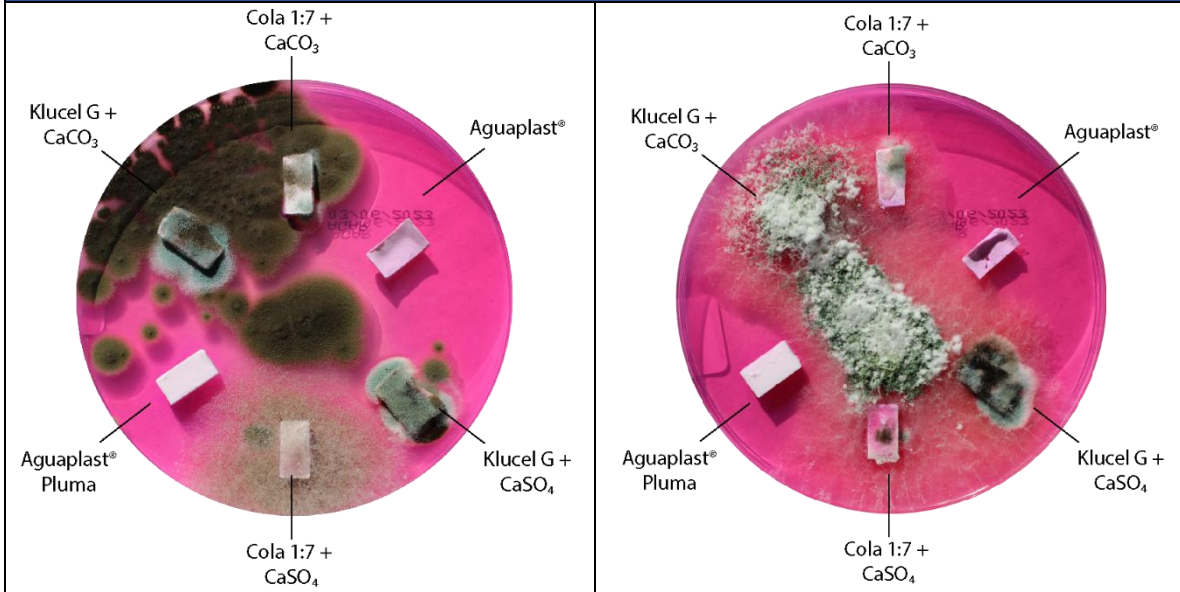
NIPAGIN M



El *Cladosporium* ha virat cap al CaSO₄ a l'1% de Nipagin. L'estuc de sulfat càlcic sense fungicida ha quedat immers dins del substrat d'agar, i per aquest motiu no s'ha vist afectat pels fongs.

L'*Alternaria* ha afectat especialment els CaSO₄. S'observa una afectació per *Rhizopus* a la banda inferior, afectant els estucs amb CaSO₄.

SINTÈTICS



El *Cladosporium* ha virat cap als CaCO₃. L'estuc de CaSO₄ sense olis essencials presenta afectació per *Fusarium sp.* Els dos estucs d'Aguaplast® no han estat gens afectats.

El fong ha virat cap al CaCO₃ amb Klucel® G. Els dos estucs d'Aguaplast® no han estat gens afectats.

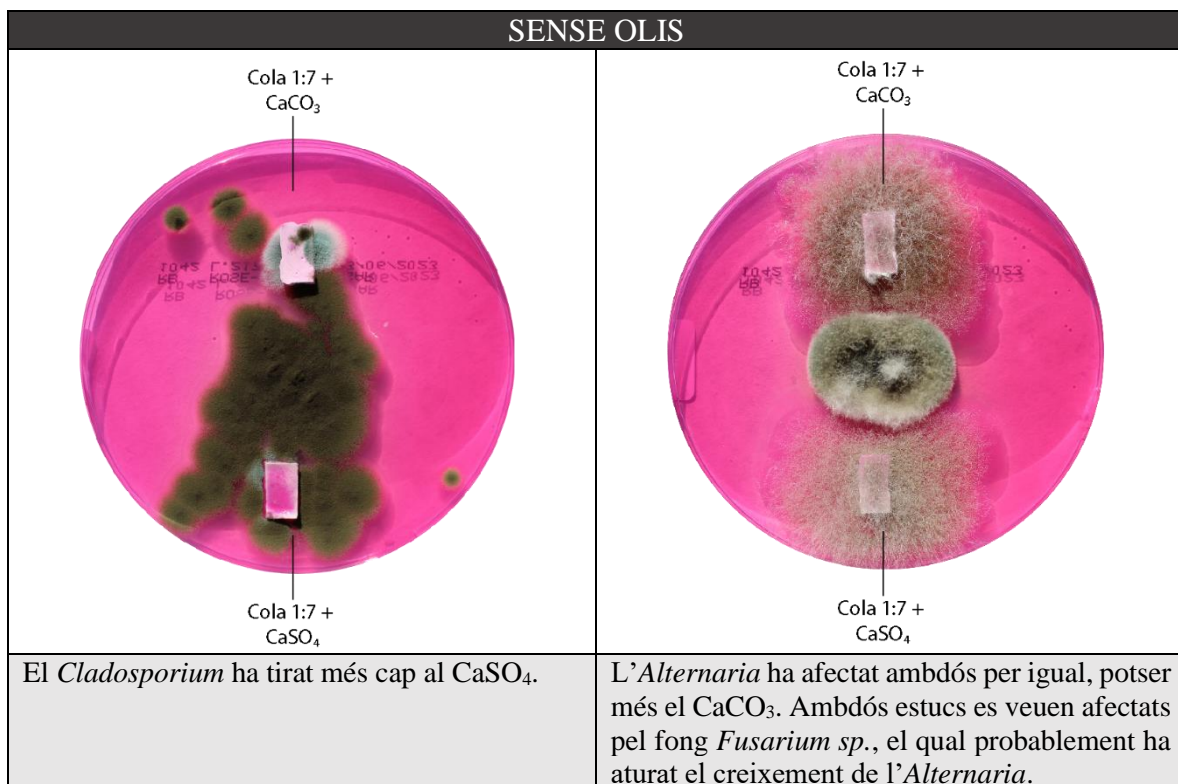


Fig. 41 Resultats i interpretacions del creixement fúngic a les plaques DRBC després de 6 dies (Taula: Laura Romani)

Un cop analitzada la proliferació a les plaques i el comportament dels fongs, no s'han obtingut resultats prou concloents en relació amb l'addició de fungicides i el comportament de l'*Alternaria* i el *Cladosporium* amb els estucs del present treball. A banda, s'ha observat la presència dels fongs *Trichoderma sp.*, *Penicilium sp.*, *Rhizopus sp.* i *Fusarium sp.*, que poden haver aparegut tant per un contacte barrejat en el moment de la inoculació dels fongs, com per una contaminació prèvia de les mostres. Podem dir, però, que el creixement de diversos tipus de fongs ha dificultat l'observació i ha interromput el comportament propi concret del fong que en un principi s'estava valorant.

Tanmateix, el que si s'ha pogut observar amb claredat és que els estucs preparats d'Aquaplast® no s'han vist afectats pels fongs, alhora que han inhibit el seu creixement al seu voltant. És bastant segur que aquests preparats portin una important quantitat de conservants, o bé un amb tipus de biocida prou potent però que la informació del qual no ens és proporcionada pel fabricant.

El medi d'agar en les plaques de microcultiu es pot considerar una malla complexa de molècules que poden arribar a alentir o atrapar la difusió dels elements químics presents en els olis essencials, de manera que aquestes molècules poden migrar de maneres diverses dins l'agar, fet que de nou, pot ser una font d'interpretació errònia.¹¹¹ En tot cas, s'ha pogut veure que tots els estucs amb olis essencials s'han vist afectats. Per aquest motiu, és possible que la proporció de 0,5% i 1% hagi resultat insuficient per a la inhibició microbiològica.

¹¹¹ FONTANAY, S.; MOUGENOT, M.; DUVAL, R. "Évaluation des activités antibactériennes des huiles essentielles et/ou de leurs composants majoritaires". *Hegel*. Vol. 5 (2015), núm. 2, p. 113.

3.3.2 Inoculació de fongs en plaques d'agar Müller-Hinton

A causa dels resultats ambigus obtinguts de l'anterior estudi amb plaques de cultiu, s'ha considerat interessant poder repetir l'anàlisi, aquest cop partint de mostres dels estucs aplicats sobre el bastidor, i comparar de nou la proliferació de *Cladosporium*, el fong inoculat. Així, es va voler fer èmfasi en els objectius de l'antibiograma, i per tant fixant-nos en si hi ha indicis d'halos d'inhibició. Per aquest motiu s'ha decidit fer ús de plaques d'agar Müller-Hinton, les quals s'utilitzen habitualment per fer proves amb antimicrobians i antibiòtics, ja que per la baixa concentració d'agar permeten la difusió d'aquests amb major facilitat.¹¹²

En aquest cas, es va introduir la tècnica de la impregnació d'olis essencials¹¹³ per tal de comparar l'efectivitat d'aquesta tècnica respecte als estucs que només portaven l'oli en constitució. Alhora, es va incloure una proveta amb estucs sense fungicides, també com a dada comparativa. D'aquesta manera, es va preveure l'ús d'un total de 5 plaques de microcultiu, tal com es mostra al següent esquema:

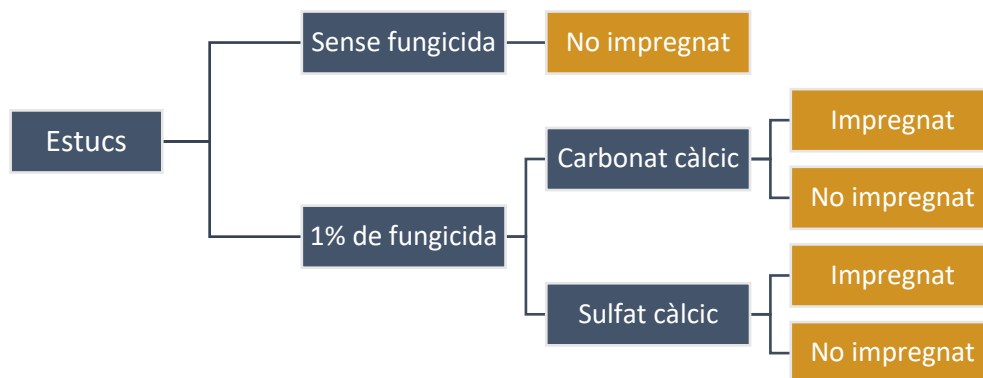


Fig. 42 Distribució de les 5 plaques de petri (color groc) segons les variables seleccionades (Gràfic: Laura Romani)

Per la distribució cadascuna de les mostres d'estuc dins la placa de Petri, es van dissenyar 3 disposicions (Fig. 43) segons si eren estucs amb olis essencials fets amb carbonat càlcic o sulfat càlcic, o si eren estucs sense fungicides. En totes elles, la mostra de fong es va inocular al centre de la placa, de la mateixa manera que amb les plaques DRBC.

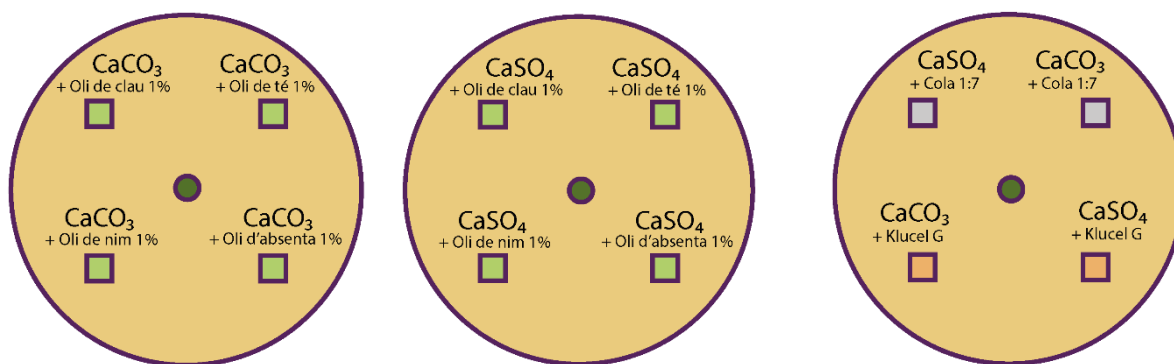


Fig. 43 Esquemes visuals de la distribució dels estucs a les plaques de Petri. D'esquerra a dreta: estucs fets amb carbonat càlcic i 1% d'olis > estucs fets amb sulfat càlcic i 1% d'olis > estucs sense fungicides (Il·lustració: Laura Romani)

¹¹² ARUMÍ ROVIRA, M. "Medios de Cultivo". *Microbiologia para humanos* [blog], 2 d'octubre de 2019. <<https://microbiologiaparahumanos.wordpress.com/2019/10/02/nuevo-apartado-medios-de-cultivo/>> [Consulta: 20 abril 2023].

¹¹³ Amb aquesta tècnica s'intenta fer una impregnació, sense arribar a mullar, per tal d'aprofitar la volatilitat dels compostos terpènics.

Impregnació de discs de cel·lulosa amb olis essencials

En primer lloc, es van preparar les dilucions dels mateixos 4 olis essencials emprats en la preparació dels estucs (te, donzell, nim i clau). Es va decidir fer una dilució del 15% d'oli en etanol absolut. Per fer-ho, es van introduir 4,25 ml d'etanol en 4 matrassos aforats de 5 ml de capacitat. A continuació, es van afegir 0,75 ml de cada oli essencial (amb una xeringa mil·limètrica per separat) fins a arribar a la marca de graduació. Havent-los etiquetat prèviament, un cop obtinguda la barreja es van agitar els matrassos amb el tap inserit fins que es van acabar de diluir.



Fig. 44 Disc de cel·lulosa impregnat d'oli essencial de te al 15% a sobre de l'estuc de CaCO_3 amb 1% d'oli de te (Fotografia: Laura Romani)

Sobre una superfície estèril, es van col·locar discs de cel·lulosa de 13 mm de diàmetre, i, mitjançant una pipeta (una per cada dilució) es va anar impregnant cada disc fins a saturar-lo, moment en el qual es van col·locar a sobre de cada estuc corresponent, i tot seguit es va col·locar una coberta de vidre per disminuir l'evaporació dels compostos aromàtics i concentrar l'acció del fungicida a l'àrea corresponent (Fig. 44). Finalment, els discs de cel·lulosa es van deixar actuar durant 1 hora.

Extracció i col·locació de les mostres a les plaques de cultiu

Es van anar extraient mecànicament mostres dels estucs sobre bastidor mitjançant un escalpel de punta arrodonida, disposant-les a les plaques de cultiu mitjançant pinces (seguint el mateix procediment que en l'anterior cultiu) segons la disposició escollida. Un cop passada l'hora de la impregnació, els discs es van retirar i es va extreure mostra del fragment d'estuc subjacent,¹¹⁴ acabant d'introduir les mostres restants a les plaques d'agar.



Fig. 45 Extracció de mostres localitzades allà on es van col·locar els discs de cel·lulosa impregnats (Fotografia: Rosa Rocabayera)

Les plaques es van mantenir dins de la cambra de microcultiu, a uns 22 °C. Passats tres dies, no mostraven cap activitat de creixement notable. Així doncs, es van tornar a revisar passats setze dies a partir de la inoculació, quan es van extreure els resultats i comparatives. A més a més, es van afegir digitalment els halos d'inhibició observats i intuïts a les diferents plaques.

¹¹⁴ Es va observar una dificultat notable en l'extracció d'estuc després de la impregnació, ja que s'esmicolava molt fàcilment i no va ser possible extreure un fragment únic de mostra en aquests casos.

IMPREGNAT	NO IMPREGNAT
CARBONAT CÀLCIC + COLA 1:7 + FUNGICIDA	
<p>S'observa una tendència del <i>Cladosporium</i> cap als estucs d'oli de nim i oli de te. Tot i que l'estuc amb oli d'absenta presenta soques de fong (potser causats per una caiguda d'espores en la inoculació), s'intueix un halo al seu voltant.</p>	<p>L'estuc amb oli de te presenta un halo d'inhibició més ampli que en els altres casos.</p>
SULFAT CÀLCIC + COLA 1:7 + FUNGICIDA	
<p>L'oli d'absenta presenta l'estuc amb un halo d'inhibició més evident, seguit de l'oli de clau i el de nim. L'estuc amb oli de te s'ha vist afectat per una altra floridura no identificada, però hi ha una colònia important concentrada de <i>Cladosporium</i> al costat de l'estuc amb oli de te.</p>	<p>De nou, l'estuc amb oli de nim i el de clau presenten la menor activitat biocida davant les soques de fong, mentre els estucs amb oli d'absenta i de te semblen provocar una major repulsió. Tanmateix, cal esmentar la presència d'un fong filamentós blanc per tota la superfície.</p>

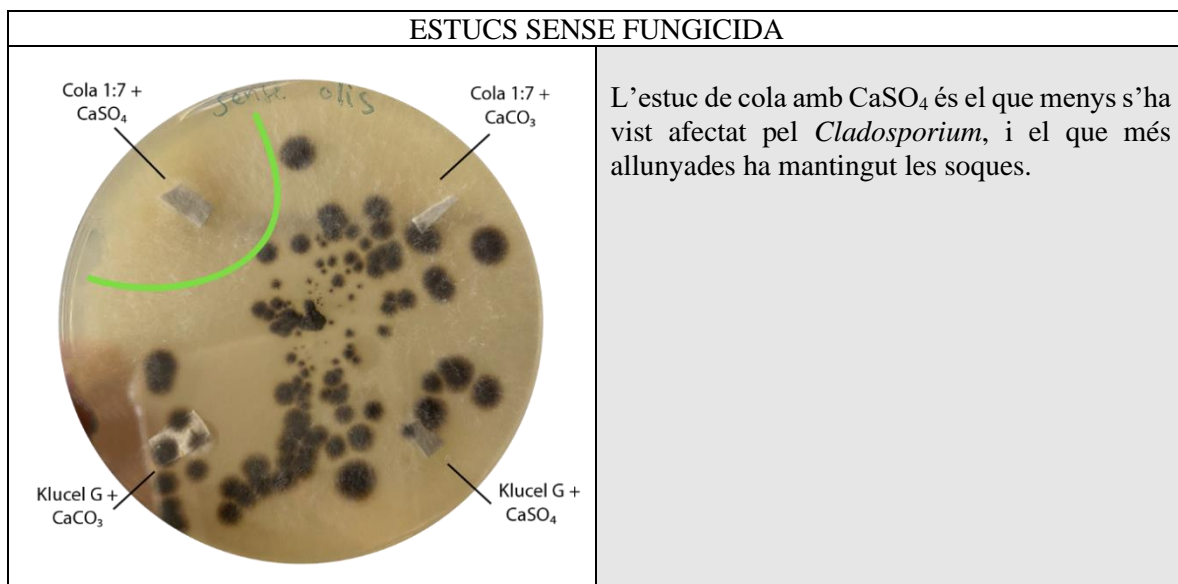


Fig. 46 Resultats i interpretacions del creixement a les plaques de cultiu després de 16 dies (Taula: Laura Romani)

Després d'observar els resultats, s'ha cregut possible que moltes espores s'hagin pogut dispersar en el moment de la inoculació. Això s'ha estimat en veure que el fong no prospera cap a les peces, de manera que en general, la inoculació no ha seguit un comportament com el que sol seguir un antibiograma habitual, en el qual s'aprecien halos d'inhibició evidents i la proliferació de microorganismes resulta més homogènia (Fig. 47).

Tanmateix, sí que s'han pogut apreciar certs halos d'inhibició, alguns més notables que altres, i que permeten discernir una certa tendència i característiques, com ara l'eficàcia més gran de l'oli essencial d'absenta i del de te, i la baixa activitat fungicida de l'oli de nim, fet que concorda bastant amb l'ús comú de l'oli de nim com a insecticida, i no com a fungicida.



Fig. 47 Resultats habituals en un antibiograma (Fotografia: <<https://www.laboratorio-bonacho.com>>) [Consulta: 28 abril 2023].

Respecte a la tècnica d'impregnació d'olis essencials mitjançant discs de cel·lulosa, contràriament al pensat en un inici, les plaques de cultiu sense olis impregnats han presentat uns halos d'inhibició més notables que en les plaques de cultiu amb fungicides impregnats. No s'ha conclòs un motiu concret per aquest fenomen, tot i que podria haver-se donat per un temps insuficient d'actuació o una aplicació poc adient.

Un altre possible motiu, potser amb més arguments a favor, seria el fet que la impregnació dels estucs va provocar una dificultat per la posterior extracció mecànica de les mostres, fins tal punt que l'estuc s'esmicolava durant les extraccions. Així doncs, aquest afebliment estructural pot haver marcat una diferència en l'activitat biocida, i probablement si es poguessin haver extret fragments més grans d'estuc (com en el cas de les plaques sense estucs impregnats), l'efectivitat fungicida hagués sigut major.

Tanmateix, també podria caber la possibilitat que els olis essencials provoquin una major proliferació fúngica, la qual cosa contradiria els estudis plantejats fins ara, i requeriria nous estudis per confirmar-ho.

3.4. Resultats pràctics

A continuació s'exposen les conclusions principals extretes de les diferents proves i estudis realitzats al treball:

Descripció de l'apartat	Conclusions / Observacions
3.2.1. Cambra d'humitat	El bastidor va acabar més tensat, però no va presentar clivelles, trencaments ni solubilitzacions notables.
3.2.2. Estufa amb alta T°	La tela es va destensar en gran manera, però tampoc va provocar trencaments ni es va observar cap alteració.
3.2.3. Radiació UV	No es van apreciar canvis a simple vista, tot i que teòricament la radiació va accelerar l'envelliment i degradació, a banda d'inhibir l'activitat de possibles microorganismes presents.
3.2.4. Reflectografia IR	Es va fer evident l'opacitat més notable de la càrrega de carbonat càlcic en comparació al sulfat càlcic, el qual és més penetrat per les ones d'espectre IR.
3.2.4. Fluorescència UV	Destaca la tonalitat càlida dels estucs amb oli de nim incorporat, respecte als altres.
3.2.4. Reflectografia UV	Tot i ser compostos de diferent origen, quasi tots els estucs presenten un comportament similar reflectint la llum ultraviolada.
3.2.5. Espectrofotòmetre	Els estucs amb sulfat càlcic pateixen una major desviació de color respecte als estucs amb carbonat càlcic.
3.2.5. Colorímetre	No resulta un bon substitut per l'espectrofotòmetre, tot i que es podria valorar una correcció de valors manual, donat que, en general, dona uns valors molt similars.
3.2.6. Proves de pH	Després d'estar sota alta humitat, alta temperatura i radiació ultraviolada, el pH dels estucs es torna més àcid.
3.2.7. Tensió superficial	Es veu afectada pel tipus de fungicida emprat, tot i que la majoria d'estucs tenen una tensió superficial mitjana.
3.2.8. Resistència mecànica	Els estucs de carbonat càlcic resulten més durs que els de sulfat càlcic.
3.3.1. Plaques DRBC	Tots els estucs, amb fungicida o sense, s'han vist afectats externa i internament per una espècie o altra de fong, excepte els estucs de la marca Aguaplast®.
3.3.2. Plaques Müller-Hinton	Els estucs amb oli essencial d'absenta i de te han mostrat una major tendència a inhibir el creixement de fongs.

Fig. 48 Recopilació dels resultats pràctics de les diferents proves i exàmens (Taula: Laura Romani)

3.5. Interpretació i comparativa dels resultats

Un cop obtinguts i valorats els resultats, en aquest últim apartat s'han volgut recopilar algunes observacions personals respecte a la realització de les diferents proves.

En primer lloc, destacaria l'examen de canvi i desviació del color un cop el bastidor estucat va estar sota cambra d'humitat, estufa amb alta temperatura i radiació ultraviolada. Com les **proves de color** es van repetir en acabar les tres, i no un cop després de cada prova, realment no coneixem si el canvi de color s'ha degut majoritàriament a alguna de les tres proves, o a totes en conjunt. Personalment, considero que s'ha degut principalment a l'estada sota radiació ultraviolada, però, de nou, caldria comprovar-ho mitjançant una repetició de les proves i un major nombre d'anàlisis, per tal de valorar si resulta essencial mantenir les proves d'humitat i temperatura o, si al contrari, es podrien obviar.

Seguint amb les proves de color, després d'haver emprat dos aparells per a la mesura cromàtica, considero que els resultats amb espectrofotòmetre són més fiables i acurats. Tanmateix, en cas de no disposar de suficients recursos, el colorímetre també dona resultats aproximats, probablement més adequats en casos de proves de colors diferents, i no tant en estucs, on les variacions cromàtiques solen ser mínimes. Així i tot, tal com ha passat en el nostre cas, cal assegurar-se que el colorímetre no estigui desequilibrat.

En segon lloc, respecte a les **proves de pH**, de la mateixa manera que amb la desviació de color, no hem pogut saber exactament a què s'ha degut la disminució del pH dels estucs. Tanmateix, tenint en compte que els fongs proliferen més fàcilment en substrats amb pH àcid, resultarien rellevants els resultats que s'han obtingut respecte a l'estabilització del pH segons la concentració d'oli essencial, de manera que alguns olis podrien evitar en major mesura la proliferació d'aquests microorganismes, en disminuir l'acidificació de l'estuc en condicions d'alta temperatura i humitat.

Quant als **exàmens fotogràfics (IR i UV)**, tot i haver donat certa informació, realment no han aportat dades d'especial rellevància. Considero que aquestes tècniques, sense una recerca més profunda referent a les característiques, causes i conseqüències (per exemple, enfocant el treball en aquest camp), no atorguen dades importants pel que fa a aquest tema d'estudi.

Les **proves de tensió superficial** no han donat dades molt rellevants respecte a la porositat de la superfície, tot i que, a causa de la diversa naturalesa dels estucs testejats, si ha permès entendre millor l'afectació que la humitat i presència d'aigua pot tenir a sobre dels mateixos.

Amb l'estudi de la **resistència mecànica**, s'ha pogut valorar mitjançant el tacte, l'oïda i la vista, la degradació estructural i resistència dels diferents estucs, de manera que considero que es tracta d'una prova interessant i rellevant per realitzar en aquest tipus d'estudi. A banda, en cas de deixar-la en un ambient exterior o a la intempèrie, el trencament i diferent absorció/bioreceptivitat de les superfícies dels diversos estucs podria aportar alhora molta informació addicional.

Per altra banda, l'estudi realitzat dels **estucs en microcultiu** ha suggerit molts dubtes no resolts, com ara el motiu de la proliferació d'un nombre tan variat de colònies, la inhibició d'un tipus de fong per la presència d'un altre i, per tant, el com s'haurien comportat les mostres i els fongs inoculats si no haguessin aparegut altres colònies. Tanmateix, els evidents resultats de les massilles ja preparades davant la proliferació dels fongs també han fer sorgir

la idea d'afegir una concentració molt més elevada d'olis essencials com a fungicides. Així i tot, cal tenir present el gran nombre de variants i factors presents en el microcultiu. Personalment, considero que l'ús d'un menor nombre de mostres en una mateixa placa, i un seguiment més proper i diari seria beneficiós per poder extreure informació d'interès i amb menor possibilitat de veure's interrompuda o distreta per altres factors.

Seguint amb aquest últim punt, però referent a l'estudi amb mostres impregnades d'oli, tenint en compte l'ús pràctic dels estucs, considero que no és una prova representativa per l'elaboració i estudi dels estucs. Tanmateix, sí que considero que l'antibiograma és útil per comparar l'acció de diferents fungicides. Per aquest motiu, penso que es podrien continuar estudiant diferents olis mitjançant aquesta tècnica, per després aplicar els més efectius dins dels estucs, i estudiar-los novament.

4. CONCLUSIONS

El present treball, centrat en l'estudi de l'efectivitat biocida dels olis essencials en la constitució d'estucs per pintura sobre tela, m'ha permès posar en pràctica els coneixements adquirits al llarg dels quatre anys de carrera, aplicant la metodologia d'investigació i el treball en laboratori relacionat amb la pràctica de la conservació-restauració, els fonaments de la biologia i la química, l'estudi de materials artístics i els criteris i tractaments de conservació preventiva i curativa.

M'ha semblat molt interessant treballar en la investigació de nous materials, en aquest cas els olis essencials, i el fet de no haver-los tractat abans m'ha permès fer una recerca pròpia basada en fonts relacionades, gràcies als coneixements referents a les tècniques de documentació que he anat adquirint aquests darrers anys. A més a més, la pràctica en l'elaboració dels estucs m'ha permès guanyar experiència i tacte a l'hora de manipular aquests preparats imprescindibles per la tasca del conservador-restaurador, com també el treball amb diferents estucs i la flexibilitat desitjada.

El treball al laboratori m'ha ensenyat la sensibilitat i cura que requereixen els estudis analítics i de laboratori, sumat al fet que hi ha molts factors a tenir en compte i que poden alterar els resultats, i per tant cal fer un plantejament molt rigorós preveient totes les variables possibles, per minimitzar el marge d'error i les possibilitats de contaminació. En tot cas, he après a treballar al laboratori tant independentment com sota supervisió i he pogut veure de primera mà el funcionament i organització necessaris per dur a terme un estudi de laboratori.

Aquest treball m'ha permès crear una nova línia d'investigació a l'escola, centrada en l'estudi de materials biodegradables i no perjudicials per al medi ambient com a fungicides per a la seva aplicació en tractaments sobre patrimoni artístic. En el cas d'aquest treball, s'ha pogut observar que els resultats obtinguts del fungicida a substituir (Nipagin M) no han sobresortit positivament en cap prova específica, per la qual cosa podem dir que els olis essencials podrien ser una opció perfectament raonable per la seva substitució, això sí, amb un seguit d'anàlisis complementàries per fonamentar bé els efectes que tenen i comprovar amb major precisió les propietats antifúngiques.

Es tracta d'una primera via o fase en la recerca que caldria fer, i la meua proposta és que es continués aquesta investigació per les següents vies:

- Estudi analític d'un gran nombre d'olis essencials per veure quins són els més efectius.
- Estudi analític d'olis essencials en estucs a diferents concentracions (1%, 5%, 10%, 15%) fins a veure quin és el percentatge mínim amb el qual té un funcionament bo com a fungicida.
- Estudi de l'activitat fúngica de diferents estucs elaborats al laboratori i amb olis essencials que han comprovat ser efectius.
- Estudi del comportament d'estucs reintegrats cromàticament i preparats amb oli essencial en la seva composició.

A l'hora de preparar un estuc sempre s'haurà de tenir en compte les especificitats de l'obra original: característiques tècniques, mida de les pèrdues, condicions a què estaran exposades després de la intervenció, els tractaments previs si n'ha patit, entre d'altres.

Continuant amb les observacions fetes per altres autors, penso que seria molt important que es fes un seguiment dels canvis que han patit els materials i estucs afegits sobre les obres d'art intervingudes, ja que l'envelliment sol diferir del de la peça original per diferents factors. A més, aquest seguiment ens permetria valorar de manera més acurada i obtenir més informació sobre la idoneïtat dels materials en l'àmbit de la conservació-restauració.

Respecte a l'estudi del microcultiu en plaques d'agar, faria les següents consideracions i millores que penso cal tenir molt en compte en un futur estudi similar, i que molt probablement han condicionat els resultats i la proliferació fúngica:

- **Aïllament dels fongs a partir d'una mostra contaminada:** caldria inocular i aïllar els fongs d'estudi diverses vegades, per tal de garantir una major "puresa" de l'espècie concreta, disminuint el risc de poder inocular posteriorment més d'una espècie de fong no desitjat.
- **Higiene estricta durant la manipulació de les mostres:** guants nets, i renovats cada poc temps si fa falta; neteja constant dels estris (pinces, caixes d'emmagatzematge...), no posar en contacte les mostres amb superfícies de què no es coneix la seva esterilitat, i evitar el seu contacte amb les mans.
- **Elaboració de les provetes al laboratori:** per disminuir en gran manera la possible contaminació entre diferents espais, reduir el nombre de viatges entre instal·lacions i aules, i per exposar el mínim les mostres a agents contaminants, podent probablement obtenir resultats més precisos i acurats.
- **Seguiment proper de la incubació:** a partir de les 18 hores i les 24 hores des que s'ha inoculat la mostra de fong, anotant les observacions i fent les fotografies pertinents per tenir documentada l'evolució.

A causa d'aquesta gran varietat de factors, opino que cal realitzar aquests estudis de manera més centrada, potser no amb tantes variables si les infraestructures o l'equip no permeten realitzar un estudi de laboratori amb totes les garanties. Per la notable diversitat de productes fungicides, i l'esmentada difícil predicció de la longevitat dels biocides, penso que és necessari continuar investigant en aquesta línia i fer un seguiment dels resultats.

5. BIBLIOGRAFIA I RECURSOS ELECTRÒNICS

Treballs de laboratori i articles analítics

CALVO TORRAS, M.; MANSO, S. “El uso de materiales cementicios como sustrato biológico”. *UABDivulga* [blog], 29 de juny de 2015. <<https://www.uab.cat/web/detalle-noticia/el-uso-de-materiales-cementicios-como-sustrato-biologico-1345680342040.html?noticiaid=1345686918495>> [Consulta: 17 abril 2023].

FONTANAY, S.; MOUGENOT, M.; DUVAL, R. “Évaluation des activités antibactériennes des huiles essentielles et/ou de leurs composants majoritaires”. *Hegel*. Vol. 5 (2015), núm. 2, p. 109-118. ISSN 2269-0530

FUSTER LÓPEZ, L. [et al.] “Idoneidad estructural de las masillas de relleno empleadas en pintura sobre lienzo. ¿Qué estamos buscando?”. A: *XVI Congreso Internacional de Conservación y Restauración de Bienes Culturales (Valencia 2, 3 y 4 de noviembre de 2006)*. València: Universitat Politècnica de València, 2006, p. 1299-1314. ISBN 84-8363-025-7. Disponible en línia a: <<https://repository.si.edu/handle/10088/36009>> [Consulta: 1 març 2023].

KOESTLER, R. [et al.] “Visual effects of selected biocides on easel painting materials”. *Studies in Conservation*. Vol. 38 (1993), núm. 4, p. 265-273. ISSN 2047-0584. Disponible en línia a: <<https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1179/sic.1993.38.4.265>> [Consulta: 16 abril 2023].

LUCAS, C. « *L'asphalte même est un miroir* » *Étude et conservation de sept tirages de la Bibliothèque Historique de la Ville de Paris Traitement aux vapeurs d'éthanol des gélatines photographiques altérées par des micro-organismes*. Directora: Mme Anne Cartier-Bresson. Treball de final de Master inèdit. Institut national du patrimoine, département des restaurateurs. Disponible en línia a: <<https://www.researchgate.net/profile/Chloe-Lucas-9>> [Consulta: 15 febrer 2023].

MARTÍNEZ CARRIÓN, R.; ROCABAYERA VIÑAS, R. “Els olis essencials. Conservació preventiva en el control microbiològic”. *UNICUM*, 2011, Núm. 10, p. 135-141, ISSN 1579-3613. Disponible en línia a: <<https://raco.cat/index.php/UNICUM/article/view/287941>> [Consulta: 2 octubre 2022].

MOSEGUI TRIAS, C. *Estudi d'aglutinants tradicionals i sintètics en reintegració matèrica i cromàtica*. Tutora: Lídia Balust Claverol. Treball final de grau. Barcelona: Escola Superior de Conservació i Restauració de Béns Culturals de Catalunya, 2019.

PALLA, F. [et al.] “Essential Oils as Natural Biocides in Conservation of Cultural Heritage”. *Molecules*. Vol. 25 (2020), núm. 3, p. 730. ISSN 1420-3049. Disponible en línia a: <<https://www.mdpi.com/1420-3049/25/3/730>> [Consulta: 23 desembre 2022].

POYATOS-JIMÉNEZ, F. [et al.] “Fungal and Bacterial Biodeterioration of Outdoor Canvas Paintings: The Case of the Cloisters of Quito, Ecuador”. *Critical Reviews™ in Eukaryotic Gene Expression*. Vol. 31 (2021), núm. 3, p. 45-63. ISSN: 2162-6502. Disponible en línia a: <https://idus.us.es/bitstream/handle/11441/130003/FUNGAL_AND_BACTERIAL_2021_c_ompressed.pdf?sequence=1&isAllowed=y> [Consulta: 18 abril 2023].

RAKOTONIRAINY, M.S.; LAVÉDRINE, B. “Screening for antifungal activity of essential oils and related compounds to control the biocontamination in libraries and archives storage areas”. *International Biodeterioration & Biodegradation*. Vol. 55, núm. 2, p. 141-147. ISSN 0964-8305. Disponible en línia a: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0964830504001313>> [Consulta: 13 febrer 2023].

SALINAS NOLASCO, M.; HATCHONDO ROUX, F. “Evaluación del proceso de limpieza del lienzo de Cuauquechollan a través de mediciones colorimétricas”. *Conserva* (2005), núm. 9, p. 56.

VĂCAR, C. [et al.]. “Diversity and Metabolic Activity of Fungi Causing Biodeterioration of Canvas Paintings”. *Journal of Fungi*. Vol. 8 (2022), núm. 8, p. 589. ISSN 2309-608X. Disponible en línia a: <<https://www.mdpi.com/2309-608X/8/6/589>> [Consulta: 18 abril 2023].

VĂZQUEZ, C.; ALONSO, J.; BOTELLA, M. “Fungal contamination of Spanish easel paintings of the eighteenth and nineteenth centuries”. *Studies in Conservation*. Vol. 37 (1992), núm. 2, p. 25-25. ISSN 2047-0584. Disponible en línia a: <<https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1179/sic.1992.37.s2.025>> [Consulta: 15 abril 2023].

ZUCCONI, L. [et al.] “Fungi Affecting Wall Paintings of Historical Value”. *Applied Sciences*. Vol. 12 (2022), núm. 6, p. 2988. ISSN 2076-3417

Monografies i articles teòrics

ALLSOPP, D.; SEAL, K.; GAYLARDE, C. *Introduction to Biodeterioration: Introduction*. Cambridge: Cambridge University Press, 2010, p. 1-10. ISBN 978-0521528870. Disponible en línia a: <<https://www.cambridge.org/core/books/abs/introduction-to-biodeterioration/introduction/44DAFEF14EE4895E3DC23CB787504DB7>> [Consulta: 14 abril 2023].

BALUST CLAVEROL, L. *Teoria i pràctica de la conservació i restauració de béns pictòrics II. Apunts de l'assignatura inèdits*. Barcelona: Escola Superior de Conservació i Restauració de Béns Culturals de Catalunya (ESCRBCC), 2022-2023.

BOUSTEAD, W. “The conservation of Works of art in tropical and sub-tropical zones”. *Studies in Conservation*. Vol. 6 (1961), núm. 1, p. 73-78. ISSN 2047-0584. Disponible en línia a: <<https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1179/sic.1961.s019>> [Consulta: 17 març 2023].

CANEVA, G.; NUGARI, M.P.; SALVADORI, O. *La biología en la restauración*. Guipúzcoa: Nerea, 2013. ISBN 978-8489569485

ESCUADERO LEGORBURU, M. P. *Criterios sobre la reintegración de lagunas en obras de arte y trascendencia del estuco en el resultado final según su composición y aplicación*. Director: María Teresa Escohotado Ibor. Tesi doctoral inèdita. Universidad del País Vasco,

Facultad de Bellas Artes, departamento de Pintura. Lejona: Servicio editorial de la Universidad del País Vasco, 1995.

FUSTER LÓPEZ, L.; CASTELL AGUSTÍ, M.; GUEROLA BLAY, V. *El estuco en la restauración de pinturas sobre lienzo: criterios, materiales y procesos*. València: Universitat Politècnica de València, 2008. ISBN 9788483632215

GÓMEZ GONZÁLEZ, M. L. *La restauración: Examen científico aplicado a la conservación de obras de arte*. Madrid: Catedra, 2005. ISBN 9788437616377

HILL STONER, J.; RUSHFIELD, R. *Conservation of Easel Paintings*. London i Nova York: Routledge, Taylor & Francis Group, 2012. ISBN 9780750681995

KNUT, NICOLAUS. *The Restoration of Paintings*. Colònia: Könemann, 1999. ISBN 3-89508-922-2

MATTEINI, M.; MOLES, A. *La química en la restauración: los materiales del arte pictórico*. 2a ed. San Sebastián: Nerea, 2008. ISBN 9788489569546

MORALES, R. [et al.] “Extractos naturales para la desinfección y desinsectación de bienes culturales. Las plantas medicinales y el patrimonio histórico”. A: MINISTERIO DE EDUCACIÓN, CULTURA Y DEPORTE. *La Ciencia y el Arte IV*. Madrid: Subdirección General de Documentación y Publicaciones, 2013, p. 148-162. ISBN 978-92-0-000140-6. Disponible en línea a: <https://www.libreria.culturaydeporte.gob.es/libro/la-ciencia-y-el-arte-iv-ciencias-experimentales-y-conservacion-del-patrimonio_4555/> [Consulta: 16 abril 2023].

PICAZO, J. *Métodos básicos para el estudio de la sensibilidad a los antimicrobianos* [En línea]. <<https://www.seimc.org/contenidos/documentoscientificos/procedimientosmicrobiologia/seimc-procedimientomicrobiologia11.pdf>> [Consulta: 12 abril 2023].

PINO ALEA, J. A. *Aceites esenciales: química, bioquímica, producción y usos*. La Habana: Editorial Universitaria, 2015. ISBN 978-959-16-2556-4.

REYES-JURADO, F. [et al.] “Essential Oils: Antimicrobial Activities, Extraction Methods, and Their Modeling”. *Food Engineering Reviews*. Vol. 7 (2015), p. 275-297. ISSN 1866-7929. Disponible en línea a: <<https://link.springer.com/article/10.1007/s12393-014-9099-2>> [Consulta: 26 febrer 2023].

ROCABAYERA VIÑAS, R. *Fonaments de la biologia i les ciències de la Terra I*. Apunts de l'assignatura inèdits. Barcelona: Escola Superior de Conservació i Restauració de Béns Culturals de Catalunya (ESCRBCC), 2019-2020.

ROCABAYERA VIÑAS, R. *Materials II*. Apunts de l'assignatura inèdits. Barcelona: Escola Superior de Conservació i Restauració de Béns Culturals de Catalunya (ESCRBCC), 2020-2021.

ROSSMOORE, H. *Handbook of biocide and preservative use*. Berlin: Spring, 1995. ISBN 0751402125

TALENS OLIAG, P. Evaluación del color y tolerancia del color en alimentos a través del espacio CIELAB. Article docent. València: Universitat Politècnica de València, 2017. Disponible en línia a: <<https://riunet.upv.es/handle/10251/83392>> [Consulta: 16 abril 2023].

TONGNUANCHAN, P.; BENJAKUL, S. “Essential Oils: Extraction, Bioactivities, and Their Uses for Food Preservation”. *Journal of Food Science*. Vol. 79 (2014), núm. 7, p. 231-249. ISSN 1750-3841. Disponible en línia a: <<https://ift.onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1111/1750-3841.12492>> [Consulta: 25 febrer 2023].

URZÌ, C.; DE LEO, F. “Biodeterioration of Cultural Heritage in Italy: State of Art”. *Research Gate* [blog], Desembre 2001. <https://www.researchgate.net/publication/237471011_Biodeterioration_of_Cultural_Heritage_in_Italy_State_of_Art> [Consulta: 17 abril 2023].

VALENTÍN, N. “La biología y los bienes culturales. Una amenaza y una herramienta universal para conservar y restaurar. Su evolución en entornos geográficos diversos”. A: MINISTERIO DE EDUCACIÓN, CULTURA Y DEPORTE. *La Ciencia y el Arte VII*. Madrid: Subdirección General de Atención al Ciudadano, Documentación y Publicaciones, 2020, p. 15-43. ISBN 978-84-8181-760-7. Disponible en línia a: <https://www.libreria.culturaydeporte.gob.es/libro/la-ciencia-y-el-arte-vii-ciencias-experimentales-y-conservacion-del-patrimonio_4554/> [Consulta: 17 abril 2023].

VALGAÑÓN, V. *Biología aplicada a la conservación y restauración*. Madrid: Síntesis, 2008. ISBN 9788497565776

Recursos electrònics

AGENCIA ESPAÑOLA DE MEDICAMENTOS Y PRODUCTOS SANITARIOS. *Permetrina* [En línia]. <<https://www.aemps.gob.es/informa/notasinformativas/medicamentosveterinarios-1/seguridad-2/2004/ni-permetrina/>> [Consulta: 19 abril 2023].

ARUMÍ ROVIRA, M. “Medios de Cultivo”. *Microbiología para humanos* [blog], 2 d'octubre de 2019. <<https://microbiologiaparahumanos.wordpress.com/2019/10/02/nuevo-apartado-medios-de-cultivo/>> [Consulta: 20 abril 2023].

BLEND OF BITES. *Is Vinegar a Preservative: Preserving Food With Vinegar*. [En línia]. <<https://blendofbites.com/is-vinegar-a-preservative/>> [Consulta: 1 març 2023].

CTS. *Alumbre de roca (alumbre de potasio)* [En línia]. <<https://shop-espana.ctseurope.com/341-alumbre-de-roca-alumbre-de-potasio>> [Consulta: 27 febrer 2023].

ESSENCIALES. *Aceite de Neem (Nim)* [En línia]. <<https://www.essenciales.com/aceites/aceite-nim-neem-1-presion-frio-bio.html>> [Consulta: 2 març 2023].

- ESSENTIAL INGREDIENTS. *Nipagin M* [En línia]. <<https://www.essentialingredients.com/msds/Nipagin%20M.pdf>> [Consulta: 18 abril 2023].
- FOTOGASULL. *Fotografía científica* [En línia]. <<https://fotogasull.art/es/fotografia-cientifica/>> [Consulta: 17 abril 2023].
- GARCÍA, E. *Cálculos colorimétricos en Excel* [En línia]. <<https://rgbcmyk.com.ar/es/xla/>> [Consulta: 16 abril 2023].
- GRUPO ESPAÑOL IIC. *Cloruro de benzalconio* [En línia]. <<https://www.ge-iic.com/fichas-tecnicas/biocidas-herbicidas-etc/cloruro-de-benzalconio/>> [Consulta: 15 abril 2023].
- INSTITUTO NACIONAL DE SEGURIDAD Y SALUD EN EL TRABAJO. *Alternaria spp.* [En línia]. <<https://www.insst.es/agentes-biologicos-basebio/hongos/alternaria-spp>> [Consulta: 16 abril 2023].
- INSTITUTO NACIONAL DE SEGURIDAD Y SALUD EN EL TRABAJO. *Cladosporium spp.* [En línia]. <<https://www.insst.es/agentes-biologicos-basebio/hongos/cladosporium-spp>> [Consulta: 16 abril 2023].
- MCVEAN, A. *Are All Oils Essential? Are Essential Oils Even Oils?* [En línia]. <<https://www.mcgill.ca/oss/article/health-you-asked/are-all-oils-essential-are-essential-oils-even-oils>> [Consulta: 14 abril 2023].
- NAISSANCE. *Clavo Bio – Aceite Esencial* [En línia]. <<https://es.naissance.com/products/clavo-bio-aceite-esencial-100-puro-certificado-ecologico>> [Consulta: 1 març 2023].
- NATIONAL INSTITUTE OF ENVIRONMENTAL HEALTH SCIENCES. *Essential Oils* [En línia]. <<https://www.niehs.nih.gov/health/topics/agents/essential-oils/index.cfm>> [Consulta: 26 febrer 2023].
- NATURAL PIGMENTS. *Phenol (Carbolic Acid)*. [En línia]. <<https://www.naturalpigments.com/phenol-carbolic-acid.html#learn-about-phenol>> [Consulta: 2 març 2023].
- NATURAL POLAND. *Clorocresol* [En línia]. <<https://naturalpoland.pl/es/productos/productos-para-la-industria-cosmetica/materias-primas-para-cosmeticos/clorocresol/#:~:text=El%20clorocresol%20es%20una%20sustancia,de%20heridas%20y%20lesiones%20cutáneas.>> [Consulta: 19 abril 2023].
- PLANTAS Y HONGOS. *Ascomycota* [En línia]. <<https://www.plantasyhongos.es/hongos/Ascomycota.htm>> [Consulta: 18 abril 2023].
- REAL ACADEMIA NACIONAL DE MÉDICINA DE ESPAÑA. *Fómite* [En línia]. <<http://dtme.ranm.es/terminos/fomite.html?id=233>> [Consulta: 15 abril 2023].
- ROSSEL, L. *Fluorescencia*. [En línia]. <<https://www.luis-rossel.com/fluorescencia>> [Consulta: 15 abril 2023].

SORIA NATURAL. *Ajenjo* [En línia]. <<https://www.sorianatural.es/enciclopedia-de-plantas/ajenjo>> [Consulta: 19 març 2023].

TORMO MOLINA, R. *Plantas y hongos* [En línia]. <<https://plantasyhongos.es/herbarium/htm/especies.htm>> [Consulta: 14 abril 2023].

UNIVERSITY OF MINNESOTA. *Fungal Glossary* [En línia]. <<https://static1.squarespace.com/static/58ed20e22994cac6dfee01f8/t/5cf83726314ec60001e30673/1559770919642/Indoor+Fungi+Resources+-+DEHS%2C+UMN.pdf>> [Consulta: 15 abril 2023].

YORDÁN, E. *Ajenjo: propiedades y para qué sirve* [En línia]. <<https://www.ecologiaverde.com/ajenjo-propiedades-y-para-que-sirve-4064.html>> [Consulta: 27 febrer 2023].

6. ÍNDEX D'IL·LUSTRACIONS

Figura	Descripció	Pàgina
Fig. 1	Elaboració d'un estuc de cola de conill amb sulfat càlcic (Fotografia: Laura Romani)	7
Fig. 2	Estucs sobre un suport de tela exposat a la intempèrie, on s'observa una important afectació fúngica (Fotografia: Laura Romani).	10
Fig. 3	Conidiòfors d' <i>Alternaria</i> sp. (Fotografia: < https://phil.cdc.gov >) [Consulta: 16 abril 2023].	11
Fig. 4	Aspecte macroscòpic d' <i>Alternaria</i> sp. (Fotografia: < https://phil.cdc.gov >) [Consulta: 16 abril 2023].	12
Fig. 5	Imatges macro i microscòpiques de l'espècie <i>Cladosporium caprifimosum</i> (forma part del complex d'espècies del C. Cladosporioides), on s'observa el fong en microcultiu PDA, OA i SNA; els conidiòfors (d), ramoconidis (e) i conidis (f), (ITURRIETA-GONZÁLEZ, I; GARCÍA, D.; GENÉ, J. "Novel species of <i>Cladosporium</i> from environmental sources in Spain". <i>MycoKeys</i> . Vol. 77, p. 12. ISSN 1314-4057).	13
Fig. 6	Fulles de l'arbre del te (Fotografia: < www.plantasyhongos.es >) [Consulta: 16 abril 2023].	17
Fig. 7	Fulles i flors del donzell (Fotografia: < www.plantasyhongos.es >) [Consulta: 17 abril 2023]	18
Fig. 8	Arbre de nim (Fotografia: < www.plantasyhongos.es >) [Consulta: 17 abril 2023].	18
Fig. 9	Arbre de clau (Fotografia: < https://www.ferquima.com.br >) [Consulta: 19 abril 2023].	19
Fig. 10	Identificació i característiques dels olis essencials emprats en el present estudi (Taula: Laura Romani)	19
Fig. 11	Distribució dels estucs sobre suport de tela en bastidor, i la llegenda explicativa dels colors (Taula: Laura Romani)	21
Fig. 12	Tallat del motlle de silicona (Fotografia: Laura Romani)	21
Fig. 13	Envasos de cola + fungicida afegit (Fotografia: Laura Romani)	23
Fig. 14	Distribució dels recipients (Gràfic: Laura Romani)	23
Fig. 15	Aplicació de l'estuc sobre el bastidor mitjançant una espàtula metàl·lica rígida (Fotografia: Laura Romani)	23
Fig. 16	Localització de l'error de localització entre els estucs 18 i 19 (Esquema: Laura Romani)	24
Fig. 17	Registre de les condicions termohigromètriques durant els primers nou dies (Gràfic: Datalogger Extech RHT10)	25
Fig. 18	Anvers i revers del bastidor en sortir de l'estufa amb temperatura elevada (Fotografies: Laura Romani)	26
Fig. 19	Posicionament del bastidor davant la radiació ultraviolada (Fotografia: Laura Romani)	26
Fig. 20	RIR tallada a 720 nm (Fotografia: Laura Romani)	27
Fig. 21	RIR tallada a 950 nm (Fotografia: Laura Romani)	27
Fig. 23	RIR final a 950 nm (Fotografia: Laura Romani)	28
Fig. 22	RIR final a 720 nm (Fotografia: Laura Romani)	28
Fig. 25	Fluorescència UV després de les proves (Fotografia: Laura Romani)	29
Fig. 24	Fluorescència UV abans de les proves (Fotografia: Laura Romani)	29
Fig. 27	Reflectografia UV final (Fotografia: Laura Romani)	30
Fig. 26	Reflectografia UV inicial (Fotografia: Laura Romani)	30
Fig. 28	Desviació de color dels estucs, mesurats un cop elaborats i un cop havent passat sota humitat, temperatura i radiació UV (Gràfic: Laura Romani)	32
Fig. 29	Distribució dels estucs amb els colors atribuïts i corresponents als emprats en els gràfics (Esquema: Laura Romani)	32
Fig. 30	Diferència de la desviació de color obtinguda amb l'espectrofotòmetre i el colorímetre (Gràfic: Laura Romani)	33
Fig. 31	Mesura del pH sobre l'estuc mitjançant pH-metre de membrana plana (Fotografia: Laura Romani)	34
Fig. 32	Comparativa dels valors de pH obtinguts inicialment i un cop realitzades les proves (Gràfic: Laura Romani)	34
Fig. 33	Valors de pH obtinguts als 28 estucs, abans i després d'haver realitzat les proves (Gràfic: Laura Romani)	35

Fig. 34 Estucs que major canvi de pH han patit (color rosa) segons la concentració de fungicida (Taula: Laura Romaní)	35
Fig. 35 Mesura de l'angle d'humectació de l'estuc 4 (Fotografia: Laura Romaní)	36
Fig. 36 Tensió superficial dels diferents estucs, a major el valor, més hidròfob resulta l'estuc (Gràfic: Laura Romaní)	36
Fig. 37 Duresa dels diferents estucs segons els barems definits, a major valor, major duresa (Gràfic: Laura Romaní)	37
Fig. 38 Extracció d'una mostra de Cladosporium sp. per tal d'inocular les plaques de cultiu (Fotografia: Laura Romaní)	39
Fig. 39 Distribució de les 14 plaques de petri (color rosa) segons les variables seleccionades (Gràfic: Laura Romaní)	39
Fig. 40 Esquemes visuals de la distribució dels estucs a les plaques de Petri. D'esquerra a dreta: estucs orgànics amb fungicida > estucs orgànics sense fungicida > estucs sintètics (Il·lustració: Laura Romaní)	40
Fig. 41 Resultats i interpretacions del creixement fúngic a les plaques DRBC després de 6 dies (Taula: Laura Romaní)	44
Fig. 42 Distribució de les 5 plaques de petri (color groc) segons les variables seleccionades (Gràfic: Laura Romaní)	45
Fig. 43 Esquemes visuals de la distribució dels estucs a les plaques de Petri. D'esquerra a dreta: estucs fets amb carbonat càlcic i 1% d'olis > estucs fets amb sulfat càlcic i 1% d'olis > estucs sense fungicides (Il·lustració: Laura Romaní)	45
Fig. 44 Disc de cel·lulosa impregnat d'oli essencial de te al 15% a sobre de l'estuc de CaCO ₃ amb 1% d'oli de te (Fotografia: Laura Romaní)	46
Fig. 45 Extracció de mostres localitzades allà on es van col·locar els discs de cel·lulosa impregnats (Fotografia: Rosa Rocabayera)	46
Fig. 46 Resultats i interpretacions del creixement a les plaques de cultiu després de 16 dies (Taula: Laura Romaní)	48
Fig. 47 Resultats habituals en un antibiograma (Fotografia: < https://www.laboratorio-bonacho.com >) [Consulta: 28 abril 2023].	48
Fig. 48 Recopilació dels resultats pràctics de les diferents proves i exàmens (Taula: Laura Romaní)	49