

ESTUDI, CARACTERITZACIÓ I TRACTAMENT DE *FOXING* SOBRE PAPERS DEL SEGLE XX D'UNA COL·LECCIÓ DE LITOGRAFIES DE JOSEP MARIA SUBIRACHS

Treball Final de Grau

Èlia Batlle Llorens

Tutora: M. Àngels Balliu Badia

Cotutora: Rosa M^a Rocabayera Viñas

Grau en Ensenyaments Artístics
de Conservació i Restauració de Béns Culturals

Escola Superior de Conservació i Restauració
de Béns Culturals de Catalunya

Especialitat de Conservació i Restauració
de Document Gràfic

Curs 2022 – 2023

Setembre 2023



SUBIRACHS

RESUM

El *foxing* és una alteració que poden patir els suports cel·lulòsics i que es caracteritza pel seu aspecte pigallat. Aquestes taques de coloració marró vermellosa semblant al rovell alteren el suport tant estètica com fisicoquímicament. Aquest treball es centra en recollir informació sobre aquesta alteració per a poder aplicar-la a l'estudi de 9 litografies que pateixen *foxing*, totes elles de Josep Maria Subirachs. Durant tot el treball es marca una estricta diferència entre els tres tipus de paper, tots del segle XX. Es fa una detallada descripció de les seves característiques amb l'ajut de nombroses tècniques analítiques. També es fa ús d'aquestes per a realitzar una caracterització del seu *foxing* així com per a trobar un potencial agent de deterioració comú. A través d'aquest treball s'ha establert un tractament específic per aquesta col·lecció de 9 litografies així com les mesures preventives adients per tal d'evitar el desenvolupament de l'alteració. Aquestes mesures també es troben pensades per prevenir el sorgiment del *foxing* en altres estampes del llegat de Subirachs les quals es troben emmagatzemades en condicions similars a les d'aquestes 9 litografies. Amb aquesta recerca i posterior intervenció es busca proposar noves línies d'investigació a futurs conservadors-restauradors i extrapolar potencialment el tractament proposat per a altres obres amb *foxing*.

Paraules clau: *Foxing*, litografia, Subirachs, ferro, paper modern, segle XX, quelant

ABSTRACT

Foxing is a form of chromatic alteration that cellulose-based materials can suffer from. Foxing discoloration is characterized by its mottled appearance. These reddish-brown stains, resembling rust, alter paper-based artefacts both aesthetically and physiochemically. This study aims to gather information about this alteration to apply it to the study of 9 lithographs made by the same artist, Josep Maria Subirachs, all of them affected by foxing. The prints were made on three distinct types of paper from the 20th century. Therefore, a strict distinction between these three types of paper is maintained throughout the study. A detailed description of their characteristics is provided with the aid of numerous analytical techniques. These techniques are also employed to characterize the presented foxing and to identify a potential common deteriorating agent. Throughout this study, a specific treatment has been established for this collection of 9 lithographs, along with the appropriate preventive measures to inhibit the development of this pathology. These measures are also designed to prevent the occurrence of foxing in other prints from Subirachs' legacy, which are stored under similar conditions to those of these 9 lithographs. With this research and subsequent intervention, the aim of this study is to propose new lines of inquiry to future curators and potentially extrapolate the proposed treatment to other materials enduring foxing.

Keywords: Foxing, lithography, Subirachs, iron, modern paper, 20th century, chelating agent

AGRAÏMENTS

M'agradaria agrair a M. Àngels Balliu, professora de 3r curs de l'especialitat de Conservació i Restauració de l'especialitat de Document Gràfic a l'Escola Superior de Conservació i Restauració de Béns Culturals de Catalunya i tutora també d'aquest treball per tot el suport i motivació constant que m'ha donat a més a més de tot el coneixement, passió i estima envers la nostra especialitat brindats aquests dos darrers anys.

A Rosa M^a Rocabayera Viñas, professora de ciències i cotutora d'aquest treball per a recolzar-me i donar-me totes les eines necessàries per a poder descriure i caracteritzar allò amb què treballàvem en tot moment, per obrir-me els ulls i fer que em qüestionés sempre tot.

A Judit Subirachs-Burgaya, historiadora de l'art i gran pilar d'aquest treball, que m'ha fet redescobrir l'obra de Josep Maria Subirachs i Sitjar, m'ha ajudat a comprendre la naturalesa del treball del seu pare i ha respost tots els meus dubtes amb gran interès i il·lusió.

A Clàudia Subias Solé, a Josep Albert López i a Ingrid Carrillo Igual, companys d'especialitat i amics que m'han acompanyat durant tot aquest llarg procés i m'han ajudat a superar aquest repte sempre amb un ampli somriure.

A Corentin Pape pel seu suport i ajuda constants, per impedir que perdés el fil i animar-me a trobar respostes.

Per últim, també m'agradaria agrair a la meva família pel seu suport incondicional i per deixar que tracés el camí que he acabat seguint en la meva vida amb el meu propi criteri, sense influenciar-me en cap cas, recolzant-me, i deixant que escollís en tot moment allò que més estimava.

ÍNDEX

1	INTRODUCCIÓ	7
1.1	Justificació	7
1.2	Estat de la qüestió	8
1.3	Hipòtesis i objectius	8
1.4	Metodologia	9
1.5	Parts del treball.....	10
	BLOC TEÒRIC	11
2	NATURALESIA DEL FOXING	11
2.1	Definició	11
2.2	Tipus de foxing	13
2.3	Potencials agents de deterioració i els seus mecanismes d'alteració .	15
	2.3.1 <i>Microorganismes</i>	16
	2.3.2 <i>Contaminació amb partícula metàl·lica</i>	17
	2.3.2.1 <i>Provenença de les partícules metàl·liques</i>	18
	2.3.3 <i>Aprestos</i>	21
	2.3.4 <i>Substàncies greixoses</i>	21
	2.3.5 <i>Emmagatzematge: factors ambientals desfavorables</i>	22
2.4	Conclusió.....	22
3	DESCRIPCIÓ DEL CONTEXT DE LA COL·LECCIÓ DE LITOGRAFIES	24
3.1	L'obra gràfica de Josep Maria Subirachs.....	24
3.2	Les litografies de l'artista	25
	3.2.1 <i>Paper litogràfic utilitzat per l'artista</i>	26
	3.2.2 <i>Descripció del paper de la col·lecció de litografies i del seu estat de conservació</i>	26
3.3	Descripció de l'estat de conservació del llegat d'obra gràfica de Subirachs.....	27
	3.3.1 <i>Localització del llegat de Subirachs i descripció dels seus sistemes d'emmagatzematge</i>	28
	3.3.2 <i>Descripció de les condicions mediambientals a les que hauria pogut estar sotmès el llegat</i>	29
	BLOC EXPERIMENTAL	32
4	PRESENTACIÓ DE LA COL·LECCIÓ DE 9 LITOGRAFIES	32
4.1	Taula de presentació de la col·lecció.....	33
5	DESCRIPCIÓ DEL FOXING DE LES LITOGRAFIES AMB LLUM DIFUSA I RADIACIÓ ULTRAVIOLADA	34
5.1	Conclusions de la descripció del foxing de les litografies	34
5.2	Taula de resum de la observació del foxing amb diferents llums per la seva descripció	36
6	TÈCNiques ANALÍTIQUES PER LA CARACTERITZACIÓ DEL FOXING DE LES LITOGRAFIES	38

6.1	Mesura de la conductivitat	38
6.1.1	<i>Resultats</i>	38
6.1.2	<i>Conclusions</i>	39
6.2	Mesura del pH	39
6.2.1	<i>Resultats</i>	39
6.2.2	<i>Conclusions</i>	40
6.3	Caracterització de fibres i examinació microscòpica	40
6.3.1	<i>Resultats</i>	40
6.3.2	<i>Conclusions</i>	41
6.4	Detecció de ions de ferro(II) a les taques de <i>foxing</i>	42
6.4.1	<i>Resultats</i>	43
6.4.2	<i>Conclusions</i>	44
6.4.3	<i>Caracterització d'una partícula metàl·lica</i>	44
6.4.3.1	<i>Resultats</i>	45
6.4.3.2	<i>Conclusions</i>	45
6.5	Caracterització d'aprestos	46
6.5.1	<i>Resultats</i>	46
6.5.2	<i>Conclusions</i>	46
6.6	Detecció de presència de lignina	47
6.6.1	<i>Resultats</i>	47
6.6.2	<i>Conclusions</i>	48
6.1	Taula de resum sobre la caracterització del <i>foxing</i> de les litografies...	49
BLOC PRÀCTIC		50
7	INTERVENCIÓ DE LA COL·LECCIÓ.....	50
7.1	Proposta d'intervenció: tria de la neteja humida	51
7.1.1	<i>Resultats</i>	53
7.1	Resultats de la intervenció.....	54
7.1.1	<i>Taula de resum de la observació amb llum difusa i llum UV: comparació amb les fotografies prèvies al tractament</i>	55
8	CONCLUSIONS SOBRE L'ESTUDI DEL FOXING	57
9	CONCLUSIONS DEL TREBALL	59
10	BIBLIOGRAFIA	60
10.1	Normes	71
11	ÍNDIX D'IMATGES	72
12	ÍNDIX DE TAULES.....	74
13	ANNEX FOTOGRÀFIC	lxxvi

1 INTRODUCCIÓ

Aquest treball ha estat realitzat a partir de l'estudi de nou litografies fetes per Josep Maria Subirachs entre els anys 1980-1998. Aquestes estampes pateixen una alteració en comú; el *foxing*.

El *foxing* és una alteració molt habitual entre els suports cel·lulòsics (paper, cartró i teixits). És present en papers posteriors al segle XVI tot i que es veu un augment important a partir del segle XVIII, coincidint amb els grans canvis de la indústria paperera respecte a la matèria primera utilitzada (fusta), els seus components secundaris i els processos de fabricació. Per tant es tracta d'una problemàtica que s'aprecia recurrentment en papers del segle XIX i XX.

Es tracta d'una patologia que generalment altera i distorsiona estèticament les peces que la pateixen. Tanmateix resulta una alteració realment indesitjable quan es tracta d'obra gràfica pel seu caire pictòric.

D'aquesta manera aquest treball pretén fer un recull del que es coneix sobre aquesta alteració, obtenir resultats en base a les tècniques analítiques utilitzades que permetin descriure i caracteritzar el *foxing* que presenten les litografies per a contrastar els resultats, extreure'n conclusions i finalment dur a terme un tractament adequat per tal d'eliminar aquestes taques.

Amb aquest tractament també es volen establir unes mesures de conservació preventives adients per a evitar el ressorgiment de l'alteració a nivell estètic i la progressió dels danys fisicoquímics dels suports. Aquestes mesures es determinen també per a la òptima conservació del llegat d'obra gràfica de Josep Maria Subirachs que es conserva a la seva casa-taller.

1.1 Justificació

La motivació que m'ha portat a realitzar aquest Treball Final de Grau (TFG) ha estat el procediment gràfic utilitzat en les estampes, la litografia. Durant tot el curs el que més em motivava era poder treballar amb el major ventall de peces de procediments de reproducció diferents possibles. El món del gravat resulta un tema de gran interès personal.

Just acabant el segon semestre del 3r curs se'm va presentar l'oportunitat d'intervenir una petita part del llegat de litografies de Josep Maria Subirachs, concretament les 9 estampes tractades en aquest treball, les quals es qualificaran al llarg d'aquest estudi com a "col·lecció". Totes aquestes obres presentaven totes elles una alteració en comú; el *foxing*.

Em va semblar que podria ser un treball interessant, sobretot pel fet que eren 9 litografies d'un mateix autor i a més a més contemporani. El que em va acabar de copsar i pel fet amb el que vaig connectar de seguida amb les peces és que Josep Maria Subirachs, l'autor de les obres, prové del mateix barri de Barcelona que jo.

Des d'un primer moment, tot i semblar una intervenció senzilla, ja ens vam plantejar unes hipòtesis i objectius força ambiciosos i és quan va sorgir la idea de fer-ne el TFG.

1.2 Estat de la qüestió

El *foxing* s'estudia des de 1935 tot i que la investigació exhaustiva comença en la dècada dels 80. El problema sobre l'estudi del *foxing* rau en la poca homogeneïtat i diàleg entre els investigadors i les conservadores-restauradores.

Fins i tot la descripció del *foxing* és molt vaga i no s'acaba de precisar ben bé de què tracta aquest fenomen, segurament en part perquè no se sap del cert quin és l'agent que produeix la seva manifestació. És més, existeixen nombroses propostes de classificació d'aquestes taques segons el seu color sota llum difusa, el seu color sota radiació UV, la seva forma, la seva grandària, etcètera. Cap d'elles ha estat del tot acceptada i sempre hi ha algun paràmetre que no acaba d'encaixar.

Fins aquest dia encara no es té clar quin és l'origen del *foxing*, no se saben del cert quins són els seus mecanismes o agents de deterioració i les teories sobre aquest fenomen radiquen en nombroses especulacions.

Pràcticament tota la bibliografia trobada coincideix en que el *foxing* ha de ser causat per microorganismes o bé per partícules inorgàniques que contenen ferro. En tot cas, la conseqüència directa de l'alteració resulta en l'oxidació de les cadenes de cel·lulosa, les quals queden malmeses i propenses a patir de nou més oxidació.

En aquest treball, al igual que en alguns estudis recents, es planteja que els paràmetres condicionants del *foxing* semblen ser factors ambientals com la humitat de l'ambient i la temperatura. Es creu que els agents anteriorment citats (els microorganismes i la presència de ferro) podrien ser elements catalitzadors dels processos de formació d'aquesta patologia. El *foxing*, per tant, seria independent al ferro o als microorganismes tot i que en alguns casos podrien estar estretament relacionats i fins i tot catalitzar i/o agreujar els efectes de l'alteració. La higroscopicitat irregular del paper com a factor intrínsec també resultaria ser un punt clau en el desenvolupament de l'alteració.

1.3 Hipòtesis i objectius

Aquest treball ha estat desenvolupat a arrel dels següents plantejaments, establerts únicament amb la observació de les peces, prèviament al seu estudi i tractament.

Hipòtesis

El que es pretén demostrar amb aquest treball és que les zones amb *foxing* i les zones sense *foxing* dels suports cel·lulòsics d'aquestes 9 litografies tenen característiques fisicoquímiques molt diferents i que per tant aquesta alteració no es tracta d'un problema únicament estètic sinó que també resulta un inconvenient per a la conservació de les estampes a llarg termini.

Objectius

- Posar en comú les idees més esteses de la literatura del *foxing* i definir i emmarcar l'alteració per a estudiar més concretament el *foxing* que presenten les litografies de la col·lecció.

- Comprovar si la naturalesa de la matèria prima utilitzada per a la creació del paper no és determinant per l'aparició del *foxing*, sinó que tot tipus de paper pot presentar aquesta alteració.
- Comprovar que el *foxing* es troba causat en part per contingut de ferro en el paper i si aquest pot ser potencialment detectat amb tires reactives de batofenantrolina.
- Proposar un tractament concret per eliminar les taques de *foxing* de les litografies estudiades i aturar el seu desenvolupament i la seva futura formació.
- Establir mesures preventives per impedir el desenvolupament del *foxing* del llegat de Subirachs que no es troba afectat però que s'emmagatzema en les mateixes condicions que la col·lecció de 9 litografies estudiades.
- Poder establir una base per a futures recerques i estudis sobre l'alteració en altres tipus de papers i aportar metodologies analítiques per tal d'ajudar a caracteritzar i descriure millor el *foxing*.
- Obrir un diàleg per a posar en comú el coneixement de l'alteració a nivell global i poder plantejar característiques invariables del *foxing* per a establir potencialment una classificació més àmplia i correcta d'aquest tipus de taques.

1.4 Metodologia

La metodologia seguida es basa primerament en una extensa recerca bibliogràfica sobre el *foxing* així com de l'obra gràfica de l'artista. A arrel d'aquestes dues cerques bibliogràfiques s'han obert nombrosos fronts de recerca així com nombroses incògnites. Les incògnites, donades sobretot per la poca informació escrita que es té de l'obra gràfica de Subirachs en contraposició amb la gran quantitat d'informació que s'ha generat amb el temps de la seva obra escultòrica, s'han resolt sobretot gràcies a una visita a la casa-taller de l'artista per part de Judit Subirachs, historiadora de l'art i filla de Josep Maria. Actualment i des de fa anys es troba ampliant una base de dades de l'obra del seu pare i per tant ha pogut brindar nombrosa informació així com anècdotes molt valuoses per aquesta recerca. La visita també ha servit per a fer una revisió de l'estat de conservació del llegat d'obra gràfica que encara es conserva a les tres planeres de la casa-taller.

Per a obtenir informació més concreta sobre la tècnica i materials de la litografia s'ha contactat amb Núria Piqué, graduada en arts del llibre per l'Escola Llotja, la qual ha compartit gran part de la bibliografia consultada d'aquest camp.

Per a una millor comprensió dels pigments que s'utilitzen en tintes litogràfiques modernes s'han intercanviat e-mails amb el director executiu de la casa Cranfield, actual marca pionera de tintes per a gravat, Michael Craine.

Per a la caracterització dels papers s'han dut a terme en el laboratori proves analítiques comparatives entre zones amb i sense *foxing*. Aquestes proves resulten en tests relativament senzills, els quals no requereixen de gran quantitat de material instrumental específic. Més enllà de poder semblar tècniques rudimentàries limitants de cara als objectius plantejats d'aquest treball, han resultat ser proves analítiques idònies per la descripció d'una alteració tan comunament vista al taller. Al ser majoritàriament tècniques senzilles ens permet

poder-les realitzar fàcilment al laboratori de conservació-restauració sense haver de requerir aparells de precisió aliens al taller o l'ajut d'altres laboratoris:

Amb la finalitat de saber les diferències de conductivitat s'han realitzat mesures puntuals amb un conductímetre i càpsules d'agarosa.

Per a saber les diferències de pH s'han dut a terme mesures amb un pH-metre de superfície.

Per la caracterització i descripció acurada del tipus de fibra vegetal així com l'estat d'aquestes cèl·lules s'ha dut a terme la seva tinció amb el reactiu Herzberg i una posterior observació microscòpica.

Pel que fa a la caracterització de l'aprest dels papers s'han dut a terme anàlisis a la gota amb el reactiu Lugol.

Per a poder detectar ions de ferro(II) s'ha fet ús de tires reactives de batofenantrolina, conegudes i utilitzades en el taller de conservació-restauració pel seu ús en la detecció d'aquest ió en tintes metal·loàcides.

Finalment, la presència de lignina s'ha pogut demostrar amb un anàlisi a la gota amb el reactiu Floroglucina.

Per altra banda, s'ha contactat amb la casa Arches® per tal d'obtenir informació que les tècniques analítiques dutes a terme no ha acabat de resoldre.

1.5 Parts del treball

Aquest treball es divideix en tres grans apartats; una primera part teòrica i una segona experimental per, finalment, desenvolupar el tercer bloc del treball, l'apartat de pràctica.

El bloc teòric fa una recerca bibliogràfica prèvia de l'alteració que s'estudia, l'autor de les litografies i els materials compositius per tal de contextualitzar les peces i introduir l'alteració que comparteixen totes.

En el bloc experimental s'introdueixen les litografies que s'estudien i es fa una primera descripció del *foxing* que presenten tant amb llum natural com sota radiació ultraviolada. Posteriorment es duen a terme diverses proves analítiques per tal de caracteritzar l'alteració i posar de relleu les diferències entre les zones de suport que presenten *foxing* respecte aquelles que no en pateixen.

El bloc pràctic s'inicia un cop s'obtenen resultats del bloc experimental. S'arriben a diverses conclusions: la proposta d'intervenció plantejada prèviament es qüestiona i, per tant, es duen a terme proves addicionals per a fer una tria de la metodologia més adient pel tractament de les estampes abans de posar en pràctica la neteja humida d'aquestes. Un cop obtinguts els resultats s'explica la metodologia de neteja utilitzada per a estabilitzar el *foxing* de les 9 litografies i les conclusions extretes de la intervenció.

BLOC TEÒRIC

Aquest bloc pretén emmarcar gran part dels coneixements divulgats fins l'actualitat sobre la naturalesa del *foxing*. Aquest primer apartat teòric es basa en diferents aspectes estudiats sobre l'alteració com la definició més estesa i acceptada, on s'inclouen les condicions que es creu que han de reunir-se per a que una taca sigui anomenada *foxing*; els tipus de *foxing* que s'han observat i les seves possibles causes. Aquest bloc tracta el *foxing* sota un punt de vista més general, sense tenir en compte la patologia que presenten les 9 litografies. En aquest es parla tant dels potencials agents de deterioració com dels mecanismes d'alteració esmentats en la bibliografia consultada.

Al final del bloc s'ha desenvolupat una conclusió que resumeix tots aquests punts clau per tal de delimitar aquest coneixement i poder-lo focalitzar a l'estudi, caracterització i tractament del *foxing* que pateixen les 9 litografies estudiades en aquest treball.

2 NATURALSA DEL FOXING

2.1 Definició

Les "picades de rovell",¹ comunament anomenades *foxing*, són una alteració que es manifesta cromàticament i que poden patir els materials cel·lulòsics. Es tracta de taques, majoritàriament circulars de perímetre definit o bé en forma de ramificacions, d'una coloració que varia del marró ataronjat al ocre pàl·lid. Generalment de petites dimensions, aquestes taques acostumen a trobar-se disperses per la superfície del paper de manera regular o formant cúmuls i que observades sota llum ultraviolada emeten fluorescència.² L'emissió d'aquesta fotoluminescència es presenta recurrentment en zones en les quals l'alteració encara no s'ha manifestat i que per tant a ull nu sota una llum natural no és visible. Aquest fet adverteix que el *foxing* es troba segurament en procés de formació i que per tant l'alteració cromàtica acabarà sorgint a la llarga.³ Es requereix de tècniques analítiques com ara bé la observació amb llum ultraviolada per tal d'apreciar el *foxing* incipient. Es creu que aquest fenomen es deu a que únicament el *foxing* en etapes avançades té una coloració que és visible amb llum difusa. D'aquesta manera, el *foxing* inactiu o latent no pot ser visible en etapes primerenques tot i ser-hi. A més a més, es creu que aquest ja causa hidrolització de la fibra del suport. En un futur aquest *foxing* incipient esdevindrà taques de coloració marronosa.

¹ CHOI, S. "Foxing on Paper: A Literature Review". *Journal of the American Institute for Conservation*, Vol. 46, (1 gener 2007), núm. 2, p. 137-152. ISSN: 1945-2330. Disponible en línia a: <<https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1179/019713607806112378>> [Consulta: 10 setembre 2022].

² BICCHIERI, M. [et al.]. "Study of foxing stains on paper by chemical methods, infrared spectroscopy, micro-X-ray fluorescence spectrometry and laser induced breakdown spectroscopy". *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, Vol. 57, (31 juliol 2002), núm. 7, p. 1235-1249. ISSN: 0584-8547. Disponible en línia a: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0584854702000563>> [Consulta: 23 febrer 2022].

³ *Íbid.*

Amb l'aparició del *foxing* el paper s'acostuma a presentar més debilitat, pulverulent i amb una tendència àcida del substrat.⁴ A més a més de presentar-se estèticament alterat i amb dificultosa lectura, sobretot si l'alteració es troba en la totalitat de la superfície i aquesta es presenta en una coloració intensa. Per tant es tracta d'una alteració que resulta molt molesta; notablement quan es parla d'obra gràfica.

El primer ús de la paraula *foxing* per tal de descriure aquesta alteració pròpia dels materials cel·lulòsics es creu que data de l'any 1848. Aquest terme fa referència a la característica coloració marró virant a vermelloso que té el pelatge de les guineus, en anglès anomenades *fox*.⁵

Els factors d'alteració i el degut tractament del *foxing* s'estudien des de l'any 1935⁶ tot i que la recerca exhaustiva no comença fins els anys 80. De tota manera encara no hi ha un consens sobre el perquè de la seva formació, si existeix una causa clara o bé si en poden existir múltiples. De mateixa manera tampoc s'ha establert de manera definitiva una classificació dels diferents tipus de *foxing*.

Els darrers estudis i revisions posen de manifest que el *foxing* podria sorgir a arrel de l'oxidació localitzada de les macromolècules de cel·lulosa induïda per la presència d'un ambient humit catalític.⁷ Aquesta reacció es dona entre una molècula de cel·lulosa i una d'oxigen. En les zones alterades pel *foxing*, els grups hidroxils de les molècules de cel·lulosa s'oxiden a l'estar en contacte amb l'oxigen, resultant en un augment de grups carbonil i carboxil, que deriva en un estat àcid del paper. Un cop la cel·lulosa s'oxida es produeix la seva hidròlisi: les llargues cadenes de cel·lulosa es trenquen, el que porta a un suport molt més higroscòpic i fràgil.⁸ Aquesta degradació fisicoquímica del suport dona l'aparició de diversos productes de degradació de la cel·lulosa, els quals doten el paper d'aquesta coloració tan característica i ben delimitada.⁹

⁴ ARDELEAN, E.; MELNICIUC-PUICA, N. "Conservation of paper documents damaged by foxing". *European Journal of Science and Theology*, Vol. 9, (abril 2013), núm. 2, p. 117-124. ISSN 1842 – 8517. Disponible en línia a: <<https://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.1047.2238&rep=rep1&type=pdf>> [Consulta: 22 febrer 2022].

⁵ També podria venir d'una mala traducció del terme *fungus*:

⁶ BICCHIERI, M. *Op. cit.*

⁷ INTI. *Celulosa y papel: Boletín sobre conservación y restauración*. (2013), núm. 19 ISSN: 1851-846X. Disponible en línia a: <<https://www.sai.com.ar/pdfs/Boletin-INTI/Boletin-19.pdf>> [Consulta: 1 març 2022].

⁸ MARELEN ÁLVAREZ MEZA, D. *Estudio y eliminación de las manchas de foxing*. Tutora: Cristina Ruiz Recasens. Treball Final de Màster en Direcció de Projectes de Conservació i Restauració, inèdit. Universitat de Barcelona, 2020. Disponible en línia a: <https://diposit.ub.edu/dspace/bitstream/2445/172422/1/%C3%81lvarez_Meza_Digxy_568241_1920_TFM.pdf> [Consulta: 3 març 2022].

⁹ ELKHAL, M. M. "Identification, Causes, Classification and Treatment of foxing: A Literature Review". A: FACULTY OF SCIENCE. *Proceedings of the International Conference on Chemistry (Núm. 6, Cairo, el 3 d'abril de 2010)*. Cairo: Contemporary Chemistry and Environment, Cairo University, 2010. Disponible en línia a: <https://www.academia.edu/37468207/Identification_Causes_Classification_and_Treatment_of_FOXING_A_Literature_Review> [Consulta: 1 març 2022].

Tots aquests estudis al voltant del *foxing* suggereixen que l'alteració sorgeix per quelcom més complex que la degradació de la cel·lulosa i que poden haver molts agents de deterioració implicats en la formació de les picades de rovell.¹⁰

El *foxing* es tracta encara avui d'una alteració clara i òbvia tot i que amb un origen incert envoltat de nombrosos estudis i teories.

2.2 Tipus de *foxing*

El tipus de *foxing* que podem trobar sobre suport cel·lulòsic ha estat classificat per Eugène Cain i Barbara Miller¹¹ per tal d'intentar fer-ne un recull, una descripció acurada i poder homogeneïtzar el coneixement de l'estructura d'aquesta alteració.

Els tipus de *foxing* que s'exposen a continuació formen part d'una classificació proposada l'any 1982 per aquests dos autors. Es fa una descripció de diferents tipus de picades associades a taques de *foxing*. Aquesta classificació es troba desenvolupada a partir de formes, colors i comportament sota fluorescència UV d'aquest piquellat. Addicionalment, Cain i Miller proposen que el *foxing* ha de tractar-se com un fenomen tridimensional. Investigant el seu comportament sobre material bibliogràfic, observen que es repeteixen les taques sobre les pàgines de manera consecutiva; gran part de les taques de *foxing* es troben en una pàgina i tenen continuació en les pàgines contigües, formant entitats espacials.

Hi ha diversos autors que no recolzen aquesta classificació i la troben massa superficial. Molts prefereixen únicament diferenciar les taques de *foxing* de taques que se sap segur que no ho són com les taques de l'offset, les taques d'acidesa provocades per un suport secundari i les taques de tinta d'impressió.¹²

De tota manera el *foxing* present en la col·lecció de litografies de Subirachs que es tracta en aquest treball comparteix certes característiques amb aspectes que realça la classificació de Cain i Miller i per tant serà explicada a continuació i utilitzada més endavant per donar-li nom a les taques així com per poder-les descriure de manera més acurada. Trobem les següents morfologies:

¹⁰ BERTALAN, S. "Foxing and Reverse Foxing: Condition Problems in Modern Papers and the Role of Inorganic Additives". A: GILLIGAN, E. (ed.). *43rd Meeting of the Book and Paper Group Annual by the American Institute for Conservation of Historic and Artistic Works* (13-16 maig, Miami). Charlottesville: Eliza Gilligan, 2015, p. 13-22. ISSN: 08878978. Disponible en línia a: <<https://cool.culturalheritage.org/coolaic/sg/bpg/annual/v34/bpga34-02.pdf>> [Consulta: 10 setembre 2022].

¹¹ CAIN, C. E.; A. MILLER, B. "Proposed classification of foxing". A: HARRIS, N. (ed). *10th American Institute for Conservation Annual Meeting (26-30 de maig de 1982: Milwaukee)*. Washington DC: American Institute for Conservation. Book and Paper Group, 1969. p. 29-30. ISSN: 0887-8978. Disponible en línia a: <<https://cool.culturalheritage.org/coolaic/sg/bpg/annual/v01/bpga01-06.pdf>> [Consulta: 3 març 2022].

¹² MICHAELSEN, A. *Foxing of paper caused by fungi and molecular monitoring of conservation treatments*. Tutor: Werner Lubitz. Tesis Doctoral en Ciències de la Natura, inèdita. Viena: Universität Wien, 2010. p. 12. Disponible en línia a: <<https://services.phaidra.univie.ac.at/api/object/o:1271122/get>> [Consulta: 2 juliol 2023].

A. Ull de toro o *bullseye*¹³

Aquestes taques acostumen a ser petites i circulars, amb un centre més fosc i anells concèntrics. Acostumen a ser d'un color marronós virant al vermell o bé al groc, amb anells de colors més pàl·lids. Observats sota fluorescència UV podem subdividir-ne dos tipus:

1. Una taca amb un centre que no emet fluorescència, amb aparença blau marí o bé negra i amb anells concèntrics que tenen fluorescència d'una tonalitat grogosa. Aquest tipus de *foxing* presenta sempre un nucli de material inorgànic, el qual mai presenta brillantor quan és irradiat amb fluorescència UV.
2. En aquest cas ni el centre de la taca ni els anells mostren fluorescència amb la irradiació de llum UV. Aquests tindrien una aparença sota aquest tipus de radiació negra o blau marí. Els anells, però, mostren una coloració negra menys intensa que l'epicentre de la taca.

B. Floc de neu o *snowflake*

Aquestes taques presenten vores ondejants i irregulars les quals poden tenir diàmetres de més d'un centímetre. Aquestes, i com bé indica el seu nom, s'assemblen a flocs de neu. El seu color pot variar d'intensitat i varia del marró vermellós al marró ocre tot i que de vegades no poden ser vistes amb llum natural o difusa.

Pel que fa a la seva observació amb llum UV i una de les altres raons per la que aquest tipus de *foxing* s'anomena *snowflake* és que emet fluorescència d'aparença molt blanquinosa i brillant. Aquest tipus de *foxing* també acostuma a tenir una concentració de ions de ferro superior a les zones del seu voltant que no presenten dit element. De tota manera, la concentració de ferro pot variar de taca en taca.¹⁴



Fig. 1: Ull de toro vist amb llum difusa.



Fig. 2: Ull de toro vist amb radiació UV.

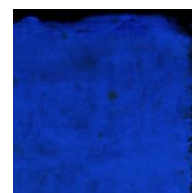


Fig. 3: Ull de toro sense fluorescència vist amb radiació UV.

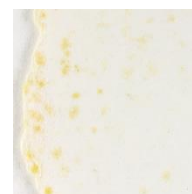


Fig. 4: Ull de toro sense fluorescència vist amb radiació UV.

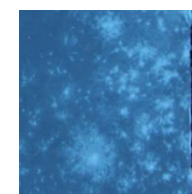


Fig. 5: Floc de neu vist amb radiació UV.

Segons la bibliografia es creu que el tipus de *foxing snowflake* porta associat la presència d'activitat microbiològica. Concretament, Cain, Stanley i Roberts¹⁵

¹³ BERTALAN, S. *Op. cit.*

¹⁴ *Ibid.*

¹⁵ CAIN, C.E.; STANLEY, M.B.; ROBERTS, W.H. "Paper foxing: biochemical effects of fungal infections of paper". *Journal of the Mississippi Academy of Science*. Vol. 32, (gener 1987), núm. 24. ISSN 0076-9436

troben evidència d'hifes en totes les taques de *foxing* examinades, les quals formaven part del grup esmentat. També han estat identificats un seguit de components orgànics concentrats i aminoàcids associats a metabòlits fúngics. Tot i que es trobi bibliografia que afirmi que en repetides ocasions ha estat trobada evidència fúngica, cal destacar que en zones sense taques també s'han trobat productes derivats d'aquests microorganismes.¹⁶

Sarah Bertalan ha fet diversos estudis on nega l'existència d'una relació directa entre la taca de *foxing* del tipus floc de neu i la presència estricta d'activitat microbiològica, en concret, fúngica. En un dels seus articles suggereix, després de fer un estudi exhaustiu, que el creixement del *foxing* no es troba subjecte a la presència de microorganismes. També afirma que les hifes orgàniques de la floridura absorbeixen la llum ultraviolada i no presenten fluorescència al ser examinades sota radiació UV. Per tant, les taques de tipus *snowflake* suggereixen que quelcom més que creixement microbiològic actua sobre el suport cel·lulòsic per a produir l'alteració. De tota manera l'autora, com molts altres, no nega categòricament una causalitat entre el fenomen i aquest potencial agent.¹⁷

2.3 Potencials agents de deterioració i els seus mecanismes d'alteració

Des d'un inici molts autors s'han posat d'acord en que el *foxing* pot ser causat per contaminació de metalls, microorganismes (tant fongs com bacteris) i/o condensació d'humitat localitzada. De tota manera la hipòtesis de la que s'acostuma a parlar més és que el *foxing* és causat per activitat fúngica, per mitjà de metalls els quals indueixen la degradació de la cel·lulosa o bé aquests dos factors alhora.¹⁸

S'ha pogut apreciar que aquests dos elements podrien jugar un important paper en la formació d'aquesta alteració, ja sigui per separat o conjuntament. Es creu que no tenen una correlació directa amb l'alteració i que per tant no en són la causa sinó més aviat un agent catalitzador o que n'agreuja el resultat.

De fet en nombrosos articles es conclou que, sense importar l'origen de l'alteració, el resultat sempre es tradueix en l'oxidació de les cadenes de cel·lulosa i una conseqüent debilitació de les fibres del suport.

Saber-ne la causa resulta una informació molt valuosa, no únicament per dur a terme una actuació i tractament adequats per tal d'aturar l'acció degenerativa que causen uns agents concrets al paper, sinó també per tal d'establir uns paràmetres de conservació preventiva correctes i evitar danys irremediabls al suport. De mateixa manera, en casos de *foxing* incipient l'establiment d'unes mesures preventives resulta clau per a prevenir la formació de taques indesitjables i una progressiva fragilitat del suport.

¹⁶ *Ibid.*

¹⁷ BERTALAN, S. *Op. cit.*

¹⁸ CIOFINI, D. [et al.]. "Laser removal of mold and foxing stains from paper artifacts: Preliminary investigation" *Proceedings of SPIE*. Vol. 9065, (28 novembre 2013), núm. 906512. ISSN: 0277-786X. Disponible en línia a: https://www.researchgate.net/publication/259614511_Laser_removal_of_mold_and_foxing_stains_from_paper_artifacts_Preliminary_investigation [Consulta: 17 juliol 2022].

2.3.1 Microorganismes

Des dels primers estudis molts cops s'ha assumit que la coloració de les taques de *foxing* podia venir donada per un component microbiològic, concretament fúngic. La principal descripció de la formació de l'alteració va estar duta a terme per Arai l'any 1993. Es proposava que les espores aèries es dipositen sobre el suport paper i germinen per desenvolupar filaments de miceli. Aquests acaben metabolitzant oligosacàrids i aminoàcids que interaccionen amb el suport, generant el seu esgrogueïment i posteriors picades marronoses del paper.^{19,20}

Hi ha milers d'espècies fúngiques capaces d'alterar suports paperers tot i que, segons la bibliografia, únicament algunes d'elles (també nombroses) es troben associades amb taques de *foxing* pròpiament. Les diferents espècies varien d'un estudi a l'altre i per tant són dependents del substrat on es troben i les condicions mediambientals que les afecten. De tota manera els estudis apunten que les espècies més trobades en el suport paper i que poden arribar a tenir relació amb el *foxing* serien aquelles que es troben comunament a l'ambient.²¹ La variabilitat d'espècies pot explicar-se per la gran diferència i ventall de tipologies de paper que s'han utilitzat al llarg del temps així com a la climatologia a la que han estat exposades les obres.²²

Aquests microorganismes poden infectar el paper durant la seva manufactura així com en etapes posteriors i són capaços d'instal·lar-se entre les fibres del suport en estat latent durant anys fins a tenir les condicions climàtiques idònies per a poder créixer i reproduir-se.²³

Alguns àcids orgànics que produeixen alguns d'aquests microorganismes poden reaccionar amb el paper causant taques. De tota manera nombrosos estudis han pogut constatar que no totes les zones on es detecta creixement fúngic presenten *foxing*. Es creu que podria existir una relació entre l'etapa vital de l'organisme i l'aparició de l'alteració cromàtica. Es creu que en l'etapa final de la vida del fong les hifes secreten les substàncies químiques responsables de tacar el paper.²⁴

Generalment les colònies de fongs trobades en papers poden deteriorar el suport amb enzims extracel·lulars capaços de trencar llargues cadenes moleculars com

¹⁹ BOUDIH, S. *Op. cit.*

²⁰ ARAI, H. "Foxing caused by Fungi: twenty-five years of study". *International Biodeterioration & Biodegradation*, Vol. 43, (1 octubre 2000), núm. 3, p. 181–188. ISSN 0964-8305. Disponible en línia a:

<https://www.researchgate.net/publication/248436693_Foxing_caused_by_Fungi_twenty-five_years_of_study> [Consulta: 3 març 2022].

²¹ Segons Beckwith serien *Alternaria* sp., *Aspergillus* sp, *Byssochlamys* sp., *Chaetomium* sp., *Fusarium* sp., *Hormodendrum* sp., *Monilia* sp., *Mucor* sp., *Penicillium* sp., *Stemphylium* sp.; segons Arai, *Aspergillus penicilloides*, *Eurotium herbariorum*; segons Nol, *Aspergillus carneus*, *Aspergillus flavus*, *Aspergillus fumigatus*, *Aspergillus niger* sp., *Aspergillus terreus*, *Aspergillus tamaris*, *Gliocladium roseum*, *Penicillium Funiculosum* (aquests gèneres agrupats així com individualment i que es troben suposadament associats amb el *foxing* recullen ja milers d'espècies.); i segons Cain *Aspergillus repens*. A: BOUDIH, S. *Op. cit.*

²² *Ibid.*

²³ CIOFINI, D. [et al.]. *Op. cit.*

²⁴ *Ibid.*

la cel·lulosa en unitats. Aquestes, de menor dimensió, poden ser posteriorment absorbides per la membrana de l'organisme. Durant les primeres etapes de la degradació del paper es produeix glucosa i cel·lobiosa. Conjuntament amb humitats relatives altes o la presència directa d'aigua representen una font de nutrició idònia pel creixement i desenvolupament de l'activitat fúngica.^{25,26}

Els darrers estudis apunten que les taques de *foxing* que semblen produïdes per microorganismes o bé que hi tenen alguna relació directa serien merament puntuals i d'origen aleatori.²⁷

2.3.2 Contaminació amb partícula metàl·lica

La contaminació metàl·lica del paper ha estat considerada des dels primers estudis en relació a aquest tema una potencial i de les principals causes del *foxing*, ja sigui en relació o sense amb fongs. Les partícules metàl·liques es creu que podrien provenir de les plantes o arbres (i la composició del seu sòl) requerides per extreure'n les fibres,²⁸ de l'aigua utilitzada per a la producció de la fulla, del procés de manufactura (per l'ús de feltres contaminats, per exemple) o bé de les partícules en suspensió dels ambients on es troben les peces.^{29,30}

Cal recordar que tots els papers tenen contingut metàl·lic degut a que aquest sempre hi és, d'una manera o altra, per accident. Segons diferents estudis els principals metalls potencialment catalitzadors de la cel·lulosa són el ferro i el coure. De tota manera també s'han trobat traces de zinc, magnesi i alumini.^{31,32}

Les inclusions de metall poden tacar el suport paper a causa d'una reacció d'oxidació, causant taques que semblen rovell. Com s'ha vist en l'anterior classificació del *foxing*, es pot tractar d'un nucli compacte i fosc que es troba envoltat per una aureola més clara. La coloració del paper, amb o sense nucli metàl·lic visible, pot ser causat per la migració dels ions provinents del contingut de partícules metàl·liques trobades en el suport.³³

Independentment de si es troba una macro-partícula de ferro en forma d'inclusió en el tamís de fibra, potencialment rovellada, el contingut de metall en un paper sembla ser intrínsec al paper així com aleatori. Es suggereix doncs que la

²⁵ *Íbid.*

²⁶ ARAI, H. *Op. cit.*

²⁷ FIGUEIRA, F. [et al.]. "Considerations about foxing stains in three paper collections ranging from the 16th to the 20th century". *Conservar Património*. Vol. 35, (27 novembre 2020), p. 45-57. ISSN: 2182-9942. Disponible en línia a: <<https://conservarpatrimonio.pt/article/view/21550/15898>> [Consulta: 12 abril 2022].

²⁸ RUCKS, L. [et al.]. *Propiedades Físicas del Suelo*. Treball en Sòls i Aigües, inèdit. Montevideo: Universidad de la República, 2004. Disponible en línia a: <<http://bibliofagro.pbworks.com/f/propiedades%20fisicas%20del%20suelo.pdf>> [Consulta: 27 maig 2023].

²⁹ BERTALAN, S. *Op. cit.*

³⁰ TACÓN CLAVAÍN, J. *Soportes y técnicas documentales*. Madrid: Ollero y Ramos Editores, 2011. ISBN: 84-7895-263-2

³¹ MANSO, M. [et al.]. "Characterisation of foxing stains in eighteenth to nineteenth century drawings using non-destructive techniques". *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. Vol. 395, (27 setembre 2009), núm. 7, p. 2029-2036. ISSN: 2383093X

³² BOUDIH, S. *Op. cit.*

³³ BICCHIERI, M. *Op. cit.*

concentració de ferro no arriba a ser el més rellevant per a provocar l'aparició del *foxing* sinó que, el que resulta dependent és la disposició del ferro a participar en reaccions d'oxidació.³⁴

Hi ha una necessitat generalitzada de detecció de ions metàl·lics de ferro i coure presents entre les fibres del suport, sobretot ferro(II) i coure(I), ja que aquests són capaços de catalitzar l'oxidació de substrats orgànics com la cel·lulosa del paper, del tèxtil o la fusta.³⁵ El *foxing* estaria subjecte sobretot a l'efecte, d'entre nombrosos agents, del ferro(II).³⁶

Tanmateix el ferro(III) no representa una amenaça directa per la conservació a llarg termini del suport. Aquests hidròxids resulten únicament potencialment perjudicials degut a que en certes condicions esdevenen ferro(II). A més a més, quan l'acidesa de l'ambient augmenta i s'acumula de manera local humitat, els ions de ferro es poden solubilitzar i migrar sobre el suport. En l'àrea d'evaporació s'acumularien sals de ferro que tindrien la capacitat d'alterar el paper.³⁷

Per altra banda la condensació excessiva d'humitat i la presència d'àcids d'origen divers, per exemple metabòlits fúngics,³⁸ poden accelerar el procés de catalització anteriorment mencionat.³⁹

2.3.2.1 Provinença de les partícules metàl·liques

Segons Neevel i Reibland⁴⁰ els ions de ferro trobats en el paper, ja sigui en superfície com entre el tamís que formen les seves fibres, poden ser donats per diversos factors. D'entre aquests, els més notables resultarien ser l'aigua, els additius, les màquines de processos de fabricació industrials del paper, la sorra absorbent, d'entre altres. De tota manera, observant el *foxing* present en la col·lecció es poden descartar elements com la sorra, utilitzada com a mètode de reducció del temps d'assecat de les tintes manuscrites, o bé elements externs com grapes o claus de ferro com els causants de l'alteració per acció del metall.

Durant la manufactura del paper existeixen elements intrínsecs a aquest que intervenen i interactuen amb les partícules metàl·liques trobades entre el tamís de fibres. Aquests elements o substàncies es creu que tenen una relació directa amb la ulterior aparició del *foxing*. Aquests són: l'aigua, les fibres, un deficient tractament blanquejant amb clor (en el cas que se'n faci) i les impureses de la polpa.

³⁴ MARELEN ÁLVAREZ MEZA, D. *Op. cit.*

³⁵ CHOI, S. *Op. cit.*

³⁶ BERTALAN, S. *Op. cit.*, p. 16.

³⁷ NEEVEL, J. G., REIBLAND, B. "Bathophenanthroline Indicator Paper: Development of a new test for iron ions". *PapierRestaurierung*. Vol. 6, (gener 2005), núm. 1, p. 28-36. ISSN: 1563-2628. p. 30

<https://www.researchgate.net/publication/341822346_Bathophenanthroline_Indicator_Paper_Development_of_a_new_test_for_iron_ions> [Consulta: 3 març 2022].

³⁸ Vegeu l'apartat [conseqüències de la reacció entre productes metabòlics fúngics i sals de ferro](#) de l'annex del treball per a completar l'explicació.

³⁹ MARELEN ÁLVAREZ MEZA, D. *Op. cit.*

⁴⁰ NEEVEL, J., REIBLAND, B. *Op. cit.*

És possible que la potencial aparició del *foxing* es doni un cop la fulla de paper s'ha format. Per tant l'alteració, tot i que no es vegi, pot estar-hi de manera latent fins que les condicions mediambientals i l'envelliment del paper l'afectin de tal manera que facin sorgir aquestes taques tan característiques. El *foxing* es tornaria més visible quan les condicions d'emmagatzematge no fossin les adequades pel suport afectat. L'alteració podria dependre, per tant, de la naturalesa del suport.

1. Ús d'aigua contaminada

Segons el tipus d'aigua utilitzada durant la producció del paper aquesta pot contenir més o menys ions de ferro.⁴¹ Quan aquesta deriva d'una font rica en aquest metall pot contenir sals de ferro que són absorbides per les fibres. Aquest fet pot desencadenar una contaminació total o puntual del paper.

Els circuits tancats d'aigua afavoreixen l'aparició de *foxing* en els papers de producció industrial pel creixent contingut de ions metàl·lics en l'aigua que circula per dits sistemes i que s'utilitza per a la seva confecció.⁴²

2. Ús d'additius contaminats

Un dels altres motius de l'aparició del *foxing* podria deure's a l'ús d'additius no purificats i amb possibles contaminants. Aquests són productes que s'afegeixen durant el procés de fabricació per tal de modificar les característiques del paper.⁴³ Els principals additius són les càrregues, els pigments, els colorants, els agents de blanqueig òptic, les resines per a donar resistència en humit, els lligants, els productes d'encolat i els productes per a donar resistència al paper en sec.

Càrregues i pigments: Les càrregues més importants de la indústria paperera actual són el caolí, el carbonat de calci, el talc i el sulfat de calci. Pel que fa als pigments, els més rellevants són el caolí, el carbonat de calci i el diòxid de titani. En la indústria paperera actual s'utilitzen majoritàriament per a dotar als papers d'una major blancor. Aquests dos grans grups resulten additius de caràcter inorgànic d'origen mineral. Les seves impureses i possibles contaminants tenen la mateixa naturalesa.⁴⁴

Colorants: Els colorants s'utilitzen bàsicament per a dotar al paper d'un color determinat o donar-li un matis diferent al de la polpa. Un

⁴¹ KHATRI, N.; TYAGI, S.; RAWTANI, D. "Recent strategies for the removal of iron from water: A review". *Journal of Water Process Engineering*. Vol. 19, (28 juny 2017), p. 291-304. ISSN 2214-7144

⁴² SPRINGER, A. M.; DULLFORCE, J. P.; WEGNER, T. H. "The effects of closed white water system contaminants on strength properties of paper produced from secondary fiber". *Tappi Journal*. (abril 1985), núm. 4, p. 78-82. ISSN: 07341415.

⁴³ TORRASPAPEL. *Formación del papel moderno*. Barcelona: Lecta Group, 2008. Disponible en línia a: <<https://graficasyarte.files.wordpress.com/2019/04/papel-torras.pdf>> [Consulta: 23 maig 2023].

⁴⁴ *Íbid.*

dels colorants del que es fa un ús més generalitzat és la hematita (òxid de ferro [III]).⁴⁵

Aprestos: Un altre additiu que podria condicionar la formació del *foxing* és l'aprest del paper, concretament, les coles i resines contaminades. Aquests productes s'utilitzen per a oferir resistència a la penetració dels líquids en el paper.⁴⁶ Els aprestos com l'alum poden, a més a més, introduir impureses de ferro i derivar en productes com l'àcid sulfúric.^{47,48}

Els contaminants que poden contenir els additius mencionats, sobretot càrregues i pigments, acostumen a ser ions metàl·lics de transició derivats de diverses fonts minerals. Sota condicions oxidatives aquests elements poden causar taques marrons sobre el suport.^{49,50}

Els papers moderns són els més susceptibles a patir canvis en ambients on la humitat té tendència a fluctuar, quan el suport es troba en contacte amb sistemes d'emmagatzematge de baixa qualitat i/o quan es troba exposat a llum natural sense filtrar. Això es deu més aviat als additius inorgànics que contenen els suports que no pas a les característiques químiques de la seva cel·lulosa. La polimerització d'aquests additius podria desencadenar la formació del *foxing*.⁵¹

Per altra banda cal puntualitzar que els papers manufacturats amb alts continguts de magnesi o carbonat de calci tenen menys tendència a patir *foxing*.⁵²

3. Ús de blanquejants òptics contaminats

Es creu que un altre factor que juga un paper important en l'aparició del *foxing* són els blanquejants amb una base de clor. S'aprecia un augment d'aquesta patologia sobre béns culturals a partir del seu ús en la indústria

⁴⁵ ARROYAVE, C.; CASTAÑO, J. G. "La funcionalidad de los óxidos de Hierro". *Revista de Metalúrgia*. Vol. 34 (1998), núm. 3, p. 274-280. ISSN: 0034-8570. p. 275. Disponible en línia a: <<https://revistademetalurgia.revistas.csic.es/index.php/revistademetalurgia/article/view/794/805>> [Consulta: 27 maig 2023].

⁴⁶ *Ibid.*

⁴⁷ TACÓN CLAVAÍN, J. *Op. cit.*

⁴⁸ BRÜKLE, I. "The Role of Alum in Historical Papermaking". *The Abbey Newsletter*. Vol. 17, (setembre 1993), núm. 4. ISSN: 2768291. Disponible en línia a: <<https://cool.culturalheritage.org/byorg/abbey/an/an17/an17-4/an17-407.html>> [Consulta: 25 febrer 2023].

⁴⁹ ASHAPURA CHINACLAY. *China Clay (Kaolin) for Paper Industry*. [En línia]. <<https://www.ashapurachinaclay.com/applications/paper-industry/>> [Consulta: 25 febrer 2023].

⁵⁰ OLEVERA VENEGAS, P. N.; HERNÁNDEZ CRUZ, L. E. "El caolín y sus aplicaciones Industriales". *Boletín Científico Pádi del Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería (ICBI)*. Vol. 1 (2014), núm. 2. ISSN: 2007-6363. Disponible en línia a: <<https://www.uaeh.mx/scige/boletin/icbi/n2/e1.html#:~:text=Papel.,a%20la%20hoja%20de%20papel>> [Consulta: 25 febrer 2023].

⁵¹ *Ibid.*

⁵² AMERICAN INSTITUTE FOR CONSERVATION (AIC). *BPG Foxing*. [En línia]. <https://www.conservation-wiki.com/wiki/BPG_Foxing> [Consulta: 20 juny 2023].

paperera, remuntant aproximadament al 1780.⁵³ L'ús de components clorats durant el blanqueig pot comportar una possible acumulació de sals de ferro que en conjunt a un mal emmagatzematge i una alta humitat relativa podria desencadenar el *foxing*.⁵⁴

4. Contaminació per l'ús de maquinària industrial

A arrel de la invenció de la pila holandesa (1670) i l'acoblat generalitzat en aquestes màquines de fulles de tall de ferro pel disgregat de les fibres durant la fabricació del paper es poden trobar dipòsits i inclusions metàl·liques entre el tamís.

Es creu haver trobat una clara relació entre la creixent aparició del *foxing* i la data de creació del paper. Els fulls moderns acostumen a presentar aquesta alteració de manera més freqüent i regular. Per tant pot suposar-se que gran part del *foxing* que ens trobem en béns culturals amb suport cel·lulòsic prové d'elements utilitzats durant la fabricació del paper, productes que s'hi apliquen o bé tractaments efectuats durant el procés de fabricació.

2.3.3 Aprestos

En aquest cas no es tracten els aprestos com a aportadors de contaminants metàl·lics sinó com a possibles agents de deterioració en sí mateixos. Com s'ha pogut observar, l'encolat es un procés que es pot dur a terme durant la fabricació del paper i que determina la seva estabilitat química. Un encolat insuficient pot deixar la fibra més exposada a l'oxigen i a la contaminació. Per tant, l'aprest resulta un element aïllant de la pol·lució i que ofereix una millor resistència al deteriorament.⁵⁵

Per altra banda i pel que fa a les propietats de l'encolat, si aquest no és alcalí i s'utilitza un aprest àcid, es pot generar l'oxidació i degradació de la cel·lulosa.⁵⁶ Es creu que podria ser un factor que contribueix a la formació de l'alteració i que les coles, tant animals com vegetals, són potencials agents formadors del *foxing*. Segons liams i Beckwith la presència de caseïna, gelatina i midó com aprestos recurrents del paper en combinació amb partícules de ferro accentuarien els efectes de formació de les taques de *foxing*.⁵⁷

2.3.4 Substàncies greixoses

Únicament amb la observació de les litografies tractades en aquest estudi s'ha pogut apreciar que algunes de les taques de *foxing* que presenten es deuen a l'oxidació de lípids en contacte amb la superfície del suport. Aquesta es tracta d'una possible causa de *foxing* de la que s'acostuma a parlar poc en la bibliografia i la qual es vol puntualitzar en aquest treball.

⁵³ BAYNES-COPE, D. "Some observations on foxing at the British Museum Research Laboratory". *International Biodeterioration and Biodegradation Bulletin*, Vol. 12, (28 novembre 1975), núm. 1, p. 31-33. ISSN 0020-6164. Disponible en línia a: <http://ibbsonline.org/download/journals/IBB%20Vol%2012%201976%20-%20No%201.pdf#page=39> [Consulta: 20 juny 2023].

⁵⁴ INTI. *Op. cit.*

⁵⁵ TACÓN CLAVAÍN, J. *Op. cit.*

⁵⁶ INTI. *Op. cit.*

⁵⁷ BERTALAN, S. *Op. cit.*

En algunes de les litografies s'aprecien taques agrupades de tal forma que deixen veure ditades, fins i tot la silueta de dits o parts d'una mà, les quals es deurien majoritàriament a la presència de greix i brutícia. En aquest cas, de les mans de l'artista o estampador.⁵⁸

El greix en contacte amb el suport paper s'oxida per acció de l'oxigen de l'aire i aporta acidesa a la peça.⁵⁹ El deteriorament produït per l'acidesa (hidròlisi àcida) comporta la ruptura de la molècula de cel·lulosa. Aquesta la deixa més vulnerable a una major oxidació.⁶⁰

2.3.5 Emmagatzematge: factors ambientals desfavorables

Es creu que l'aparició del *foxing* també es podria deure a una elevada temperatura i humitat relativa que podria estar íntimament lligada als factors citats anteriorment (aigua, additius, blanquejants i maquinària industrial que aporta contaminació al suport).⁶¹

Quan els papers, sobretot moderns (més propensos a alterar-se que aquells realitzats abans dels segles XVI-XVII), es mantenen en un ambient ideal romanen estables i amb una coloració blanc cru.⁶²

Les causes d'alteració del *foxing* que podrien estar relacionades amb les condicions d'emmagatzematge dels béns van íntimament lligades als nivells d'humitat.⁶³ Quan la humitat relativa interna del paper assoleix el 10% pot donar peu a que es produeixi creixement fúngic. A una humitat del 80%, el paper absorbeix aproximadament d'entre un 9 a un 14% d'aigua de l'ambient. Amb els papers més higroscòpics una humitat relativa més baixa pot desencadenar de mateixa manera l'aparició de creixement fúngic.⁶⁴

Pel que fa al ferro, sota el 70% d'humitat relativa no tendeix a rovellar-se. De tota manera en presència d'alguns ions, com per exemple els clorurs, es recomana que el paper s'emmagatzemi amb uns paràmetres d'humitat relativa del 40% o inferiors per tal d'evitar la corrosió dels ions de ferro que pugui contenir el suport.⁶⁵

2.4 Conclusió

Segons la bibliografia revisada es creu que el *foxing* podria ser potencialment causat per un agent de deteriorament molt més present entorn als suports

⁵⁸ Vegeu les figures 29 i 34 en l'apartat de *documentació gràfica abans de la intervenció* i les figures 101 i 102 en l'apartat d'*observació amb llum UV* de la fitxa col·lectiva de litografies, en l'apartat [fitxa de les litografies](#) de l'annex del treball.

⁵⁹ TACÓN CLAVAÍN, J. *Op. cit.*

⁶⁰ TACÓN CLAVAÍN, J. *La Restauración en Libros y Documentos: Técnicas de Intervención*. Madrid: Ollero y Ramos Editores, 2009. p. 136. ISBN: 978-84-7895-257-1

⁶¹ BALLIU BADIA, M. A. *Causas, mecanismes i fenomenologies d'alteració del suport gràfic i documental: cel·lulòsic i proteic*. Apunts de l'assignatura "Teoria i pràctica de la conservació i restauració del document gràfic I" de tercer curs, inèdits. Barcelona: ESCRBCC, 2022.

⁶² BERTALAN, S. *Op. cit.* p. 16

⁶³ AMERICAN INSTITUTE FOR CONSERVATION (AIC). *Op. cit.*

⁶⁴ AMERICAN INSTITUTE FOR CONSERVATION (AIC). *Op. cit.*

⁶⁵ *Ibid.*

cel·lulòsics creats a partir del s. XVI, per la seva creixent aparició a partir d'aquest moment.

Per tant la seva causa ha d'estar segurament relacionada amb nous productes (additius o aprestos), nous processos i/o nova maquinaria utilitzada per a la creació del suport. D'altra banda es creu que aquest factor d'alteració segurament es troba intrínsecament en el paper, o s'hi incorpora de manera temprana a la seva creació (durant el seu ús, manipulació o emmagatzematge). Es proposa que seria un factor mediambiental el que desencadenaria una reacció a partir de la qual el paper s'alteraria no només estèticament, sinó també fisicoquímicament.

El *foxing* també podria estar propiciat per materials dipositats sobre la superfície del suport que tinguessin i/o aportessin al paper propietats higroscòpiques. Es podria estar parlant des de brutícia o pols fins a microorganismes com fongs, els quals alterarien el suport deixant-lo de manera puntual més fràgil i higroscòpic. De nou, en conjunt amb la temperatura i la humitat el desenvolupament del *foxing* seria més efectiu i es produiria una oxidació molt localitzada de la cel·lulosa. També podria formar part d'aquest procés la presència d'aprestos amb tendència àcida.

D'aquesta manera es pot explicar que alguns papers de mateixa provenença o els quals comparteixen espai d'emmagatzematge (ja siguin suports de mateixes característiques o no), estiguin molt afectats o, pel contrari, es conservin en molt bon estat.

Tot apunta a que la formació del *foxing* es deu a algun factor en combinació amb una humitat relativa i temperatura altes, els quals desencadenarien de les reaccions de degradació de la cel·lulosa. Per tant, l'ambient que envolta al suport en cada etapa pot ser un gran influent de cara al desenvolupament o la latència del *foxing*.

3 DESCRIPCIÓ DEL CONTEXT DE LA COL·LECCIÓ DE LITOGRAFIES

3.1 L'obra gràfica de Josep Maria Subirachs

Josep Maria Subirachs inicia la seva obra gràfica l'any 1949 amb un autoretrat que realitza en punta seca. Aquest procediment pictòric⁶⁶ de reproducció l'empra únicament durant l'etapa més primerenca i de manera puntual. És a dir, per a l'artista es tracta d'una mera prova i no es pot parlar encara d'un Josep Maria Subirachs gravador. Únicament es coneix aquesta punta seca de Subirachs.⁶⁷

Un altre procediment d'estampació que du a terme de manera molt puntual és la serigrafia, tot i que no es tracta d'un procediment pròpiament de gravat, l'arriba a utilitzar com a medi publicitari, d'entre altres. Se'n coneix un cartell de 1962 i quatre obres més dels anys 1976, 1978, 1981 i 1991.⁶⁸

Tres anys després de la seva primera serigrafia, l'any 1965, Subirachs prova el linogravat, un procediment que es posa en boga i obté el protagonisme que no tenia des de principis de segle, amb el noucentisme. Aquest és portat pel nou moviment "*Estampa Popular*", nascut l'any 1960 a Madrid.⁶⁹ Aquest retorn a la xilografia i linografia es demostra amb una exposició a la galeria Belarte de Barcelona dirigida per Joan Mas. Hi participen els artistes Francesc Artigau, Esther Boix, Maria Girona, Alexandre Grimal, Josep Guinovart, Robert Llimós, Carlos Mensa, Josep Niebla, Albert Ràfols-Casamada, Josep Maria Subirachs i Francesc Todó. Tots aquests formen part de manera activa de l'acció de l'"Estampa Popular Catalana". Aquesta pretén revitalitzar el món de l'art i fer una obra amb gran abast social; fàcilment comprensible per l'espectador així com assequible econòmicament gràcies a la seva ràpida confecció i possibilitat de seriar. La idea de que l'art ha d'estar a l'abast del gran públic comença a estendre's en el gremi artístic de la postguerra. L'estampa xilogràfica a Catalunya s'anomena comunament "gravat popular".^{70,71}

Subirachs produeix aquests gravats en relleu entre 1965 i 1966. L'any 1966 es celebra una segona exposició, tot i que aquest cop a l'Agrupació d'Amics de la Música de l'Hospitalet. Aquesta recull obres dels grups de l'"Estampa Popular" tant de Barcelona com de València, Madrid i Tortosa.⁷²

De tota manera els linogravats de Josep Maria Subirachs no són gaire representatius dins el seu recorregut i trajectòria i es resumeixen en tres testimonis de valor històric i bagatge col·lectiu sobre fets de caràcter socio-polític.⁷³

⁶⁶ PEDROLA, A. *Materiales, procedimientos y técnicas pictóricas*. 3ª ed. Barcelona: Editorial Planeta, 2019. ISBN: 978-84-344-3107-2

⁶⁷ VÉLEZ, P. *Aproximació a l'obra gràfica de Subirachs*. Barcelona: Editorial Mediterrània, 1993. ISBN: 84-88591-01-2

⁶⁸ *Ibid.* p. 19.

⁶⁹ VERGA GONZÁLEZ, J. [et al.]. *Historia general del arte: El grabado en España (siglos XIX y XX)*. 5ena ed. Madrid: Editorial Espasa Calpe, S.A., 1998, Vol. XXXII. (Col·lecció Summa Artis; núm. 32). ISBN 84-239-5274-6

⁷⁰ VÉLEZ, P. *Op. cit.*

⁷¹ SUMMA ARTIS. *Op. cit.*

⁷² *Ibid.* p. 22.

⁷³ CUSCÓ I AYAMÍ, J. "Josep Maria Subirachs: un repte". *Quadern de les idees, les arts i les lletres*. (1989), núm. 66, p. 306-309. ISSN: 2385-4979. Disponible en línia a: <<https://dialnet.unirioja.es/descarga/articulo/7658436.pdf>> [Consulta: 10 setembre 2022].

No és fins l'any 1970, amb 43 anys, que comença a dedicar-se fervorosament a la confecció reiterada d'obra gràfica, començant primerament amb la iniciació a l'aiguafort i posteriorment amb la cromolitografia (Subirachs no va realitzar mai, almenys que no es conegui, una litografia monocroma). Aquestes sempre les du a terme sobre planxes de zinc degut a que li resulta un procés més amè d'executar sobretot en comparació als encàrrecs escultòrics als que dedicava gran part del seu temps. Explota aquest procediment durant la darrera etapa de la seva vida pel mateix motiu: la litografia sobre planxa de zinc li brinda nombrosos avantatges. D'entre ells, facilitat d'execució i gran comoditat.

3.2 Les litografies de l'artista

L'any 1970 és clau en l'obra gràfica de Subirachs. L'artista comença a fer aiguaforts i litografies, més aviat zincografies, ja que des de la primera a l'última litografia que confecciona utilitza planxes de zinc. És aquest darrer procediment gràfic el que reutilitza i perfecciona amb el temps.⁷⁴

Subirachs s'inicia en aquest procediment de reproducció gràcies a Joan Torrents, estampador que l'acompanya i l'ajuda a tirar endavant nombroses edicions durant més de 10 anys. Utilitza sempre d'entre 3 a 5 planxes per a construir les seves cromolitografies, per tant, sempre s'apreciaran de 3 a 5 colors diferents. Acostuma a utilitzar una mitjana de 4 matrius de zinc.⁷⁵

L'artista treballa les planxes com si es tractessin de dibuixos i totes elles destaquen per tenir una textura granulada que cobreix tota la superfície de l'estampa. Utilitza únicament de manera puntual tintes planes.

Al final dels anys 80 i durant tota la dècada dels 90 Subirachs comença a confeccionar nombroses litografies durant els seus temps lliures amb l'objectiu d'evadir-se del projecte de la façana de la Passió de la Sagrada Família. Durant aquests anys treballa la seva obra gràfica en un taller molt rudimentari dins de la mateixa Sagrada Família així com al taller del seu amic i litògraf Fulvio Lorenzo, *Artistic Litho S.L.*, situat al carrer Llatzaret al barri de Poblenou. Aquest procediment gràfic, li aporta una gran llibertat plàstica i li resulta molt fàcil de dur a terme en comparació a altres mètodes d'estampació.⁷⁶

Subirachs era un artista amb uns ideals molt estrictes i recorre en un punt de la seva vida al gravat, en concret a la litografia, per tal de fer el món de l'art menys elitista i més a l'abast del públic general. És per això que és un dels majors exponents de l'"Estampa Popular Catalana".⁷⁷

⁷⁴ Vegeu l'apartat [litografia](#) de l'annex del treball per a una millor documentació d'aquest procediment gràfic i les característiques que han de complir els materials que s'acostumen a utilitzar.

⁷⁵ VÉLEZ, P. *Op. cit.*

⁷⁶ SUBIRACHS BURGAYA, J. Comunicació personal, 6 d'abril de 2023.

⁷⁷ VERGA GONZÁLEZ, J. [et al.]. *Op. cit.*

3.2.1 Paper litogràfic utilitzat per l'artista

Els papers⁷⁸ que va utilitzar Josep Maria Subirachs per a dur a terme la seva obra gràfica, la qual engloba bàsicament litografia, serigrafia i aiguafort, eren facilitats majoritàriament per Fulvio Lorenzo.^{79,80} Aquest últim, al capdavant del taller de litografia *Artistic Litho S.L.*, era sovint l'encarregat d'imprimir les planxes de zinc que confeccionava l'artista.

El paper que més va utilitzar per les seves edicions litogràfiques va ser el Velin-Arches®. Es tracta d'un paper que segons el seu fabricant pot ser utilitzat per procediments gràfics com la litografia, gravat en talla dolça, gravat en relleu, linogravat, tipografia, serigrafia i fototípia. A més a més és un paper fet, segons Arches®, 100% de cotó i que està lleugerament encolat per a una millor impressió i acabat.⁸¹ En addició, compta amb una reserva alcalina per a impedir el seu deteriorament per acció de condicions atmosfèriques adverses, humitat o emanacions agressives. Aquest paper no conté àcids per tal d'evitar la seva degradació a llarg termini. Tampoc presenta blanquejadors òptics per impedir la decoloració del paper i mantenir-ne el seu color original.⁸²

3.2.2 Descripció del paper de la col·lecció de litografies i del seu estat de conservació

Com s'ha esmentat, la col·lecció de 9 litografies consta d'1 de paper suposadament fet a mà, 4 de paper suposadament de la casa Velin d'Arches® (només 2 de les 4 litografies presenten una filigrana que reafirma la seva procedència) i 4 fetes de paper suposadament japonès. S'han separat en tot moment en els grups "paper fet a mà", "paper Velin d'Arches®" i "paper japonès", per tal d'estudiar la col·lecció de manera més concisa, determinar-ne l'estat de conservació segons el tipus de paper i, més concretament, determinar les característiques del *foxing* que presenta cada litografia.

La denominació de cada tipologia de paper ha estat extreta de les fitxes tècniques de cada litografia facilitades per Judit Subirachs. És per això que es conservarà aquesta classificació per a diferenciar els tres suports diferents al llarg de tot el treball.

a. Paper fet a mà

D'aquest paper només hi ha una litografia. El paper fet a mà d'aquestes és de color blanc trencat, amb una aparença lleugerament esgrogueïda, notablement pel perímetre. Les vores es troben una mica desfibrades en certs punts i presenten alguns plecs per la naturalesa de la barba natural. També presenta una textura molt subtil i no té filigrana. Sembla que el *foxing* ha causat certa fragilitat al suport.

⁷⁸ Així com tintes i la resta de materials requerits per a l'estampació de les litografies.

⁷⁹ Vegeu l'apartat [el paper litogràfic utilitzat per Josep Maria Subirachs](#) de l'annex del treball on es detallen els fabricants i proveïdors del paper que utilitzava l'artista.

⁸⁰ SUBIRACHS BURGAYA, J. *Op. cit.*

⁸¹ ARCHES PAPERS. *Velin d'Arches*. [En línia]. <<https://arches-papers.com/es/la-gama-de-papeles-arches/edicion-de-arte/velin-d-arches-dessin-creme/>> [Consulta: 12 maig 2022].

⁸² ARKILOT. Arches® Velin Museum Rag. Murcia: Arkiplot, 2021. Disponible en línia a: <https://arkiplot.com/archivos/_docs/cn-arches-velin.pdf> [Consulta: 12 maig 2022].

b. Paper Velin-Arches®

D'aquest paper hi ha 4 litografies. El paper Velin d'Arches® d'aquestes, és de color blanc excepte en la litografia Salvador Espriu II. El suport d'aquesta última litografia és de color crema segurament per l'ús d'additius (colorants) en la seva composició. Cap de les 4 estampes s'aprecia esgrogueïda. De tota la col·lecció són els papers que presenten una textura més marcada. 2 d'ells tenen una filigrana (Salvador Espriu II i Odalisca). S'aprecien plecs molt subtils en algun punt dels suports a causa d'una dificultosa manipulació pel fet de ser grans formats.

c. Paper japonès

D'aquest paper hi ha 4 litografies. El paper japonès d'aquestes presenta una coloració crema amb un matís ataronjat. A simple vista s'aprecia clarament la fibra que el compon i la seva llarga longitud. Es tracten de papers amb un gruix i resistència considerable, sense cap mena de textura, amb una superfície molt plana i llisa. El seu acabat sembla brunyit. En les barbes del perímetre els papers perden l'efecte setinat i algunes cantonades tenen plecs. S'observen també imperfeccions de manufactura que es presenten com petits relleus i transparències circulars per manca de fibres en zones molt puntuals. Aquest fet es deu segurament a gotes d'aigua dipositades durant el procés de fabricació quan el paper encara es trobava humit sobre la forma. Cap d'ells presenta filigrana.

L'estat de conservació de les 9 litografies que s'estan tractant és acceptable, d'entre totes les patologies que tenen la més evident i que comparteixen totes és el *foxing*, independentment de la tipologia de paper utilitzat. Algunes d'elles presenten puntualment esgrogueïment superficial, aureoles, ditades, taques de tinta, dipòsits de guaix, plecs perimetrals, un lleuger clivellat, esquinçaments, erosió i pèrdua dels elements sustentats.⁸³

3.3 Descripció de l'estat de conservació del llegat d'obra gràfica de Subirachs

El llegat que conserva Judit Subirachs a l'antic taller de l'artista és molt nombrós. Guarda sobretot litografies. D'entre elles, exemplars solts, tiratges pràcticament venuts per complet i dels que queden pocs exemplars, edicions de les quals s'han venut només algunes estampes i d'altres que es troben completament senceres. Aquestes últimes, es tracten sobretot d'aquelles litografies estampades en la darrera etapa vital de Josep Maria Subirachs, de quan tornava a viure a la casa-taller degut a la seva complicada salut i limitat moviment.

En menors quantitats també es conserven alguns dibuixos originals i esbossos preparatoris, alguns d'ells sobre paper de la casa Arches®.

La historiadora de l'art i filla de l'artista, Judit Subirachs, custodia tota aquesta obra ingent i la revisa periòdicament tenint en compte certes mesures preventives. Utilitza guants de cotó per a manipular-les, evita la llum natural

⁸³ Vegeu les taules sobre l'estat de conservació de les litografies de l'annex de la fitxa de la col·lecció que pot trobar-se a l'apartat [fitxa de les litografies](#) de l'annex d'aquest treball per aprofundir en les patologies que presenten.

directa sobre aquestes (és per això, entre altres mesures de seguretat, que ha col·locat cortines davant les finestres del taller) i ventila l'espai regularment.

Tota l'obra gràfica conservada a la casa-taller que no comparteix planera amb la col·lecció de litografies que s'estudia es troba en molt bon estat de conservació.

Per tant, i amb perspectiva, la col·lecció de 9 litografies que forma part del llegat que conserva Judit Subirachs a l'antiga casa-taller de l'artista, resulta una proporció molt reduïda d'estampes que es troba visiblement alterada (algunes litografies més que d'altres). De manera general l'estat de conservació de les 9 litografies és bo i la de la resta del llegat molt òptim.

3.3.1 Localització del llegat de Subirachs i descripció dels seus sistemes d'emmagatzematge

El llegat de Subirachs es troba, dins la casa-taller (situada a la zona de Vallcarca i els Penitents), als baixos, el que és l'antic taller de Subirachs i actual dipòsit d'obres. El taller es troba dividit en dues sales. Hi ha una de més elevada, la qual Subirachs utilitzava com a zona neta, allunyada de la pols de la resta del taller, on esculpia, i pensada per a la realització d'obra de caire pictòric. L'altra, arran del sòl i connectada amb l'àrea neta per uns pocs esglaons, era on Subirachs realitzava la seva obra escultòrica. Aquesta es troba just annexada al pati amb la finalitat de poder enretirar fàcilment escultures pesants de la casa, per tal de no desplaçar-les gaire.

Actualment l'obra gràfica de Josep Maria Subirachs es troba distribuïda i emmagatzemada per tiratges segons la seva mida, en tres planeres diferents: dues de fusta adquirides pel mateix Subirachs i una tercera metàl·lica comprada per Judit Subirachs l'any 2010.

La primera planera, comprada per Subirachs, es troba avui en dia dins la sala on ell pintava, la que es troba més elevada que la resta del taller. Originalment estava en el mateix emplaçament tot i que quan comença els treballs a la Sagrada Família, l'any 1987, la desplaça al taller que tenia dins la basílica per a poder treballar i emmagatzemar l'obra gràfica que continua produint durant la seva estada. Se'n compra una segona al veure que la primera planera no té suficient espai per a poder guardar la quantitat ingent d'obra gràfica que està realitzant. Quasi bé 15 anys després, l'any 2003, quan Subirachs comença a tenir problemes de salut als 75 anys, torna a instal·lar-se a la casa-taller i torna a col·locar la primera planera allà on es trobava en un origen. La segona, la col·loca fora de la sala on pintava, al mateix nivell d'alçada que la primera i d'esquenes a la part baixa, l'espai de la sala on esculpia.

Un cop Subirachs mor l'any 2014, la casa-taller es transforma més aviat en un magatzem per les seves obres. Per qüestions d'espai la segona planera es mou a la zona escultòrica, a menor alçada i en una zona en contacte amb una de les parets que es troba en contacte amb l'exterior de la casa, a peu de jardí.

La col·lecció de litografies estudiada es trobava dins la darrera planera, la metàl·lica. Aquesta va adquirir-la Judit Subirachs aconsellada pel tècnic en conservació preventiva Ignasi Millet, per a emmagatzemar l'obra del seu pare

que catalogava en un despatx al carrer Enric Granados de Barcelona. La planera va estar al despatx fins 2012, any en que la va traslladar a la casa-taller. Actualment es troba també en l'espai escultòric, davant de la porta per la que es pot accedir al jardí.

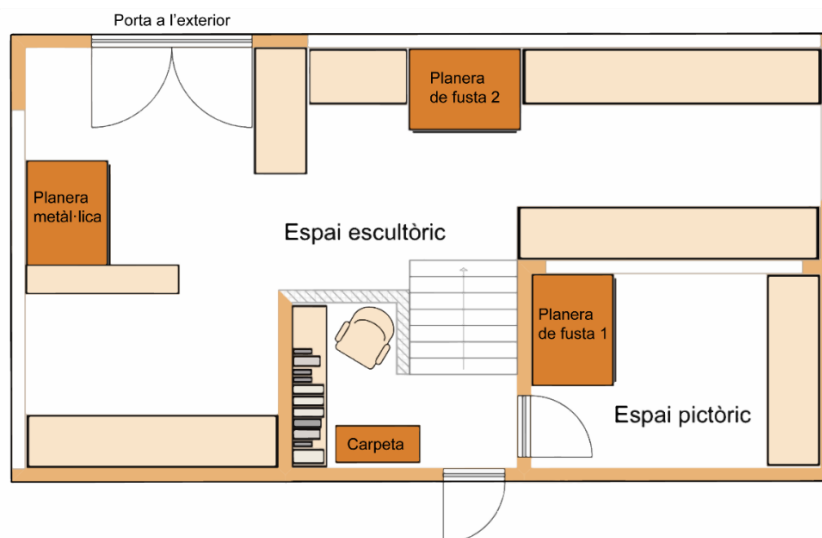


Fig. 6: Esquema orientatiu de la distribució espacial de les tres planeres i la carpeta on s'emmagatzema el llegat de Josep Maria Subirachs. Aquest plànol no és en cap cas una representació a escala de l'antic taller de l'artista.

Al fer revisions periòdiques és quan s'observa que algunes de les litografies d'aquesta planera, la metàl·lica, es trobaven tacades. Es decideix llavors col·locar-les dins una carpeta de cartró corrugat situada davant de l'espai pictòric, separant-les així de les litografies que encara es trobaven en bon estat. Dins d'aquesta carpeta, així com dins les planeres, les litografies no es troben separades per cap mena de paper protector o separador. La quantitat d'obra que s'hi emmagatzema és tan quantiosa que si es possessin separadors el volum d'aquesta augmentaria considerablement.

Cal remarcar que Judit Subirachs ha apreciat l'alteració únicament en la planera metàl·lica col·locada als baixos de la casa, al davant de la porta d'accés al jardí.

3.3.2 Descripció de les condicions mediambientals a les que hauria pogut estar sotmès el llegat

L'obra gràfica, notablement litografies, que conserva Judit Subirachs del seu pare ha anat movent-se per tot el municipi de Barcelona des dels anys 70 fins a l'actualitat. Concretament, la col·lecció de litografies que s'estudia s'ha mogut entre l'any 1980 i el 1998. Entre aquestes dates és quan a Subirachs li sorgeix el projecte de la Sagrada Família i compta amb Fulvio Lorenzo com a estampador. L'única litografia que s'estudia i que és anterior al període d'instal·lació a la famosa basílica és la de Salvador Espriu II.

Per tant la col·lecció de litografies que s'estudia, conjuntament amb d'altres, ha residit en diferents punts de la ciutat i ha patit forces desplaçaments que haurien pogut desestabilitzar les peces per canvis de temperatura, humitat relativa o exposició a nombrosos contaminants, d'entre ells, el ferro i el coure.

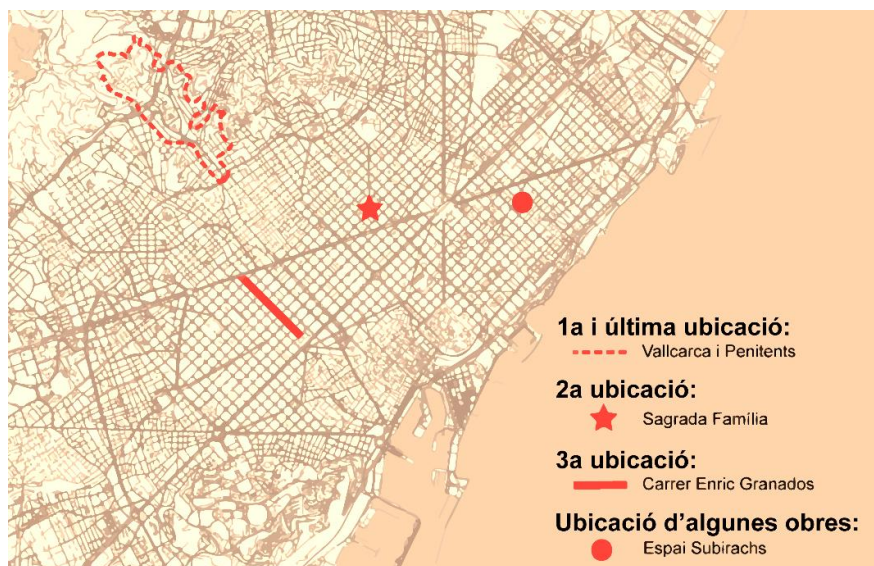


Fig. 7: Plànol de Barcelona on es marca la ubicació dels punts clau per on s'han mogut la col·lecció de 9 litografies estudiades i la resta del llegat de Subirachs.

Com s'indica en el mapa anterior aquestes peces han estat circulant, des de 1980 fins l'actualitat; per la casa-taller de l'artista, ubicada en la zona de Vallcarca i els Penitents i molt a prop de la Ronda de Dalt; per la Sagrada Família durant la confecció per part de Josep Maria Subirachs de la Façana de la Passió; pel despatx de Judit Subirachs al carrer Enric Granados, en ple centre de Barcelona; i potencialment per l'Espai Subirachs, situat al barri de Poblenou, molt a prop d'una altra via principal de la ciutat comtal, l'Avinguda Diagonal. Totes elles, però, han acabat emmagatzemades a la casa-taller.

Tots aquests ambients pels que s'han mogut es tracten de zones de la ciutat altament contaminades, no només actualment sinó que des de fa dècades. De fet, tot i que la qualitat de l'aire a Barcelona es troba avui en dia per sobre del llindar de contaminants recomanat per l'Organització Mundial de la Salut (OMS), els valors actuals són més òptims que els de fa 10 anys.^{84,85}

També s'ha de tenir en compte que els punts on s'han anat emmagatzemant aquestes litografies han patit grans transformacions. Sense anar més enllà, el fet de treballar i emmagatzemar les litografies dins la Sagrada Família en plena construcció, la localització de la basílica i la circulació de vehicles al voltant de l'edificació haurien pogut aportar contaminants, d'entre ells partícules de ferro, a les estampes.⁸⁶ A més a més, també s'incorpora el factor de les rondes de Barcelona, inaugurades l'any 1992 per Pasqual Maragall de cara als Jocs

⁸⁴ AJUNTAMENT DE BARCELONA. *Mapes de dades ambientals*. [En línia]. <<https://ajuntament.barcelona.cat/mapes-dades-ambientals/qualitativa/ca/>> [Consulta: 10 juliol 2023].

⁸⁵ BOHIGAS, J. Construir la metròpolis: Las rondas ayer y hoy. [En línia]. <<https://www.barcelona.cat/metropolis/es/contenidos/las-rondas-ayer-y-hoy>> [Consulta: 10 juliol 2023].

⁸⁶ Vegeu els tipus de partícules contaminants en suspensió que s'acostumen a trobar en grans ciutats i la seva provenença a l'apartat [provenença de la contaminació ambiental en les grans ciutats](#), de l'annex del treball.

Olímpics per tal de connectar nombrosos punts de Barcelona i situades davant la casa-taller de l'artista.^{87,88}

Dins la casa-taller el llegat de Subirachs s'emmagatzema en els baixos de la casa, zona on s'acostuma a acumular més humitat per fenòmens com l'absorció o capil·laritat d'aigua del subsol de la casa.⁸⁹ Aquest fet podria ser de mateixa manera influent pel desenvolupament de la patologia que s'estudia.

A més a més, tot i ser uns baixos la sala on s'emmagatzema el llegat és molt lluminosa. Per a evitar que les obres estiguin exposades a alts nivells d'il·luminació natural sense filtratge de rajos UV el finestral que recorre tota la sala es troba cobert amb cortines que impedeixen el pas de la llum.

Per contra, i com s'ha esmentat abans, Judit Subirachs ventila molt regularment la sala obrint la porta d'accés al jardí. Quan Josep Maria Subirachs va comprar la casa la zona de Vallcarca i els Penitents era molt més tranquil·la i verda. Amb la construcció de la Ronda de Dalt la contaminació de l'aire s'ha agreujat progressivament i no és fins el 2020, amb la implantació de les mesures Zona de Baixes Emissions (ZBE) aplicades a les Rondes, que la pol·lució de la zona no ha començat a disminuir notablement. Durant més de 20 anys les obres han estat possiblement exposades a partícules en suspensió potencialment nocives.⁹⁰

⁸⁷ BOHIGAS, J. *Op. cit.*

⁸⁸ ESPAÑA. GOBIERNO. MINISTERIO PARA LA TRANSICIÓN ECOLÓGICA Y EL RETO DEMOGRÁFICO. Calidad y evaluación ambiental: Atmósfera y calidad del aire: Problemática ambiental y contaminantes: Partículas en suspensión. [En línea]. <<https://www.miteco.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/atmosfera-y-calidad-del-aire/emisiones/prob-amb/particulas.aspx>> [Consulta: 11 juliol 2023].

⁸⁹ ESPAÑA. GOBIERNO. MINISTERIO DE LA VIVIENDA. (ed.). *Primer Seminario de Humedades en la Construcción convocado por el Instituto Nacional de la Vivienda (INV): Humedades en la construcción* (Núm. 6, Madrid, del 2 al 7 de noviembre de 1964). Madrid: Disponible en línea a: <https://www.mitma.es/LIBROS_ESCANEADOS_WEB/B-5-8_1966_Seminarios_INV_6_Humedades.pdf> [Consulta: 11 juliol 2023].

⁹⁰ BOHIGAS, J. *Op. cit.*

BLOC EXPERIMENTAL

El bloc experimental del treball es divideix en la següent presentació de la col·lecció, seguida per la descripció detallada de les taques de *foxing* que presenta cada litografia, observades amb llum difusa, radiació UV, llum rasant i llum transmesa.

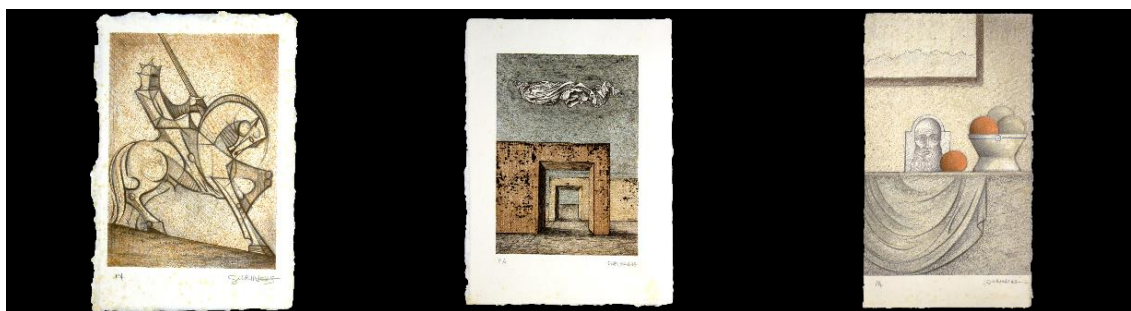
Per altra banda, la segona part d'aquest bloc consisteix en la realització de proves analítiques amb l'ànim de poder reafirmar o bé descartar la hipòtesis del treball. Per tant, el bloc experimental es troba dirigit a l'estudi de l'alteració a nivell fisicoquímic per tal de veure si les característiques del suport d'una zona amb *foxing* respecte a una zona sense aquest són diferents.

4 PRESENTACIÓ DE LA COL·LECCIÓ DE 9 LITOGRAFIES

La col·lecció de 9 litografies de Josep Maria Subirachs i Sitjar es va rebre el juny de 2021 a l'Escola Superior de Conservació i Restauració de Béns Culturals de Catalunya (ESCRBCC) amb la finalitat d'intervenir-les per a eliminar potencialment les taques de *foxing* que presenten. Formen part del llegat que es conserva a l'antiga casa-taller de l'artista i d'entre tota l'obra gràfica són les litografies que es troben més afectades per *foxing*.

Aquestes estampes han estat intervingudes en el taller de conservació i restauració de Document Gràfic de l'ESCRBCC, en el marc de l'assignatura de tercer curs "Teoria i pràctica de la conservació i restauració del document gràfic I" els cursos 2021-2022 i 2022-2023. El número de registre que se'ls ha assignat és el 921.

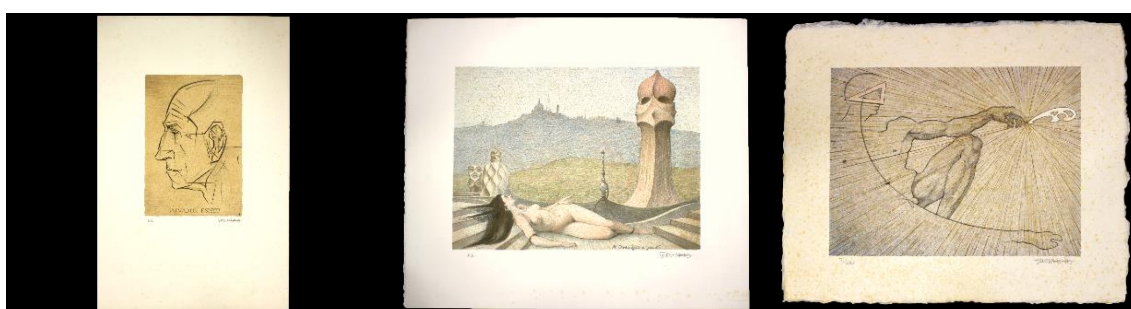
4.1 Taula de presentació de la col·lecció



Longuinus 96
1996
25,3 x 17 cm
Paper fet a mà

Fi de mil·lenni
1998
32 x 23,5 cm
Paper Velin d'Arches®

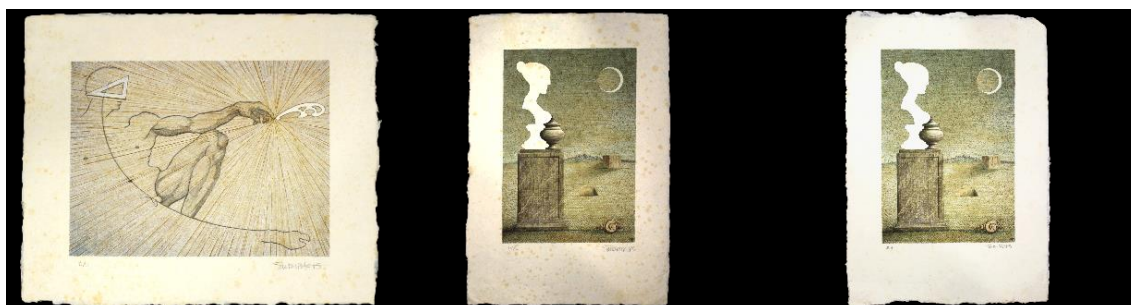
Aniversari
1993
45 x 26 cm
Paper Velin d'Arches®



Salvador Espriu II
1980
43,8 x 32,6 cm
Paper Velin d'Arches®

Odalisca
1990
48,3 x 56,7 cm
Paper Velin d'Arches®

Adam I/XXX
1994
31 x 38 cm
Paper japonès



Adam P.A.
1994
31 x 38 cm
Paper japonès

Selene foxing marcat
1991
52 x 36,5 cm
Paper japonès

Selene foxing subtil
1991
52 x 36,5 cm
Paper japonès

Taula 1: Presentació de les 9 litografies amb els títols donats per l'autor, l'any de creació, les mides i la tipologia de paper que les conforma.

5 DESCRIPCIÓ DEL *FOXING* DE LES LITOGRAFIES AMB LLUM DIFUSA I RADIACIÓ ULTRAVIOLADA

Per tal d'entendre la naturalesa d'aquest fenomen resulta de gran importància el poder reconèixer i classificar amb la major precisió possible les taques que manifesta. Per fer-ho s'ha descrit el *foxing* extraient la major informació possible a partir de la seva observació a ull nu amb llum difusa i radiació UV.

La observació UV es tracta d'una tècnica analítica. Aquesta s'ha dut a terme per a caracteritzar i ampliar la informació de l'alteració que presenten les litografies. S'ha decidit incloure-la en aquest apartat per tal de complimentar i comparar la descripció de les taques amb llum difusa.⁹¹

El color del *foxing* amb llum difusa és molt similar en termes de tonalitat i matís entre totes les litografies, sense importar el tipus de paper del que es tracta. L'únic que canvia és la intensitat en la que es manifesta cada taca, ara sí, depenent del paper i el tipus de *foxing* trobat.

Vista sota llum UV aquesta alteració pot presentar tonalitats blanquinoses, grogueses o pot no presentar fluorescència. En absència d'aquesta, el *foxing* presenta una coloració blau marí força intensa. Totes les litografies presenten taques que semblen ser del tipus floc de neu, de coloració molt blanquinosa. Les litografies sobre paper japonès i la litografia Salvador Espriu II presenten taques de color groc i negre, algunes sent clarament del tipus ull de toro i d'altres floc de neu que no acaben de coincidir amb la descripció proposada per Cain i Miller.

5.1 Conclusions de la descripció del *foxing* de les litografies

De totes les litografies la de Salvador Espriu II sembla ser la litografia amb més varietat de *foxing*. Tant morfològicament com en termes de color (remarcablement sota llum UV) i repartició en l'espai, s'han trobat fins a 4 tipus diferents de *foxing*. De totes les litografies de la col·lecció és la més antiga (1980). Per tant, és la que ha estat potencialment en més ambients i sistemes d'emmagatzematge diferents, així com l'única amb un paper acolorit i que per tant podria incorporar un component colorant possiblement ric en ions de ferro. Per consegüent, tindria si no un, més d'un additiu en la seva composició que les altres litografies, notablement les que es troben estampades sobre papers del mateix fabricant, Arches®.

Tot i que del conjunt de litografies les que tenen un estat de conservació més òptim són les del paper Velin d'Arches®, es pot concloure en que la descripció que proporciona el fabricant no s'ajusta a la realitat d'aquestes 4 obres de la col·lecció. En únicament 30 anys aproximadament (1980-1998) el deteriorament del paper és totalment visible i remarcable, arribant a alterar visualment de gran manera les obres. Per tant que aquestes incorporin una reserva alcalina o hagin estat fabricades sense àcids no ha impedit que es desenvolupi l'alteració.

Les litografies amb més quantitat de *foxing* visible amb llum difusa són les de paper japonès. A més a més comparteixen la característica de que algunes de les taques tenen relleu. Aquest fet podria deure's a un excés d'humitat en

⁹¹ Vegeu la descripció acurada i fotografies del *foxing* de les litografies a l'apartat [examen organolèptic i descripció sota llum UV del foxing de cada litografia](#), a l'annex del treball.

l'ambient el qual hauria comportat una pèrdua d'aprest⁹² de manera localitzada i l'inflament de les fibres. La humitat pot comportar de mateixa manera l'oxidació de les fibres.⁹³

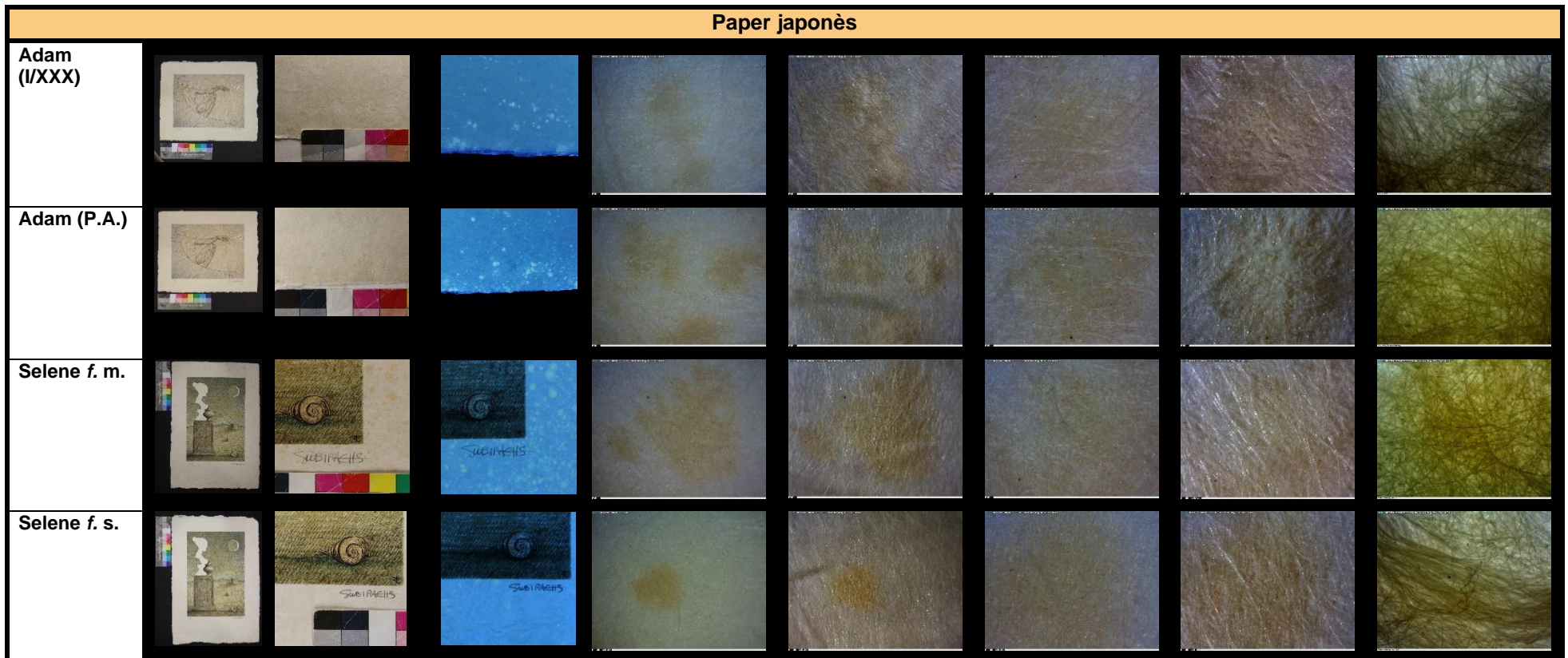
D'altra banda i com pot apreciar-se en la taula de resum sobre la observació del *foxing* que es troba a continuació, en les fotografies preses amb macro i microscòpia a 50x, i posteriorment a 230x, s'han intuït un seguit de partícules negres opac de diverses mides i formes entre les fibres del paper, tant en superfície com entre el tamís de fibres. Es tracta d'un factor que s'ha vist reflectit en els tres tipus de paper que componen la col·lecció, la qual cosa s'ha fet remarcar de manera notable. Sorgeix llavors una inquietud per a conèixer de què es tracten aquestes partícules, sabent de mateixa manera que una de les hipòtesis que es recolza repetidament en la bibliografia consultada és que l'aparició del *foxing* es deu a la presència de ferro.

⁹² Els papers japonesos tradicionals no s'apresten. De tota manera, cal qüestionar la procedència d'aquests vist que no es té un registre formal de l'origen d'aquest paper. Per tant, tot i semblar papers composts per fibres orientals podrien estar fabricats de manera occidental. Fins que aquestes característiques no estiguin contrastades amb les proves fisicoquímiques els papers no poden ser categoritzats de manera conclouent.

⁹³ BALLIU BADIA, M. A. *Op. cit.*

5.2 Taula de resum de la observació del foxing amb diferents llums per la seva descripció

Nom de la peça	Fotografia de la peça	Detall d'una zona amb foxing	Detall amb UV	Fotografia en macro, 50x	Topografia del paper, 50x	Fotografia en micro, 230 x	Topografia del paper, 230 x	Fotografia amb llum transmesa, 230 x
Paper fet a mà								
Longinus 96								
Paper Arches®								
Fi de mil·lenni								
Aniversari								
Salvador Espriu II								
Odalisca								



Taula 2: Descripció detallada del foxing observat. S'han tingut en compte la observació del paper a ull nu, amb l'ajut de llum UV, amb microscopi DinoLite® tant macro com microscòpicament i tant amb llum directa com amb llum rasant i llum transmesa.

6 TÈCNiques ANALÍTIQUES PER LA CARACTERITZACIÓ DEL FOXING DE LES LITOGRAFIES

Un cop feta la descripció organolèptica del *foxing* i una observació detallada amb radiació ultraviolada, llum rasant i llum transmesa que presenten aquestes 9 litografies la part experimental del treball es justifica amb tècniques analítiques per la mesura de la conductivitat i el pH, la caracterització de fibres, d'aprestos i d'una partícula metàl·lica i la detecció de ions de ferro(II) i de lignina.

Totes aquestes proves tenen la finalitat d'entendre de manera més profunditzada l'alteració que pateixen aquestes estampes. Faciliten la caracterització dels suports de les litografies per remarcar les similituds i les diferències entre els diferents tipus de paper i poder confirmar o rebutjar que el tipus de paper (i per tant, el tipus de matèria primera que el conforma, l'etapa de fabricació i la obtenció de la pasta) influeix en la manifestació d'aquesta alteració.

Les tècniques analítiques que s'utilitzen per a extreure informació sobre el *foxing* d'aquestes litografies resulten imprescindibles per a saber l'estat de conservació de les fibres de cada tipus de paper, observar si existeix una diferència entre l'estat de les fibres de zones amb *foxing* respecte a zones sense i deduir si l'alteració provoca els mateixos danys als tres tipus de paper de la col·lecció.

És important caracteritzar-la per poder deduir una o varies possibles causes. Per exemple, poder detectar si existeixen ions metàl·lics en el suport que puguin estar causant aquesta alteració o bé l'estiguin propiciant, accelerant o agreujant.

Aquest bloc experimental pretén poder entendre millor i profunditzar en els punts que caracteritzen al *foxing* així com deduir-ne allò que el pot causar amb l'objectiu d'intervenir aquestes 9 litografies amb més criteri i, més importantment, poder aplicar mesures de conservació preventiva molt més adequades.

6.1 Mesura de la conductivitat

La finalitat de fer la mesura de la conductivitat és, per una banda la de tenir més dades comparatives respecte la quantitat de ions presents en zones amb i sense *foxing*, i per l'altra, ajustar la conductivitat de l'aigua en cas de decidir fer un tractament de neteja de base aquosa a les estampes.⁹⁴

La conductivitat s'ha mesurat per contacte amb càpsules d'agarosa Agarose™ D1 Low EEO de iNtRON Biotechnology i el conductímetre Compact Conductivity Meter LAQUAtwin-EC-33 d'Horiba®.

6.1.1 Resultats

Litografia	Conductivitat sense <i>foxing</i>	Conductivitat sobre <i>foxing</i>
Paper fet a mà		
Longuinus 96	199 µS/cm	210 µS/cm
Paper Velin d'Arches		

⁹⁴ KEYNAN, D.; HUGHES, A. "Testing the Waters: New Technical Applications for the Cleaning of Acrylic Paint Films and Paper Supports". A: WOLCOTT, R. (ed.). *41st Meeting of the Book and Paper Group Annual (29 maig-1 juny, Indianapolis)*. Indianapolis: Renée Wolcott, 2013, p. 43-51. ISSN: 08878978

Fi de mil·lenni	138 $\mu\text{S/cm}$	222 $\mu\text{S/cm}$
Aniversari	239 $\mu\text{S/cm}$	281 $\mu\text{S/cm}$
Salvador Espriu II	228 $\mu\text{S/cm}$	257 $\mu\text{S/cm}$
Odalisca	190 $\mu\text{S/cm}$	446 $\mu\text{S/cm}$
Paper japonès		
Adam I/XXX	340 $\mu\text{S/cm}$	370 $\mu\text{S/cm}$
Adam P.A.	334 $\mu\text{S/cm}$	554 $\mu\text{S/cm}$
Selene f. m.	329 $\mu\text{S/cm}$	439 $\mu\text{S/cm}$
Selene f. s.	322 $\mu\text{S/cm}$	396 $\mu\text{S/cm}$

Taula 3: Resultats de la mesura de la conductivitat.

6.1.2 Conclusions

En tots els casos la conductivitat resulta superior en aquelles regions amb *foxing*. Per tant, es concentren més ions en aquestes zones que en la resta del paper. L'explicació podria ser la higroscopicitat més elevada observada en aquestes zones, i si la zona és més higroscòpica pot absorbir aigua ambiental que aportaria ions de naturalesa diversa.⁹⁵

Quan l'ambient està contaminat i s'acumula pols sobre un suport cel·lulòsic aquesta atrau encara més la humitat. La pols és higroscòpica i en conseqüència afavoreix també reaccions indesitjables com per exemple les reaccions redox, canvis de pH i augment de la conductivitat que afecten les fibres dels suports cel·lulòsics.

6.2 Mesura del pH

Es realitzen proves de pH per valorar si l'acidesa és una característica de la zona afectada pel *foxing*. La mesura del pH també determina la necessitat o no del procés de desacidificació.

6.2.1 Resultats

Litografia	pH sense <i>foxing</i>	pH sobre <i>foxing</i>
Paper fet a mà		
Longuinus 96	6,40	6,30
Paper Velin d'Arches		
Fi de mil·lenni	7,16	5,75
Aniversari	6,65	5,22
Salvador Espriu II	5,45	4,72
Odalisca	6,59	5,61
Paper japonès		
Adam I/XXX	5,22	3,78
Adam P.A.	5,63	3,64
Selene f. m.	5,60	4,05
Selene f. s.	5,86	4,41

Taula 4: Resultats de la mesura del pH.

⁹⁵ PÉREZ-AZCÁRATE, M.; MUÑOZ, O.; VILA, M.; GARCIA-FRANQUESA, E. *Procedimientos de conservación: embalaje permanente y manipulación*. Document intern del Museu de Ciències Naturals de Barcelona (MCNB), inèdit. Barcelona: MCNB, 2020. Disponible en línia a: https://museuciencies.cat/wp-content/uploads/2023/04/2020_PDC_emb_perm_manip_ES.pdf [Consulta: 24 juliol 2023].

6.2.2 Conclusions

Els resultats mostren un pH més àcid de manera consistent en les àrees afectades per les taques de *foxing*. Tenint en compte que també les zones no afectades per *foxing* presenten acidesa, la desacidificació serà un procés a preveure en la intervenció de conservació i restauració de les estampes.

6.3 Caracterització de fibres i examinació microscòpica

La tinció de fibres ha estat duta a terme amb el reactiu Herzberg. S'ha seguit la normativa AENOR "Pastes, paper y cartró"⁹⁶ així com la normativa TAPPI "Anàlisi de fibra de paper i cartró",⁹⁷ "Identificació de fusta i fibres de coníferes"⁹⁸ i "Identificació d'espècies de plantes liberianes".⁹⁹

Per a poder caracteritzar l'alteració i saber si el *foxing* es troba condicionat per la naturalesa de les fibres de cada litografia de la col·lecció s'ha dut a terme un anàlisi de fibres i posterior observació amb microscopi òptic a 100x, 200x i 400x. Gràcies a la tinció de les fibres s'ha pogut identificar el seu origen a més a més de poder fer una diferenciació de les fibres presents, el seu color i la seva morfologia/patologies entre mostres extretes de zones amb *foxing* o sense d'una mateixa peça.

6.3.1 Resultats

Litografia	Nom de la mostra	Color resultant de la tinció Herzberg	Possibles fibres/compostos
Paper fet a mà			
Longuinus 96	1NF_H	Vermell vinós (fibres liberianes)	Cotó, lli
	1F_H	Vermell vinós lila (fibres liberianes alterades)	Cotó, lli
Paper Velin d'Arches®			
Fi de mil·lenni	2NF_H	Vermell vinós, blau (fusta)	Cotó, lli,
	2F_H	Vermell vinós lila (fibres liberianes alterades), blau (fusta)	Cotó, lli, cànem o jute, eucaliptus
Aniversari	3NF_H	Vermell vinós (fibres liberianes)	Cotó, lli
	3F_H	Vermell vinós (fibres liberianes)	Cotó, lli
Salvador Espriu II	4NF_H	Vermell vinós (fibres liberianes), groc	Cotó, lli, lignina
	4F_H	Vermell vinós virant molt al lila (fibres liberianes alterades)	Cotó, lli
Odalisca	5NF_H	Vermell vinós (fibres liberianes)	Cotó, lli
	5F_H	Vermell vinós (fibres liberianes), blau (fusta)	Cotó, lli, eucaliptus
Paper japonès			
	6NF_H	Blau, lila	Kozo i mitsumata

⁹⁶ ASOCIACIÓN ESPAÑOLA DE NORMALIZACIÓN Y CERTIFICACIÓN, AENOR. *Pastas, papel y cartón. Determinación de la composición fibrosa: UNE 57-021-92. Parte 3: Teñido con el reactivo de Herzberg*. Madrid: AENOR, cop. 1992.

⁹⁷ TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. TAPPI. *Fiber Analysis Of Paper And Paperboard: T401 om-20*. Atlanta: TAPPI/ANSI, cop. 2008.

⁹⁸ TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. TAPPI. *Identification of wood and fibers from conifers: T263 sp-02*. Atlanta: TAPPI, cop. 2006.

⁹⁹ TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. TAPPI. *Species identification of nonwood plant fibres: T259 om-21*. Atlanta: TAPPI/ANSI, cop. 2009.

Adam I/XXX	6F_H	Blau, groc	<i>Kozo, mitsumata</i> , molta presència de fibril·les elementals ¹⁰⁰ , també lignina
Adam P.A.	7NF_H	Blau	<i>Kozo</i> i <i>mitsumata</i>
	7F_H	Blau, groc	<i>Kozo, mitsumata</i> i lignina
Selene f. m.	8NF_H	Blau, groc	<i>Kozo, mitsumata</i> i lignina
	8F_H	Blau	<i>Kozo</i> i <i>mitsumata</i>
Selene f. s.	9NF_H	Blau	<i>Kozo</i> i <i>mitsumata</i>
	9F_H	Blau	<i>Kozo</i> i <i>mitsumata</i>

Taula 5: Resultats de la caracterització de fibres.

6.3.2 Conclusions

Segons aquests resultats, el paper fet a mà es troba compost per fibres liberianes de cotó (*Gossypium* sp.) i lli (*Linum usitatissimum*) en una proporció aproximada de 70-30, i al MO s'observen d'una coloració vermella tal i com correspon a aquest tipus de fibres.

El paper Velin d'Arches® està compost també per fibres liberianes de cotó i lli en una proporció aproximada de 80-20, també de coloració vermella, tot i que també se'n troben de cànem (*Cannabis sativa*), iute (*Corchorus* sp, probablement de l'espècie *capsularis*) i lleugerament lignificades i llenyoses d'eucaliptus (*Eucalyptus globosum*) que sota el MO difereixen del color vermell amb games que van del vermell al marronós i blau.

Pel que fa al paper japonès, sota MO es veuen únicament fibres llenyoses de coloració blava ja que estan compostos majoritàriament per fibres llargues de l'arbre *kozo* (*Broussonetia papyrifera*) i d'altres més curtes de l'arbust *mitsumata* (*Edgeworthia chrysantha*), de les que també s'observen cèl·lules paremquimàtiques característiques.

Gràcies a la tinció Herzberg es pot constatar també, que es tracten de pastes químiques molt refinades,¹⁰¹ químicomecàniques, o amb sulfats¹⁰², ja que les tonalitats adquirides són pròpies d'aquests tipus de pastes¹⁰³.

S'observa que es repeteix el mateix patró en cada cas: les mostres extretes de zones amb *foxing* es presenten d'una coloració més blavosa o fosca que sembla coincidir amb més proporció de pasta química i, morfològicament també presenten mes fibril·lació (ruptura parcial de la paret que comporta alliberació i separació de fibrilles), per tant, el paper es més tou i higroscòpic.

¹⁰⁰ Cast: *finos*

¹⁰¹ LUMIAINEN, J. *Refining of chemical pulp*. A: HANNU PAULAPURO (ed.). *Papermaking Part 1: Stock Preparation and Wet End*. 2a ed. Atlanta: TAPPI, 2007. Vol. 8. ISBN 9525216004.

¹⁰² CHAO XU, E. "Synergistic Effects Between Chemical Mechanical Pulps And Chemical Pulps From Hardwoods". A: TIANJIN UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY (ed.). *2nd International Papermaking and Environment Conference (14-16 de maig de 2008: Springfield)*. Springfield: Andritz Inc, 2007, p. 4-9. ISSN: 1930-2126

¹⁰³ GARCÍA HORTAL, J. A. *Constituyentes fibrosos de pastas y papeles*. Terrassa: Departamento de Ingeniería Tèxtil y Papelera, 1988. ISBN 978-84-8301-916-0

Com a conclusió, les mostres extreïtes de les taques de *foxing* mostren diferències morfològiques i de color, i pateixen majors danys fisicoquímics en comparació en les mostres extreïtes de zones no afectades.

6.4 Detecció de ions de ferro(II) a les taques de *foxing*

Vista la possibilitat de que el ferro (Fe) pugui tractar-se d'un potencial agent capaç de desenvolupar el *foxing* en suports cel·lulòsics, s'arriba a la conclusió que es pot fer ús de les tires reactives de batofenantrolina per afirmar o descartar la seva presència en els papers de la col·lecció. Aquestes tires han estat àmpliament utilitzades per la detecció de l'ió de Fe(II) en tintes manuscrites metal·loàcides per la seva sensibilitat i especialment per la seva selectivitat. Són capaces de detectar l'ió a concentracions de fins a 50 ppm.¹⁰⁴

Les tires reactives de batofenantrolina són uns papers indicadors que, per contacte amb una superfície detecten ions de ferro(II). La 4,7-difenil-1,10-fenantrolina o, com és anomenada generalment, batofenantrolina, és un indicador poc soluble en aigua, molt sensible pels ions de ferro i poc sensible en presència de ions d'altres metalls. Aquestes propietats el fan un reactiu molt selectiu i idoni per a la detecció d'un ió que, en el context de la conservació-restauració, provoca mals irreversibles i resulta molt danyí per les obres.

La batofenantrolina forma un complex magenta amb ions de ferro(II), on un ió de ferro(II) s'uneix amb 3 molècules de l'indicador. El color magenta del complex que queda marcat sobre la tira reactiva en cas de que el resultat sigui positiu té una estabilitat que pot perdurar durant anys.¹⁰⁵

Vist que aquest indicador és específic pels ions de ferro(II) és possible reduir els ions de ferro(III), potencials agents de deterioració del paper, i que les tires reactives siguin capaces de detectar-los. De tota manera reduir aquests ions pot ser contraproduent i es pot malmetre la peça ja que es requereixen d'àcids per tal de canviar el seu estat d'oxidació a ferro(II).¹⁰⁶

Per tal de dur a terme aquesta prova analítica cal solubilitzar les sals de ferro que es preveu trobar en el medi amb l'aplicació d'humitat al paper reactiu o suport. Quan la tira reactiva s'humiteja i es posa en contacte amb un original, el compost indicador pot migrar cap al suport de la peça i produir una descoloració desfavorable en presència de ions de ferro. És recomanat que sigui la tira reactiva la que rebí una prèvia humitat controlada i no excessiva.¹⁰⁷ El contacte directe de quantitats d'aigua abundants i no controlades pot produir una coloració rosada indesitjada sobre la superfície de les obres.

Per la detecció del ferro(II) d'aquestes litografies s'ha requerit més humitat de la recomanada per arribar a obtenir resultats positius, per tal d'ajudar els ions de

¹⁰⁴ NEEVEL, J. G., REIBLAND, B. "Bathophenanthroline Indicator Paper: Development of a new test for iron ions". *PapierRestaurierung*. Vol. 6, (gener 2005), núm. 1, p. 28-36. ISSN: 1563-2628. p. 30. Disponible en línia a: <https://www.researchgate.net/publication/341822346_Bathophenanthroline_Indicator_Paper_Development_of_a_new_test_for_iron_ions> [Consulta: 3 març 2022].

¹⁰⁵ *Íbid.*

¹⁰⁶ *Íbid.*

¹⁰⁷ *Íbid.*

ferro lliures a solubilitzar-se i poder migrar cap a la tira. Cal remarcar que les taques de foxing on s'han fet les proves han virat a una coloració rosada.^{108,109} Es recomana que la prova es faci en el revers de la peça o bé en una zona poc visible i que la tira es talli amb la forma de la taca amb estris d'acer inoxidable, per tal de no obtenir falsos positius.

Per poder interpretar els resultats i facilitar l'estimació de la concentració de ions de ferro que presenta un suport segons la intensitat del color magenta de les tires positives, l'Institut de Conservació de Canadà (CCI) ha desenvolupat una taula amb un codi de colors¹¹⁰ que parteix de l'1 fins al valor 50.

Aquests paràmetres han estat establerts al laboratori del CCI segons els resultats en ppm obtinguts de la immersió de les tires en solucions de sulfat de ferro de diferents concentracions. El codi establert és:¹¹¹

- De l'1 al 10: mitjanament positiu.
- Del 25 al 50+: molt positiu.

Iron (II) ion test strip colour chart
October 25, 2004
Fujifilm Pictography 4500 printer (ON-1)
These colours are estimates of iron concentration and not meant to be used

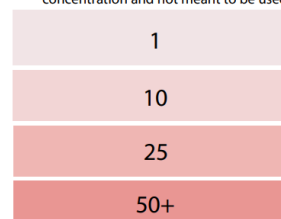


Fig. 8: Carta de color aproximativa per tal de fer una estimació qualitativa de la presència de ions de ferro(II) al utilitzar tires reactives de batofenantrolina.

El color resultant de la taula no pretén ser quantitatiu sinó que permet situar les proves realitzades entre un barem d'intensitats de colors per tal de fer una comparació de resultats. Per tant es tracta d'una analítica qualitativa.¹¹²

6.4.1 Resultats

Litografia	Resultat sobre zones amb foxing	Coloració del resultat
Paper fet a mà		
Longinus 96	25	
Paper Velin d'Arches®		
Fi de mil·lenni	-	
Aniversari	50+	
Salvador Espriu II	25	
Odalisca	-	
Paper japonès		
Adam I/XXX	25	

¹⁰⁸ Vegeu la il·lustració vi de l'annex fotogràfic del treball.

¹⁰⁹ NEEVEL, J. G. "Application Issues of the Bathophenanthroline Test for Iron(II) Ions". *Restaurator*. Vol. 30, (1 maig 2009), núm. 1-2, p. 3-15. ISSN: 0034-5806. Disponible en línia a: <https://www.researchgate.net/publication/249945075_Application_Issues_of_the_Bathophenanthroline_Test_for_IronII_ions> [Consulta: 23 maig 2022].

¹¹⁰ *The colour on the strips was visually matched to the printout of colour strips created in Microsoft Word and printed with Fujifilm Pictography 4500 printer (set at ON-1) onto photographic papers*. A: NEEVEL J., REIBLAND, B. *Op.cit.*

¹¹¹ *Ibid.* p. 30.

¹¹² VUORI, J.; TSE, S. "A preliminary study of the use of bathophenanthroline iron test strips on textiles". A: SOURBÈS VERGER, I. (dir.). *14th Triennial Meeting The Hague (Pennsylvania, 12-16 de setembre de 2005)*. Pennsilvània: James & James, 2005, p. 989-995. ISBN: 1-84407-253-

Adam P.A.	10	
Selene f. m.	25	
Selene f. s.	10	

Taula 6: Resultats de la detecció de ions de ferro(II).

6.4.2 Conclusions

Els resultats són positius en les proves efectuades sobre zones amb *foxing* en set de les nou litografies. De tota la col·lecció només les estampes Fi de mil·lenni i Odalisca resulten negatives així com totes aquelles efectuades en zones sense l'alteració. Coincideix en que són les dues litografies amb menys *foxing*.

Quan s'han fet els tests sobre zones sense *foxing*, tot i veure sota la lupa DinoLite® que en efecte, trobem partícules molt semblants a les que es troben concentrades en zones amb *foxing*, han resultat negatius. Aquest fet podria estar lligat amb la diferent higroscopicitat del paper. Com se n'ha fet menció anteriorment, el paper afectat per *foxing* resulta ser molt més higroscòpic degut al trencament de les cadenes de cel·lulosa per acció de reaccions d'oxidació. És possible que l'aigua dipositada amb les tires reactives en aquelles zones sense *foxing* hagi quedat en superfície, no hagi pogut penetrar entre la fibra i solubilitzar els ions de ferro i per tant no repercuteixi en els resultats.

També és possible que hi hagi una menor quantitat de ions de ferro en zones sense l'alteració. Que els resultats surtin negatius no significa que no hi hagi presència de ferro o que no pugui desenvolupar-se *foxing*. La presència de Fe per sota dels 50 ppm pot provocar la manifestació de l'alteració. És possible que el límit de detecció de les tires reactives de batofenantrolina no permeti detectar el ferro en llindars tan baixos.

6.4.3 Caracterització d'una partícula metàl·lica

En 7 de 9 litografies els resultats de la prova amb tires reactives de batofenantrolina resultaven positives així que s'ha fet una observació més acurada de cada obra amb lupa binocular. Com s'ha esmentat abans, sota la lupa s'han visualitzat partícules de color negre repartides per tota la superfície dels diferents papers. Amb llum transmesa s'ha pogut apreciar que aquestes partícules també es troben a l'interior del paper, entre l'entramat de fibres.

La litografia Salvador Espriu II presenta una taca de *foxing* classificada com ull de toro. Després de comprovar que posant les tires reactives de batofenantrolina humides en contacte amb l'obra el resultat sortia positiu, el nucli d'aquesta taca de *foxing* ha estat extret per tal d'analitzar-lo.



Fig. 9: Localització de la partícula metàl·lica de la litografia Salvador Espriu II.



Fig. 10: Observació macroscòpica (50x) amb llum rasant de la partícula.



Fig. 11: Observació microscòpica (230x) de la partícula..

S'ha fet una prèvia observació de la mostra al microscopi òptic amb llum polaritzada i s'ha pogut apreciar com aquesta es tracta de matèria inorgànica. Sota aquest tipus de llum la partícula té una coloració fosca en comparació amb les fibres del paper que hi han quedat adherides, de coloració molt variada i vibrant. Es pot observar com les fibres i parts de fibres en contacte amb aquesta partícula inorgànica presenten una coloració més fosca també.

Per fer aquesta observació i apreciar els efectes de la partícula sobre les fibres, s'ha separat la partícula amb les fibres que la envoltaven.

Per a caracteritzar aquesta partícula s'ha dut a terme un anàlisi a la gota utilitzant un reactiu de ferrocianur potàssic, el qual reacciona amb la presència de ferro.

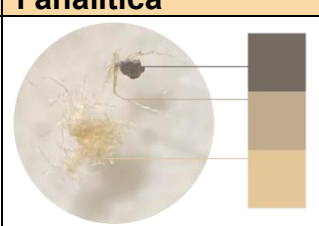
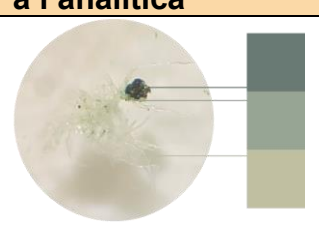


Fig. 9: La partícula sota llum polaritzada.



Fig. 10: Les fibres del voltant de la partícula, sota llum polaritzada.

6.4.3.1 Resultats

Litografia	Fotografia prèvia a l'analítica	Fotografia posterior a l'analítica	Resultat
Salvador Espriu II			Positiu

Taula 7: Resultats de la caracterització de la partícula provinent de la litografia Salvador Espriu II.

6.4.3.2 Conclusions

La prova ha resultat positiva. La partícula ha reaccionat amb el reactiu i ha virat a una coloració blau de prússia intens. El residu de la partícula també ha reaccionat, tornant les fibres de paper d'una tonalitat verdosa.

Per tant, la partícula trobada en la litografia Salvador Espriu II conté ferro. Tant amb l'observació al microscopi com amb l'anàlisi a la gota amb ferrocianur

potàssic s'ha pogut observar que la partícula ha alterat i modificat les propietats fisicoquímiques del paper.

Com a conclusió, es pot confirmar que l'ús de tires reactives de batofenantrolina és un recurs viable i una variable més a considerar en l'anàlisi de paper afectat per *foxing*. La detecció de ions de Fe(II) ajuda a determinar que la causa d'aquesta alteració sigui el ferro, l'origen del qual pot ser, per exemple, les partícules incorporades durant el procés de fabricació.

6.5 Caracterització d'aprestos

Que el paper estigui aprestat o no pot condicionar a l'aparició i desenvolupament del *foxing*. Per aquesta raó s'ha dut a terme un anàlisi a la gota amb el reactiu Lugol, capaç de reaccionar amb midons. És el primer reactiu que s'ha pretès utilitzar degut a que els papers actuals s'acostumen a aprestar amb coles vegetals. Aquest tipus d'aprest aporta un molt bon acabat i propietats varies a més a més de tenir un baix cost.¹¹³

Per a realitzar aquesta analítica s'ha seguit la normativa AENOR EN 15204 (2007).¹¹⁴

6.5.1 Resultats

Litografia	Resultat
Paper fet a mà	
Longuinus 96	Positiu
Paper Velin d'Arches	
Fi de mil·lenni	Negatiu
Aniversari	Negatiu
Salvador Espriu II	Negatiu
Odalisca	Negatiu
Paper japonès	
Adam I/XXX	Positiu
Adam P.A.	Positiu
Selene f. m.	Positiu
Selene f. s.	Negatiu?

Taula 8: Resultats de la caracterització d'aprestos.

6.5.2 Conclusions

Es dedueix en base als resultats obtinguts que els papers fet a mà i japonesos es troben aprestats amb una cola a base de midó.

Estranyament, tot i que els papers japonesos no s'acostumen a encolar, 3 de les 4 mostres analitzades han resultat positives. Per tant, aquests papers podrien

¹¹³ DU, Y.; ZANG, Y-H.; SUN, J. "The effects of water soluble polymers on paper coating consolidation". *Progress in Organic Coatings*. Vol. 77, (4 abril 2014), núm. 4, p. 908-912. ISSN: 0300-9440. Disponible en línia a: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0300944014000083> [Consulta: 23 juliol 2023].

¹¹⁴ ASOCIACIÓN ESPAÑOLA DE NORMALIZACIÓN Y CERTIFICACIÓN, AENOR. *Calidad del agua. Guía para el recuento de fitoplancton por microscopía invertida (técnica de Utermöhl): UNE-EN 1520*. Madrid: AENOR, cop. 2007.

estar fets amb fibres orientals tot i que el procés de fabricació resultaria més propi d'occident. Un altre aspecte a emfatitzar és que el *foxing* sobre aquest paper, suposadament japonès, podria estar afavorit per aquest aprest.

Se sap gràcies a la informació tècnica del paper Arches® que els papers Velin es troben encolats. Amb l'ànim de no prendre més mostres, mantenint la mínima invasió possible, i vist que es coneix la fàbrica d'origen d'aquests 4 papers, s'ha optat per preguntar per les característiques del seu aprest.

Segons el fabricant l'aprest d'aquests papers és d'origen vegetal.¹¹⁵ Per tant, dins aquest ampli barem, i gràcies a la darrera prova analítica, es pot descartar l'engrut. Segurament es tracta d'un copolímer derivat del mateix o un diferent polímer, també soluble a l'aigua (carboxil-metil cel·lulosa o alcohol polivinílic), ja que en la indústria actual paperera hi ha una creixent demanda en productes que puguin conferir propietats que allarguin la vida del paper, que tinguin un millor rendiment i un menor cost. Els productes de midó i coles de farina han estat sempre productes molt utilitzats per la seva versatilitat, reversibilitat i durabilitat. A més a més són productes molt econòmics.^{116,117} Per tant es creu que aquests papers poden estar encolats amb aprestos de característiques similars al midó.

6.6 Detecció de presència de lignina

Per tal de descartar o corroborar l'acció de la lignina en la formació del *foxing* s'ha analitzat una mostra de cada litografia, extreta d'una zona sense *foxing*. En aquest cas no s'han comparat mostres de punts amb *foxing* o sense. S'ha contemplat la variable de quantitat de lignina respecte la quantitat de *foxing* que presenta cada paper respectivament.

6.6.1 Resultats

Litografia	Resultat
Paper fet a mà	
Longuinus 96	xxx
Paper Velin d'Arches	
Fi de mil·lenni	xxx
Aniversari	-
Salvador Espriu II	-
Odalisca	-
Paper japonès	
Adam I/XXX	x
Adam P.A.	-
Selene f. m.	xx
Selene f. s.	xx

- Negatiu
x Lleugerament positiu
xx Positiu
xxx Molt positiu

Taula 9: Resultats de la detecció de presència de lignina.

¹¹⁵ CIDRE, I. Product Manager de Junior Fine Arts, comunicació personal (Mail), 23 de juny de 2023.

¹¹⁶ LI, H. [et al.]. *Op. cit.*

¹¹⁷ BALLIU BADIA, M. A. *Manufactura, caracterització dels suports cel·lulòsics i proteics en documents*. Apunts de l'assignatura "Teoria i pràctica de la conservació i restauració del document gràfic I" de tercer curs, inèdits. Barcelona: ESCRBC, 2022.

6.6.2 Conclusions

Haver fet l'analítica amb una mostra de cada litografia en zones sense *foxing* no ha aportat uns resultats massa conclusius. Es requeriria de més repeticions per arribar a resultats més fermes. Les zones d'on es van prendre les mostres tampoc resulten representatives si no es comparen amb mostres extretes de zones amb taca de *foxing*. De tota manera, les litografies tampoc no ens permeten extreure masses mostres més.

Dels resultats obtinguts i recolzant-se en la bibliografia es pot deduir que la quantitat de lignina no afecta de manera directa a l'aparició del *foxing*. El resultat més positiu obtingut és de la litografia Fi de mil·lenni, un dels papers menys afectats de la col·lecció. A més a més, en la observació de fibres s'ha vist que hi havia poques cèl·lules lignificades. L'aparició de lignina durant la caracterització de fibres i observació microscòpica ha estat molt aleatòria entre les mostres provinents de zones tant amb *foxing* com sense.

6.1 Taula de resum sobre la caracterització del foxing de les litografies

Descripció organolèptica del foxing						Característiques del conjunt de taques			Analítiques a les que s'han sotmès els papers			
Litografies	Color	Mesura	Forma	Relleu	Tipologia	Quantitat de foxing	Regularitat	Localització	Composició	Detecció de lignina	Detecció de ferro	Caracterització dels aprestos
Paper fet a mà												
Longuinus 96, 1996	Ocre intens	Mitjà-Petit 1 – 8 mm	Irregular, amb terminacions	No	Floc de neu amb nucli groc	40-50%	Mida i forma irregular	Per tota la superfície	Cotó Lli	xxx	xx	Glúcid
Paper Velin d'Arches®												
Fi de mil·lenni, 1998	Ocre pàl·lid	Petit 1 – 5 mm	Irregular, amb terminacions	No	Floc de neu	20-30%	Mida i forma irregular	Per la zona inferior del paper	Cotó Lli Cànem/jute eucaliptus	xxx	-	Vegetal?
Aniversari, 1993	Ocre	Mitjà-Petit 1 – 8 mm	Irregular, amb terminacions	No	Floc de neu	30-40%	Mida i forma irregular	Per la zona inferior del paper	Cotó Lli	-	xxx	Vegetal?
Salvador Espriu II, 1980	Terra siena natural	Mitjà-Petit 1 – 4 mm	Irregular, amb terminacions	No	Floc de neu, ull de toro i altres no classificats	30-40%	Mida i forma irregular	Pels perímetres però no pel centre	Cotó Lli	-	xx	Vegetal?
Odalisca, 1990	Ocre	Gros-Petit 1 – 6 mm	Irregular, amb terminacions	No	Floc de neu	0-10%	Mida i forma irregular	Per la zona inferior del paper	Cotó Lli eucaliptus	-	-	Vegetal?
Paper japonès												
Adam I/XXX, 1994	Ocre intens	Petit-Mitjà 1 – 12 mm	Circular regular	Sí	Floc de neu amb nucli groc	40-50%	Mida regular	Per tota la superfície	<i>Kozo Mitsumata</i>	x	xx	Glúcid
Adam P.A., 1994	Ocre intens	Petit-Mitjà 1 – 10 mm	Circular regular	Sí	Floc de neu amb nucli groc	30-40%	Mida regular	Per tota la superfície	<i>Kozo Mitsumata</i>	-	x	Glúcid
Selene f. m., 1991	Ocre intens	Gros 1 – 15 mm	Circular molt regular	Sí	Ull de toro? sense nucli metàl·lic, brillant sota UV	40-50%	Mida i forma molt regular	Per tota la superfície	<i>Kozo Mitsumata</i>	xx	xx	Glúcid
Selene f. s., 1991	Ocre	Gros 1 – 15 mm	Circular molt regular	Sí	Ull de toro? sense nucli metàl·lic, taques negres sota UV	30-40%	Mida i forma molt regular	Per tota la superfície	<i>Kozo Mitsumata</i>	xx	x	Glúcid

-: Negatiu; x: Lleugerament positiu; xx: Positiu; xxx: Molt positiu.

Taula 10: Resum de la caracterització del foxing duta a terme en el bloc experimental.

BLOC PRÀCTIC

Aquest bloc és fruit de tota la recerca i estudi de les 9 litografies. Intervenir aquesta col·lecció ha estat la motivació bàsica per a iniciar tota aquesta recerca. Ja des d'un inici es va decidir que s'actuaria sobre les peces per tal de retornar estabilitat química al suport i millorar la seva estètica general distorsionada per les taques de *foxing*.

Al tractar-se d'obra gràfica representava un punt clau intentar reduir al màxim la coloració del *foxing* ja que aquesta altera molt l'estètica de gran part de litografies, distorsionant-les i dificultant-ne la seva lectura.

Aquest apartat pràctic consta de totes les proves realitzades prèviament a la intervenció per tal de triar els productes i metodologia d'aplicació més idonis. També s'ha desenvolupat tota una reflexió dels possibles riscos que representa dur a terme el tractament escollit finalment i que defensa la decisió presa. Per últim, s'explica la neteja realitzada conjuntament amb els resultats de les proves posteriors al tractament i s'extreu una conclusió d'aquests resultats.

7 INTERVENCIÓ DE LA COL·LECCIÓ

La col·lecció de litografies ha de ser intervinguda per assegurar-ne la seva perdurabilitat. S'ha pogut deduir amb aquest estudi que el *foxing* no és únicament una alteració que afecti estèticament als papers sinó que resulta una patologia que altera l'estructura de les fibres en punts molt localitzats del suport. A més a més si no s'apliquen mesures preventives la degradació fisicoquímica de les fibres esdevé progressiva i acumulativa.

L'ànim d'aquesta intervenció ha estat el poder estabilitzar el paper de la col·lecció de litografies per a la seva perdurabilitat. De mateixa manera, es pretén poder establir certs paràmetres i mesures de conservació preventiva per poder evitar el ressorgiment de l'alteració així com evitar el desenvolupament d'aquesta en aquelles litografies encara no intervingudes. Aquestes s'emmagatzemen a la casa-taller de l'artista i formen part del llegat d'Obra Gràfica de Josep Maria Subirachs.

Després de totes les proves analítiques efectuades en la col·lecció de 9 litografies, i en contrast amb la bibliografia consultada i el testimoni de Judit Subirachs, s'ha arribat a la conclusió que el *foxing* d'aquestes podria estar propiciat per la presència de petites partícules metàl·liques agrupades en zones molt localitzades. Més importantment, aquest seria propiciat per una humitat relativa i temperatures elevades. Amb l'acció de la humitat en conjunció amb les partícules metàl·liques s'haurien produït reaccions d'oxidació de la cel·lulosa i aquestes zones s'haurien tornat més higroscòpiques que la resta del paper. Ha de tenir-se en compte que les obres afectades es trobaven en una mateixa planera. Aquesta, metàl·lica, es troba situada en els baixos de la casa-taller, possiblement amb més presència d'humitat que en les localitzacions de les altres dues planeres.

7.1 Proposta d'intervenció: tria de la neteja humida

Obtinguts els resultats de les tècniques analítiques realitzades s'arriba a la conclusió que el *foxing* de les litografies es troba propiciat en part per un component metàl·lic, concretament Fe, en combinació amb les mesures mediambientals en que han estat emmagatzemades. Els resultats positius de les proves amb les tires de batofenantrolina són determinants per afirmar-ho i concloure que en el *foxing* d'aquestes estampes hi ha la presència d'ions de Fe(II). En base a aquests resultats es decideix el tractament de conservació i restauració.

Es decideix fer proves de neteja amb dos quelants que s'utilitzen per la neteja aquosa i pel tractament de tintes ferrogàliques en suports cel·lulòsics respectivament, el citrat sòdic a pH 6 i el fitat càlcic.

El citrat sòdic a pH 6 és una solució amortidora (*buffer*) amb caràcter lleugerament quelant que, ajustat a la conductivitat del paper a tractar, facilita la solubilitat de l'àcida soluble al mantenir-se estable de pH, i permet una neteja controlada molt efectiva.¹¹⁸

El fitat càlcic acostuma a realitzar-se pel tractament aquós de documents manuscrits amb tintes manuscrites ferrogàliques desequilibrades al Fe, i que té el poder de quelar el Fe.^{119,120}

“El fitat forma amb el ferro un complex estable, és com si l'empaquetés evitant que actuï com a catalitzador en els processos d'oxidació, ja que bloqueja l'activitat catalítica del ferro i els seus efectes corrosius són neutralitzats.”¹²¹

En el cas de tintes inestables s'ha demostrat que, si l'estat del document ho permet, amb el tractament per immersió amb aquest quelant seguit d'un esbandit, d'una desacidificació amb bicarbonat càlcic i un reaprest o laminació

¹¹⁸ Material de la sessió 2 del curs *General Cleaning Materials and Methods for Paper Bathing*, impartit per Richard Wolbers organitzat per l'ESCRBCC i el CRBMC, Barcelona 19-21 de març de 2018, pàg. 5.

¹¹⁹ ODOR CHÁVEZ, A. Tintas Ferrogálicas: su composición y principales mecanismos de transformación. 2009 a La asociación civil Apoyo al Desarrollo de Archivos y Bibliotecas de México (ADABI). En línia a: <<https://docplayer.es/92106020-Articulos-especializados-tintas-ferrogalicas-su-composicion-y-principales-mecanismos-de-transformacion-alejandra-odor-chavez.html>> [Consulta: 26 abril 2023].

¹²⁰ REISSLAND, B.; LIGTERINK, F. *The Iron Gall Ink Website: Phytate: An answer with new questions*. [En línia]. <rongallink.org/phytate-an-answer-with-new-questions.html> [Consulta: 26 abril 2023].

¹²¹ DÍAZ DE MIRANDA MACÍAS, M. D. “Tratamiento estabilizador de las tintas ferrogálicas y restauración de la encuadernación en un libro del siglo XVI”. A: *Boletín del Centro para el estudio de la Conservación, Análisis e Historia (CAHIP)* [Málaga] Vol. 3 (2011), núm. 11-12. ISSN. En línia a <http://www.cahip.org/boletines/boletin11_12.pdf> [Consulta: 3 abril 2023].

amb gelatina tipus B, s'eliminen els ions de Fe(II) lliures i s'atura la corrosió de la cel·lulosa.^{122,123}

Així doncs, després de la neteja mecànica s'efectuen proves de neteja de base aquosa amb citrat sòdic a pH6 i fitat càlcic gelificats amb agarosa al 2%, aplicats de forma localitzada durant 20 minuts sobre taques de *foxing* on el resultat de la prova a la batofenantrolina havia donat positiu, concretament, a les litografies Longuinus 96, Salvador Espriu II i Selene f. m.

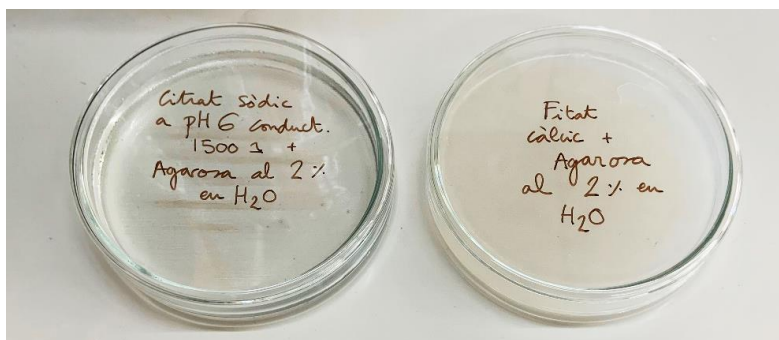


Fig. 11: El citrat sòdic i el fitat càlcic gelificats amb agarosa en una placa de petri per a dur a terme la prova que permetrà triar la metodologia més ajustada a les necessitats de les litografies.



Fig. 12: Localització de les proves positives en la detecció de ions de ferro(II) prèvies a la prova d'efectivitat del buffer i quelant.

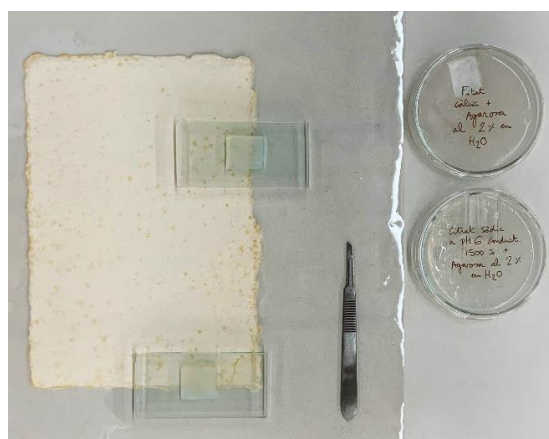


Fig. 13: Realització de la prova d'efectivitat de les solucions gelificades.

Per comprovar l'efectivitat dels gels amb el citrat sòdic a pH6 o el fitat càlcic, es repeteix la detecció de ions de Fe(II) amb les tires de batofenantrolina i s'observa que els resultats amb el fitat càlcic són negatius en tots els casos.

¹²² KOLBE, G. "Gelatin in historical paper production and as inhibiting agent for iron-gall ink corrosion on paper". *Restaurator*. [Wien] (2004), Vol. 25, núm. 1, p. 26–39. Disponible en línia a: <https://www.degruyter.com/document/doi/10.1515/REST.2004.26/html#Harvard> [Consulta: 10 abril 2023].

¹²³ MELO, M. J. [et al.], "Iron-gall inks: a review of their degradation mechanisms and conservation treatments". *Heritage Science* [Bristol] (16 setembre 2022), núm. 145. Disponible en línia a: <https://link.springer.com/content/pdf/10.1186/s40494-022-00779-2.pdf> [Consulta: 10 abril 2023].

7.1.1 Resultats

Litografia	Buffer: Citrat sòdic	Quelant: Fitat càlcic
Paper fet a mà		
Longuinus 96	Tires reactives de batofenantrolina positives després del tractament. El color de la taca s'escampa sobre el paper de la tira. Els centres de les taques són de color rosat evident.	Tires reactives de batofenantrolina negatives després del tractament.
Paper Velin d'Arches		
Salvador Espriu II	Traspàs subtil de les taques on s'ha fet la prova analítica, color rosat molt subtil.	Tires reactives de batofenantrolina negatives després del tractament.
Paper japonès		
Selene f. m.	Tires reactives de batofenantrolina negatives després del tractament.	Tires reactives de batofenantrolina negatives després del tractament.

Taula 11: Resultats de la prova realitzada amb un buffer i un quelant gelificats on s'en reflecteixen els efectes a curt termini per tal de fer la tria de la neteja humida que s'ajusta més a les necessitats de les litografies i que s'acabarà efectuant.



Fig. 12: Resultats comparatius de les proves efectuades amb el buffer i quelant gelificats en les litografies Longuinus 96, Salvador Espriu II i Selene amb foxing marcat, per la detecció de ions de ferro(II) abans i després de la prova.

En base a aquests resultats es decideix tractar tota la col·lecció amb una solució quelant de fitat càlcic gelificada al 2% en agar-agar Agarart de CTS.¹²⁴ L'objectiu d'aquest procediment és segrestar els ions de Fe(II) lliures que contenen les obres amb taques de *foxing* i aturar l'aparició de les taques de *foxing* incipient per l'acció del quelant gelificat, així com la solubilització de l'acidesa soluble i la neteja per l'acció del gel.¹²⁵

Posteriorment es du a terme l'esbandit i la desacidificació amb bicarbonat càlcic¹²⁶ per immersió amb una protecció flexible i permeable (teixit no teixit Reemay® i reixetes de plàstic), el reaprest per impregnació amb

¹²⁴ Es pren la decisió de gelificar el quelant i aplicar-lo únicament pel revers de les litografies per tal d'evitar el contacte directe de la solució amb les tintes. La gran majoria d'aquestes són de colors terra i per tant podrien contenir compostos de ferro.

¹²⁵ DELATTRE, C.; BOUVET, S.; LE BOURG, E. "Gellan gum and agar compared to aqueous immersion for cleaning paper". A: ANGELOVA, L. V.; ORMSBY, B.; TOWNSEND, J. H.; WOLBERS, R. (eds.). *Gels in the conservation of arts*. London: Archetype Publications, 2017. ISBN: 978-1-909492-50-9

¹²⁶ REISSLAND, B.; LIGTERINK, F. *The Iron Gall Ink Website: Preparation of a calcium bicarbonate solution*. [En línia]. <irongallink.org/phyate-preparation-of-a-calcium-bicarbonate-solution.html> [Consulta: 11 març 2023].

hidroxietilmetilcel·lulosa (Tylose® MH300 a l'1% en aigua), l'assecatge i un lleuger aplanat.

Les obres es protegeixen individualment en camises de paper Permanent Canson® blanc de 120 g/m².





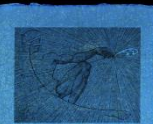
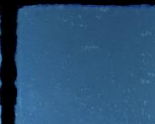




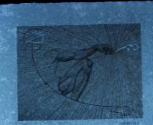




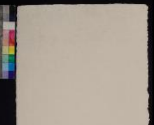







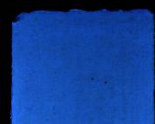
7.1 Resultats de la intervenció

Els resultats després d'efectuar el tractament són molt evidents a ull nu en els 9 casos. La intensitat de les taques de *foxing* s'han rebaixat molt i ja no són una molèstia estètica en l'observació de les obres. Sols la coloració d'algunes taques dels papers japonesos es mantenen lleugerament visibles.

Per a tenir una visió més global dels efectes del tractament sobre les litografies es torna a fer una observació sota radiació UV de les obres. La capacitat d'emetre fluorescència d'un gran nombre de substàncies canvia amb les alteracions químiques i físiques produïdes pel pas del temps o amb els tractaments que es realitzen. En conseqüència, en ser il·luminats de nou amb UV la fluorescència perdura, no desapareix però pot canviar la seva intensitat. En les estampes objecte d'aquest estudi, quan es fa el tractament amb els agents quelants eliminem els ions de ferro però no la taca de *foxing* ja que els grups cromòfors perduren, per això perdura la fluorescència tot i que més esvaïda. En el cas de les litografies sobre papers japonesos, la fluorescència és pràcticament imperceptible.

7.1.1 Taula de resum de la observació amb llum difusa i llum UV: comparació amb les fotografies prèvies al tractament

	Llum difusa				Llum UV			
Litografia	Abans del tractament		Després del tractament		Abans del tractament		Després del tractament	
Paper fet a mà								
Longuinus 96								
Paper Velin d'Arches®								
Fi de mil·lenni								
Aniversari								
Salvador Espriu II								
Odalisca								

Paper japonès							
Adam I/XXX							Degut a que la litografia presentava elements sustentats solubles a l'aigua el seu tractament va ser posterior a la realització de les fotografies finals després del tractament amb UV i no ha estat possible fer-ne d'aquesta obra.
Adam P.A.							
Selene f. m.							
Selene f. s.							

Taula 12: Fotografies amb llum difusa i sota radiació ultraviolada dels reversos i anversos de les litografies tant abans com després del tractament efectuat.

8 CONCLUSIONS SOBRE L'ESTUDI DEL FOXING

La hipòtesis formulada en un inici i que plantejava la possibilitat que el foxing és una alteració on el paper es troba malmès fisicoquímicament respecte a les zones sense l'alteració, es confirma.

En base a la revisió bibliogràfica sobre l'alteració es corrobora que la causa del foxing de les litografies pot tractar-se de partícules metàl·liques amb un contingut en ferro. Els ions d'aquest metall en combinació amb unes mesures mediambientals poc adequades alterarien la fibra del paper de manera fisicoquímica i la patologia es manifestaria cromàticament.

Es constata gràcies a les tècniques analítiques que les zones amb foxing tenen propietats químiques i físiques diferents: l'estat de les fibres en les regions amb foxing s'observen més trencades i fibril·lades, també presenten major conductivitat, pH més àcid, més higroscopicitat i fluorescència sota llum UV. Gràcies a la incorporació de la prova per la detecció del Fe(II) amb tires reactives de batofenantrolina, i la detecció del mateix metall amb el reactiu de ferrocianur potàssic, es confirma que aquestes taques de foxing contenen ions de Fe(II).

Per tant, tot apunta a que el foxing de la col·lecció estudiada es produeix per la simbiosi de dos agents; el ferro i unes condicions mediambientals desfavorables, notablement lligades a la humitat relativa elevada.

Aquesta teoria es desenvolupa al conèixer que les obres van estar en constant canvi d'ubicació, emmagatzemades en llocs potencialment contaminats i més endavant disposades de manera permanent en una planera metàl·lica als baixos de la casa-taller de l'artista, possiblement amb un índex d'humitat superior al dels ambients precedents. Els canvis d'espai on s'emmagatzemaven podrien haver desestabilitzat les litografies situades a la planera d'adquisició més recent, de diferent material que les dues anteriors. D'aquesta manera s'explicaria que el foxing es manifestés únicament en les litografies emmagatzemades en aquesta última.

El tractament efectuat a les litografies ha involucrat, un cop observats els resultats positius de les proves de detecció de ferro, un agent quelant de fitat càlcic, producte utilitzat per la inactivació de ions de Fe(II) en tintes manuscrites ferrogal·loàcides descompensades al ferro. L'ús del quelant de fitat càlcic gelificat, ha permès, per una banda i per l'acció del gel, eliminar la coloració de l'alteració de manera que ja no és una molèstia estètica, i per l'altra, per l'acció del quelant, aturar l'activitat dels ions de ferro, almenys sobre el límit de detecció de les tires reactives de batofenantrolina, ja que les proves efectuades posteriorment al tractament han resultat totes negatives.

Resulta doncs, molt interessant incorporar la prova de detecció de ferro amb tires reactives de batofenantrolina com a prova analítica per l'estudi de documents amb foxing. Altres tècniques instrumentals més sensibles, com ara bé la fluorescència de rajos X (XRF), la fluorescència de rajos X per energia dispersiva (EDXRF) o la espectroscòpia infraroja per transformada de Fourier (FTIR), podrien dur-se a terme per l'obtenció de resultats més precisos. D'igual manera,

seria rellevant estudiar la possibilitat d'utilitzar diferents solucions quelants capaces també de quelar el ferro així com altres metodologies d'aplicació.

9 CONCLUSIONS DEL TREBALL

Per a la realització d'aquest treball s'han aplicat coneixements dels quatre àmbits que engloben els ensenyaments artístics de conservació i restauració de béns culturals que he cursat; a nivell artístic he explorat totes les competències adquirides en arts plàstiques, concretament en l'àmbit del gravat i altres mètodes d'estampació. Del camp historicoartístic i humanístic m'he basat en els coneixements adquirits sobre el context de l'artista així com les eines donades per a poder documentar-me. Del món científicotècnic he pogut utilitzar tots els coneixements teòrics adquirits per tal de dur a terme tot un bloc de caire analític-experimental que m'ha permès estructurar un tractament individualitzat per a les litografies. Per últim, i gràcies a tots els àmbits mencionats anteriorment, he pogut proposar i dur a terme un projecte de conservació i restauració adequat, sota el meu criteri, per una òptima preservació de les 9 litografies.

Gràcies a les eines i aprenentatges que se m'han brindat durant el transcurs d'aquests estudis he pogut desenvolupar aquest treball de manera personalment satisfactòria. Amb l'ajut i recolzament de diverses professionals he pogut obtenir i accedir a informació que ha estat molt preuada per a la realització d'aquest estudi. Gràcies a aquest últim punt he pogut arribar a la conclusió que amb material bàsic de laboratori es poden dur a terme proves analítiques que en conjunt poden aportar grans pistes sobre l'àmbit que s'estudia.

Com a possible via d'investigació futura, en propers treballs és important afegir una analítica més: la mesura de la longitud, el diàmetre, l'amplitud del lumen i l'amplitud de la paret cel·lular de les fibres que s'analitzen. Es tracten de característiques pròpies de cada fibra que ens poden facilitar la seva identificació.

Per ampliar la informació d'aquesta investigació, es podria provar d'utilitzar les tires reactives per a la detecció de coure en taques de *foxing*. Aquestes han estat recentment utilitzades, com en el cas de les tires reactives per a la detecció de ferro, per a la caracterització de les tintes manuscrites metal·loàcides, per a poder diferenciar-les de les tintes ferrogàliques. Es tracta, com en el cas de les tires reactives de batofenantrolina utilitzades en aquest treball, d'un recurs més econòmic i a l'abast de la conservadora-restauradora que no pas les tècniques instrumentals.

Finalment, també seria rellevant saber si cada tipologia de taca requereix d'un tractament característic o si el tractament fet en aquest cas es podria extrapolar en peces de característiques diferents efectuant lleugers canvis. S'hauria de plantejar un tractament diferent si es tracta de suports cel·lulòsics que no contenen ferro, per exemple. En el cas que diferents taques d'una mateixa peça tinguessin un origen diferent s'hauria d'estudiar si seria possible establir un tractament més selectiu.

També es podria plantejar un aprest amb gelatina per aquelles peces on el ferro propicia el desenvolupament d'algunes de les taques de *foxing*, tal i com s'acostuma a fer en obres que presenten tintes manuscrites ferrogàliques que malmeten el suport.

10 BIBLIOGRAFIA

- [1] AIRAM RANGEL MONTOYA, E. *Respuesta a inhibidores de melanina y condiciones de estrés en el hongo Lasiodiplodia theobromae*. Directora: Rufina Hernández Martínez. Tesis Doctoral en ciències de la vida amb orientació a la microbiologia, inèdita. Baixa California: Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada (CICESE), 2016. Disponible en línia a: <https://cicese.repositorioinstitucional.mx/jspui/bitstream/1007/45/1/Tesis_Maestr%C3%ADa_Edelweiss_2016.pdf> [Consulta: 17 juny 2023].
- [2] AJUNTAMENT DE BARCELONA. *Mapes de dades ambientals*. [En línia]. <<https://ajuntament.barcelona.cat/mapes-dades-ambientals/qualitataire/ca/>> [Consulta: 10 juliol 2023].
- [3] AMERICAN INSTITUTE FOR CONSERVATION (AIC). *BPG Foxing*. [En línia]. <https://www.conservation-wiki.com/wiki/BPG_Foxing> [Consulta: 20 juny 2023].
- [4] ANGELOVA, L. V. [et al.]. (eds.). *Gels in the conservation of arts*. London: Archetype Publications, 2017. ISBN: 978-1-909492-50-9
- [5] ARAI, H. “Foxing caused by Fungi: twenty-five years of study”. *International Biodeterioration & Biodegradation*, Vol. 43, (1 octubre 2000), núm. 3, p. 181–188. ISSN 0964-8305. Disponible en línia a: <https://www.researchgate.net/publication/248436693_Foxing_caused_by_Fungi_twenty-five_years_of_study> [Consulta: 3 març 2022].
- [6] ARCHES PAPERS. *Velin d’Arches*. [En línia]. <<https://arches-papers.com/es/la-gama-de-papeles-arches/edicion-de-arte/velin-d-arches-dessin-creme/>> [Consulta: 12 maig 2022].
- [7] ARDELEAN, E.; MELNICIUC-PUICA, N. “Conservation of paper documents damaged by foxing”. *European Journal of Science and Theology*, Vol. 9, (abril 2013), núm. 2, p. 117-124. ISSN 1842 – 8517. Disponible en línia a: <<https://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.1047.2238&rep=rep1&type=pdf>> [Consulta: 22 febrer 2022].
- [8] ARKILOT. Arches® Velin Museum Rag. Murcia: Arkiplot, 2021. Disponible en línia a: <<https://arkiplot.com/archivos/docs/cn-arches-velin.pdf>> [Consulta: 12 maig 2022].
- [9] ARROYAVE, C.; CASTAÑO, J. G. “La funcionalidad de los óxidos de Hierro”. *Revista de Metalúrgia*. Vol. 34 (1998), núm. 3, p. 274-280. ISSN: 0034-8570. p. 275. Disponible en línia a: <<https://revistademetalurgia.revistas.csic.es/index.php/revistademetalurgia/article/view/794/805>> [Consulta: 27 maig 2023].

- [10] ASHAPURA CHINACLAY. *China Clay (Kaolin) for Paper Industry*. [En línia]. <<https://www.ashapurachinaclay.com/applications/paper-industry/>> [Consulta: 25 febrer 2023].
- [11] BALLIU BADIA, M. A. *Causes, mecanismes i fenomenologies d'alteració del suport gràfic i documental: cel·lulòsic i proteic*. Apunts de l'assignatura "Teoria i pràctica de la conservació i restauració del document gràfic I" de tercer curs, inèdits. Barcelona: ESCRBCC, 2022.
- [12] BALLIU BADIA, M. A. *Manufactura, caracterització dels suports cel·lulòsics i proteics en documents*. Apunts de l'assignatura "Teoria i pràctica de la conservació i restauració del document gràfic I" de tercer curs, inèdits. Barcelona: ESCRBCC, 2022.
- [13] BARCELONA. AJUNTAMENT. *Partícules contaminants: Què són les PM₁₀*. [En línia]. <<https://ajuntament.barcelona.cat/qualitataire/es/la-contaminacio/els-contaminants-i-els-escenaris/que-son>> [Consulta: 11 juliol 2023].
- [14] BAYNES-COPE, D. "Some observations on foxing at the British Museum Research Laboratory". *International Biodeterioration and Biodegradation Bulletin*, Vol. 12, (28 novembre 1975), núm. 1, p. 31-33. ISSN 0020-6164. Disponible en línia a: <<http://ibbsonline.org/download/journals/IBB%20Vol%2012%201976%20-%20No%201.pdf#page=39>> [Consulta: 20 juny 2023].
- [15] BERNAL PÉREZ, M. M. "Entintado y estampación de planchas litográficas de aluminio". *Revista de Artes Plásticas, Estética, Diseño e Imagen*. (2011), núm. 9, p. 125-144. ISSN: 1645-761X. Disponible en línia a: <<https://idus.us.es/bitstream/handle/11441/49843/ENTINTADO%20Y%20ESTAMPACI%c3%93N%20DE%20PLANCHAS....pdf?sequence=1&isAllowed=y>> [Consulta: 10 juliol 2023]. p.126
- [16] BERTALAN, S. "Foxing and Reverse Foxing: Condition Problems in Modern Papers and the Role of Inorganic Additives". A: GILLIGAN, E. (ed.). *43rd Meeting of the Book and Paper Group Annual by the American Institute for Conservation of Historic and Artistic Works* (13-16 maig, Miami). Charlottesville: Eliza Gilligan, 2015, p. 13-22. ISSN: 08878978. Disponible en línia a: <<https://cool.culturalheritage.org/coolaic/sq/bpg/annual/v34/bpga34-02.pdf>> [Consulta: 10 setembre 2022].
- [17] BERTALAN, S. "Foxing classification". A: AMERICAN INSTITUTE FOR CONSERVATION (AIC). *Paper Conservation Catalog*. 8ena ed. Washington DC: American Institute for Conservation. Book and Paper Group, 1992. ISBN 980-319-154-3. Disponible en línia a: <https://www.conservation-wiki.com/w/images/d/d1/13_foxing.pdf> [Consulta: 23 febrer 2022].
- [18] BICCHIERI, M. [et al.]. "Study of foxing stains on paper by chemical methods, infrared spectroscopy, micro-X-ray fluorescence spectrometry

- and laser induced breakdown spectroscopy". *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, Vol. 57, (31 juliol 2002), núm. 7, p. 1235-1249. ISSN: 0584-8547. Disponible en línia a: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0584854702000563>> [Consulta: 23 febrer 2022].
- [19] BOHIGAS, J. Construir la metròpolis: Las rondas ayer y hoy. [En línia]. <<https://www.barcelona.cat/metropolis/es/contenidos/las-rondas-ayer-y-hoy>> [Consulta: 10 juliol 2023].
- [20] BORUVKA, N. "The Development of *Foxing* Stains on Samples of Book Paper after Accelerated Ageing". *Journal of the Canadian Association for Conservation*, Vol. 33, (2008), p. 38-45. ISSN: 1206-4661. Disponible en línia a: <https://www.cac-accr.ca/wp-content/uploads/2018/12/Vol33_doc3.pdf> [Consulta: 10 setembre 2022].
- [21] BOUDIH, S. *Identification des moisissures et de leurs métabolites secondaires colonisant des supports papiers. Evaluation de la toxicité sur des cellules épithéliales respiratoires in vitro*. Director de la tesis: Stéphane Bretagne. Tesis Doctoral en Ciències Naturals i Sanitat, inèdita. Paris: Université Paris-Est, 2011. Disponible en línia a: <<https://theses.hal.science/tel-00781807v1/document>> [Consulta: 16 juny 2023].
- [22] BOUDIH, S.; DELAFORGE, M.; RAKOTONIRAINY, M.S. "Caractérisation des micro-organismes dans les taches de *foxing* des papiers: nouvelles approches analytiques". *Support Tracé*. (2011) núm. 11, p. 116-123. ISSN: 1632-7667. Disponible en línia a: <<https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-02947966/document>> [Consulta: 10 setembre 2022].
- [23] BRÜKLE, I. "The Role of Alum in Historical Papermaking". *The Abbey Newsletter*. Vol. 17, (setembre 1993), núm 4. ISSN: 2768291. Disponible en línia a: <<https://cool.culturalheritage.org/byorg/abbey/an/an17/an17-4/an17-407.html>> [Consulta: 25 febrer 2023].
- [24] CAIN, C. E.; A. MILLER, B. "Proposed classification of *foxing*". A: HARRIS, N. (ed). *10th American Institute for Conservation Annual Meeting (26-30 de maig de 1982: Milwaukee)*. Washington DC: American Institute for Conservation. Book and Paper Group, 1969. p. 29-30. ISSN: 0887-8978. Disponible en línia a: <<https://cool.culturalheritage.org/coolaic/sq/bpg/annual/v01/bpga01-06.pdf>> [Consulta: 3 març 2022].
- [25] CAIN, C.E.; STANLEY, M.B.; ROBERTS, W.H. "Paper *foxing*: biochemical effects of fungal infections of paper". *Journal of the Mississippi Academy of Science*. Vol. 32, (gener 1987), núm. 24. ISSN 0076-9436
- [26] CHAO XU, E. "Synergistic Effects Between Chemical Mechanical Pulps And Chemical Pulps From Hardwoods". A: TIANJIN UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY (ed.). *2nd International Papermaking and Environment Conference (14-16 de maig de 2008: Springfield)*. Springfield: Andritz Inc, 2007, p. 4-9. ISSN: 1930-2126

- [27] CHELAZZI, D. [et al.]. "Gels for the Cleaning of Works of Art". A: HORKAY, F.; DOUGLAS, J. F.; DELGADO, E. (eds.). *Gels and Other Soft Amorphous Solids*. Washington DC: American Chemical Society, 2018. Vol. 1296. p. 291-314. ISBN: 9780841233164
- [28] CHOI, S. "Foxing on Paper: A Literature Review". *Journal of the American Institute for Conservation*, Vol. 46, (1 gener 2007), núm. 2, p. 137-152. ISSN: 1945-2330. Disponible en línia a: <<https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1179/019713607806112378>> [Consulta: 10 setembre 2022].
- [29] CIOFINI, D. [et al.]. "Laser removal of mold and foxing stains from paper artifacts: Preliminary investigation" *Proceedings of SPIE*. Vol. 9065, (28 novembre 2013), núm. 906512. ISSN: 0277-786X. Disponible en línia a: <https://www.researchgate.net/publication/259614511_Laser_removal_of_mold_and_foxing_stains_from_paper_artifacts_Preliminary_investigation> [Consulta: 17 juliol 2022].
- [30] CONTAMINACIÓ BARCELONA. *Els mapes de la contaminació a Barcelona*. [En línia]. <<https://contaminacio.barcelona/2021/01/02/els-mapes-de-la-contaminacio-a-barcelona/>> [Consulta: 10 juliol 2023].
- [31] CUSCÓ I AYAMÍ, J. "Josep Maria Subirachs: un repte". *Quadern de les idees, les arts i les lletres*. (1989), núm. 66, p. 306-309. ISSN: 2385-4979. Disponible en línia a: <<https://dialnet.unirioja.es/descarga/articulo/7658436.pdf>> [Consulta: 10 setembre 2022].
- [32] DEAN, J. A. (ed.). *Lange's Handbook of Chemistry*. 15ena ed. Knoxville: McGraw-Hill, INC., 1999. ISBN: 0-07-016384-7
- [33] DU, Y.; ZANG, Y-H.; SUN, J. "The effects of water soluble polymers on paper coating consolidation". *Progress in Organic Coatings*. Vol. 77, (4 abril 2014), núm. 4, p. 908-912. ISSN: 0300-9440. Disponible en línia a: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0300944014000083>> [Consulta: 23 juliol 2023].
- [34] ELÍADES, L.A. [et al.]. "Deterioro de material celulósico de interès patrimonial por la actividad de hongos ambientales: estado del arte". A: *V Congreso Iberoamericano y XIII Jornada de Técnicas de Reparación y Conservación del Patrimonio (COBREICOPA)* (6, 7 i 8 de setembre de 2017, Argentina). La Plata: Facultad de Ciencias Naturales y Museo, 2017. ISBN 978-987-3838-07-1. Disponible en línia a: <<http://sedici.unlp.edu.ar/bitstream/handle/10915/65597/Ponencia.pdf?sequence=1>> [Consulta: 10 setembre 2022].
- [35] ELKHIAL, M. M. "Identification, Causes, Classification and Treatment of FOXING: A Literature Review". A: FACULTY OF SCIENCE. *Proceedings of the International Conference on Chemistry (Núm. 6, Cairo, el 3 d'abril de 2010)*. Cairo: Contemporary Chemistry and Environment, Cairo University, 2010. Disponible en línia a:

- <[https://www.academia.edu/37468207/Identification Causes Classification and Treatment of FOXING A Literature Review](https://www.academia.edu/37468207/Identification_Causes_Classification_and_Treatment_of_FOXING_A_Literature_Review)> [Consulta: 1 març 2022].
- [36] ESPAÑA. GOBIERNO. MINISTERIO DE LA VIVIENDA. (ed.). *Primer Seminario de Humedades en la Construcción convocado por el Instituto Nacional de la Vivienda (INV): Humedades en la construcción (Núm. 6, Madrid, del 2 al 7 de noviembre de 1964)*. Madrid: Disponible en línea a: <[https://www.mitma.es/LIBROS ESCANEADOS WEB/B-5-8_1966 Seminarios INV 6 Humedades.pdf](https://www.mitma.es/LIBROS_ESCANeados_WEB/B-5-8_1966_Seminarios_INV_6_Humedades.pdf)> [Consulta: 11 juliol 2023].
- [37] ESPAÑA. GOBIERNO. MINISTERIO DE MEDIO AMBIENTE, MEDIO RURAL Y MARINO. SUBDIRECCIÓN GENERAL (S.D.G.) DE CALIDAD DEL AIRE Y MEDIO AMBIENTE INDUSTRIAL. [et al.]. *Niveles, Composición y Fuentes de PM₁₀, PM_{2.5} y PM₁ en España: Cantabria, Castilla León, Madrid y Melilla*. Madrid: 2009. p. 203. Disponible en línea a: <https://www.miteco.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/atmosfera-y-calidad-del-aire/informe_completo2007_tcm30-187949.pdf> [Consulta: 11 juliol 2023].
- [38] ESPAÑA. GOBIERNO. MINISTERIO PARA LA TRANSICIÓN ECOLÓGICA Y EL RETO DEMOGRÁFICO. *Calidad y evaluación ambiental: Atmósfera y calidad del aire: Problemática ambiental y contaminantes: Partículas en suspensión*. [En línea]. <<https://www.miteco.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/atmosfera-y-calidad-del-aire/emisiones/prob-amb/particulas.aspx>> [Consulta: 11 juliol 2023].
- [39] FÁBRICA NACIONAL DE MONEDA Y TIMBRE (FNMT). *Manual básico de Artes Gráficas*. Apunts del mòdul “Módulo Procesos Artes Gráficas”, inèdits. Madrid: Fábrica Nacional de Moneda y Timbre, 2016. Disponible en línea a: <<https://www.fnmt.es/documents/10179/10589581/20170227-Manual+Artes+Graficas/6ecb61ad-c844-4f7b-9576-38d5e4edf862>> [Consulta: 25 juny 2022].
- [40] FIGUEIRA, F. [et al.]. “Considerations about foxing stains in three paper collections ranging from the 16th to the 20th century”. *Conservar Património*. Vol. 35, (27 novembre 2020), p. 45-57. ISSN: 2182-9942. Disponible en línea a: <<https://conservarpatrimonio.pt/article/view/21550/15898>> [Consulta: 12 abril 2022].
- [41] GALLO, F.; HEY, M. “Foxing – A New Approach”. *Journal of the Institute of Paper Conservation*. Vol. 12 (1988), núm. 1, p. 101-102. ISSN: 0309-4227. Disponible en línea a: <<https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/03094227.1988.9638568?src=recsys>> [Consulta: 11 setembre 2022].
- [42] GARCIA BAUSA, J. “El pes de l’originalitat: entrevista a Josep Maria Subirachs”. *Espais: revista del Departament de Política Territorial i Obres*

- Públiques*. (1991), núm. 29, p. 19-26. ISSN: 0213-5639. Disponible en línea a: <<https://www.raco.cat/index.php/Espais/article/view/91351>> [Consulta: 10 setembre 2022].
- [43] GARCÍA HORTAL, J. A. *Constituyentes fibrosos de pastas y papeles*. Terrassa: Departamento de Ingeniería Téxtil y Papelera, 1988. ISBN 978-84-8301-916-0
- [44] GARCÍA HORTAL, J. A. *Fibras papeleras*. Terrassa: Edicions de la UPC, S.L., 2007. ISBN: 84-8301-916-7
- [45] GONZALEZ, G. G. *Biotecnología: Un Enfoque Confiable Para Tener Produccion Mas Limpia Sostenible Y Productividad En La Industria Papelera: Tres Casos Exitosos*. California: Bio-organic Catalyst, 2016. Disponible en línea a: <http://bio-organic.com/case_studies/Presentaci%C3%B3n_TQI_ACOTEPAC_II_2016.pdf> [Consulta: 23 maig 2023].
- [46] GONZÁLEZ, J. A.; RUIZ, M. C. “Bleaching of kaolins and clays by chlorination of iron and titanium” *Applied Clay Science*. Vol. 33, (agost 2006), núms. 3-4, p. 219-229. ISSN: 0169-1317. Disponible en línea a: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S016913170600072X>> [Consulta: 25 febrer 2023].
- [47] GUTAROWSKA, B. [et al.]. “Analysis of paper foxing by newly available omics techniques”. *International Biodeterioration & Biodegradation*. Vol. 132 (2018), p. 157-165. ISSN: 0964-8305. Disponible en línea a: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0964830517313264>> [Consulta: 10 setembre 2022].
- [48] HEUDE, E.; LAVÉDRINE, B.; RAKOTONIRAINY, M.S. “Isolation and attempts of biomolecular characterization of fungal strains associated to foxing on a 19th century book”. *Journal of Cultural Heritage*. Vol. 8, (29 abril 2007), núm. 2, p. 126-133. ISSN: 1778-3674. Disponible en línea a: <https://www.researchgate.net/profile/Malalanirina-Rakotonirainy/publication/233935249_Isolation_and_attempts_of_biomolecular_characterization_of_fungal_strains_associated_to_foxing_on_a_19th_century_book/links/5a38e5bc0f7e9b7c48700c14/Isolation-and-attempts-of-biomolecular-characterization-of-fungal-strains-associated-to-foxing-on-a-19th-century-book.pdf> [Consulta: 10 setembre 2022].
- [49] HEY, M. “The Washing and Aqueous Deacidification of Paper”. *Journal of the Institute of Paper Conservation*. Vol. 4 (1979), núm. 1, p. 66-80. ISSN: 0309-4227. Disponible en línea a: <<https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/03094227.1979.9638520?src=recsys>> [Consulta: 11 setembre 2022].
- [50] IIAMS, T. M. *Notes on the causes and prevention of foxing in books*. Londres: Library Quarterly of America, 1935. Núm. 4. Vol. 5.
- [51] INTI. *Celulosa y papel: Boletín sobre conservación y restauración*. (2013), núm. 19 ISSN: 1851-846X. Disponible en línea a:

- <<https://www.sai.com.ar/pdfs/Boletin-INTI/Boletin-19.pdf>> [Consulta: 1 març 2022].
- [52] JUANES BARBER, D.; MARTÍN DE HIJAS DIEZ, C. “Métodos de caracterización de bienes culturales: Aplicaciones de la microscopía óptica de barrido”. A: MINISTERIO DE CULTURA (ed.). *La ciencia y el arte: Ciencias experimentales y conservación del Patrimonio Histórico*. Madrid: Instituto del Patrimonio Histórico Español, 2008, p. 68-80. ISBN: 978-84-8181-359-3. Disponible en línea a: <<https://dialnet.unirioja.es/servlet/libro?codigo=328475#:~:text=M%C3%A9todos%20de%20caracterizaci%C3%B3n%20de%20bienes%20culturales%20Aplicaciones%20de,de%20transmisi%C3%B3n%20para%20el%20an%C3%A1lisis%20de%20bienes%20culturales>> [Consulta: 11 setembre 2022].
- [53] KHATRI, N.; TYAGI, S.; RAWTANI, D. “Recent strategies for the removal of iron from water: A review”. *Journal of Water Process Engineering*. Vol. 19, (28 juny 2017), p. 291-304. ISSN 2214-7144
- [54] KRSTIC, D.; PAVEC, M.; SCHAUPERL, Z. “Characterization of foxing stains in eighteenth century books”. *HDKBR INFO Magazin*. Vol. 3 (2013), núm. 3, p. 32-39. ISSN: 2459-6671. Disponible en línea a: <<https://hrcak.srce.hr/file/219010>> [Consulta: 10 setembre 2022].
- [55] LAE LEE, H. “Surface sizing with cationic starch: its effect on paper quality and papermaking process”. *Tappi Journal*. (març 2002), núm. 1, p. 34-40. ISSN: 0734-1415. Disponible en línea a: <https://www.researchgate.net/profile/Jae-Shin-10/publication/280887077_Surface_sizing_with_cationic_starch_Its_effect_on_paper_quality_and_papermaking_process/links/5694d55f08aeab58a9a40b5f/Surface-sizing-with-cationic-starch-Its-effect-on-paper-quality-and-papermaking-process.pdf> [Consulta: 23 juliol 2023].
- [56] LATRE VARAS, M. A. Budapest. Tutor: José Manuel Guillén Ramón. Treball Final de Grau en Belles Arts, inèdit. Universitat Politècnica de València, 2015. Disponible en línea a: <<https://riunet.upv.es/bitstream/handle/10251/46932/MEMORIA.pdf?sequence=1>> [Consulta: 25 juny 2022].
- [57] LEWIS, P. A. “Colorants: Organic and Inorganic Pigments”. A: NASSAU, K. (ed.). *Color for Science, Art and Technology*. Cincinnati: Sun Chemical Corporation and Colors Group, 1998. Vol. 1. p. 283–312.
- [58] LEWIS, P. A. “Colorants: Organic and Inorganic Pigments”. A: NASSAU, K. (ed.). *Color for Science, Art and Technology*. Cincinnati: Sun Chemical Corporation and Colors Group, 1998. p. 283–312. ISBN: 9780080529370
- [59] LI, H. [et al.]. “Starch and its derivatives for paper coatings: A review”. *Progress in Organic Coatings*. Vol. 135, (octubre 2019), p. 213-227. ISSN: 0300-9440. Disponible en línea a: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0300944019301420>> [Consulta: 23 juliol 2023].

- [60] LIU, Z.; WANG, H.; HUI, L. "Pulping and Papermaking of Non-Wood Fibers". A: NEWAZ KAZI, S. (ed.). *Pulp and Paper Processing*. London: IntechOpen, 2018. ISBN: 978-1-78923-848-8. Disponible en línea a: <https://www.researchgate.net/publication/328086868_Pulping_and_Papermaking_of_Non-Wood_Fibers> [Consulta: 12 juliol 2023].
- [61] LLADÓ BUISÁN, V.; CENTENO, S. A. "La Revue Blanche: Caracterización de materiales y restauración". A: GRUPO ESPAÑOL DEL IIC. *Congreso del Grupo Español del IIC (Barcelona, núm. 2, del 9 al 11 de novembre de 2005)*. Barcelona: Museu Nacional d'Art de Catalunya, 2005, p. 25-33. ISBN: 84-8043-154-7. Disponible en línea a: <https://www.ge-iic.com/wp-content/uploads/2006/07/La_revue_blanche.pdf> [Consulta: 10 juliol 2023].
- [62] LUMIAINEN, J. *Refining of chemical pulp*. A: HANNU PAULAPURO (ed.). *Papermaking Part 1: Stock Preparation and Wet End*. 2a ed. Atlanta: TAPPI, 2007. Vol. 8. ISBN 9525216004
- [63] MALLO, A.C.; NITIU, D.S.; SAPARRAT, M. "Fungal melanins that deteriorate paper cultural heritage: An overview". *Micologia*. Vol. 112 (11 abril 2020), núm. 5, p. 8859-870. ISSN: 1135-1225. Disponible en línea a: <<https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/00275514.2020.1788846?src=recsys>> [Consulta: 11 setembre 2022].
- [64] MANSO, M. [et al.]. "Characterisation of foxing stains in eighteenth to nineteenth century drawings using non-destructive techniques". *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. Vol. 395, (27 setembre 2009), núm. 7, p. 2029-2036. ISSN: 2383093X
- [65] MANTUROVSKAYA, N.; REBRIKOVA, N.L. "Foxing – A New Approach to an Old Problem". *Restaurator*. Vol. 21, (1 juny 2000), núm. 2, p. 85-100. ISSN: 00345806. Disponible en línea a: <<https://www.semanticscholar.org/paper/Foxing-%E2%80%93-A-New-Approach-to-an-Old-Problem-Rebrikova-Manturovskaya/7facbaf43c72bd66015e618758f37171069b50a7>> [Consulta: 11 setembre 2022].
- [66] MARELEN ÁLVAREZ MEZA, D. *Estudio y eliminación de las manchas de foxing*. Tutora: Cristina Ruiz Recasens. Treball Final de Màster en Direcció de Projectes de Conservació i Restauració, inèdit. Universitat de Barcelona, 2020. Disponible en línea a: <https://diposit.ub.edu/dspace/bitstream/2445/172422/1/%C3%81lvarez_Meza_Digxy_568241_1920_TFM.pdf> [Consulta: 3 març 2022].
- [67] MARÍN ORTEGA, S. "Nueva metodología para la eliminación de la corrosión en patrimonio metálico arqueológico: buffers, quelantes, geles y emulsiones". A: BARRIO MARTÍN, J.; BUENDÍA ORTUÑO, M. (eds.). *III Congreso de Conservación y Restauración del Patrimonio Metálico (Madrid, març del 2021)*. Madrid: Universidad Autónoma de Madrid, 2022, p. 81-86. Vol. 6 (Anejos a Cuadernos de Prehistoria y Arqueología de la Universidad Autónoma de Madrid). ISBN: 978-84-8344-853-3. Disponible

- en línia a: <<https://revistas.uam.es/acpa/article/view/17329/15945>> [Consulta: 3 juny 2023].
- [68] MARTÍN, E.; TAPIZ, L. (dir.). *Diccionario Enciclopédico de las Artes e Industrias Gráficas (DEAIG)*. Barcelona: Ediciones Don Bosco, 1981. ISBN: 84-236-1490-5
- [69] MERÍN CAÑADA, M. A. *La tinta en el grabado: viscosidad y reología, estampación en matrices alternativas*. Director: Álvaro Paricio Latasa. Tesis doctoral en Belles Arts, inèdita. Madrid: Universitat Complutense de Madrid, 1996. Disponible en línia a: <<http://webs.ucm.es/BUCM/tesis/19911996/H/1/H1002501.pdf>> [Consulta: 25 juny 2023].
- [70] MICHAELSEN, A. *Foxing of paper caused by fungi and molecular monitoring of conservation treatments*. Tutor: Werner Lubitz. Tesis Doctoral en Ciències de la Natura, inèdita. Viena: Universität Wien, 2010. Disponible en línia a: <<https://services.phaidra.univie.ac.at/api/object/o:1271122/get>> [Consulta: 2 juliol 2023].
- [71] MODICA, A. [et al.]. "Characterization of foxing stains in early twentieth century photographic and paper materials". *Journal of Cultural Heritage*. Vol. 33, (2019), núm. 7, p. 1078-1084. ISSN: 1296-2074. Disponible en línia a: <<https://www.sciencedirect.com/org/science/article/abs/pii/S1478641922018678>> [Consulta: 26 febrer 2022].
- [72] MUSÉE DU LOUVRE. *La technique de la lithographie - Musée Delacroix*. Youtube [vídeo digital], 4 octubre 2022. <https://www.youtube.com/watch?v=ZYLz9_3giS0> [Consulta: 10 juliol 2023].
- [73] NADAL I PUIGDEFÀBREGAS, M.; MORET I BENASET, A.; MONTÓN I ROMANS, C. "Contribució al coneixement dels dematiaceae de Catalunya". *Butlletí de la Institució Catalana d'Història Natural*. Vol. 51 (1984), Secció Botànica, núm. 5, p. 55-65. ISSN: 1133-6889. Disponible en línia a: <<https://publicacions.iec.cat/repository/pdf/00000126/00000047.pdf>> [Consulta: 27 juny 2023].
- [74] NEEVEL, J. G. "Application Issues of the Bathophenanthroline Test for Iron(II) Ions". *Restaurator*. Vol. 30, (1 maig 2009), núm. 1-2, p. 3-15. ISSN: 0034-5806. Disponible en línia a: <https://www.researchgate.net/publication/249945075_Application_Issues_of_the_Bathophenanthroline_Test_for_IronII_Ions> [Consulta: 23 maig 2022].
- [75] NEEVEL, J. G. "Phytate: a Potential Conservation Agent for the Treatment of Ink Corrosion Caused by Iron(II) Inks". *Restaurator*. Vol. 16, (1 gener de 1995), núm. 3, p. 143-160. ISSN: 0034-5806

- [76] NEEVEL, J. G., REIBLAND, B. "Bathophenanthroline Indicator Paper: Development of a new test for iron ions". *PapierRestaurierung*. Vol. 6, (gener 2005), núm. 1, p. 28-36. ISSN: 1563-2628. p. 30 <https://www.researchgate.net/publication/341822346_Bathophenanthroline_Indicator_Paper_Development_of_a_new_test_for_iron_ions> [Consulta: 3 març 2022].
- [77] OLEVERA VENEGAS, P. N.; HERNÁNDEZ CRUZ, L. E. "El caolín y sus aplicaciones Industriales". *Boletín Científico Pádi del Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería (ICBI)*. Vol. 1 (2014), núm. 2. ISSN: 2007-6363 Disponible en línea a: <<https://www.uaeh.edu.mx/scige/boletin/icbi/n2/e1.html#:~:text=Papel,.a%20la%20hoja%20de%20papel>> [Consulta: 25 febrer 2023].
- [78] PEDROLA, A. *Materiales, procedimientos y técnicas pictóricas*. 3ª ed. Barcelona: Editorial Planeta, 2019. ISBN: 978-84-344-3107-2
- [79] PÉREZ-AZCÁRATE, M. [et al.]. *Procedimientos de conservación: embalaje permanente y manipulación*. Document intern del Museu de Ciències Naturals de Barcelona (MCNB), inèdit. Barcelona: MCNB, 2020. Disponible en línea a: <https://museuciencies.cat/wp-content/uploads/2023/04/2020_PDC_emb_perm_manip_ES.pdf> [Consulta: 24 juliol 2023].
- [80] R.E. PRESS. "Observations on the foxing of paper". *International Biodeterioration Bulletin*. Vol. 12 (1976), núm. 1, p. 27-30. ISSN: 0020-6164. Disponible en línea a: <<http://ibbsonline.org/download/journals/IBB%20Vol%2012%201976%20-%20No%201.pdf#page=35>> [Consulta: 10 setembre 2022].
- [81] REISSLAND, B.; LIGTERINK, F. The Iron Gall Ink Website. [En línia]. <<https://irongallink.org/index.html>> [Consulta: 20 febrer 2022].
- [82] RUCKS, L. [et al.]. *Propiedades Físicas del Suelo*. Treball en Sòls i Aigües, inèdit. Montevideo: Universidad de la República, 2004. Disponible en línea a: <<http://bibliofagro.pbworks.com/f/propiedades%20fisicas%20del%20suelo.pdf>> [Consulta: 27 maig 2023].
- [83] TACÓN CLAVAÍN, J. *La Restauración en Libros y Documentos: Técnicas de Intervención*. Madrid: Ollero y Ramos Editores, 2009. p. 136. ISBN: 978-84-7895-257-1
- [84] TACÓN CLAVAÍN, J. *Soportes y técnicas documentales*. Madrid: Ollero y Ramos Editores, 2011. ISBN: 84-7895-263-2
- [85] TORRASPAPEL. *Formación del papel moderno*. Barcelona: Lecta Group, 2008. Disponible en línea a: <<https://graficasyarte.files.wordpress.com/2019/04/papel-torras.pdf>> [Consulta: 23 maig 2023].

- [86] VELDUQUE BALLARÍN, M. J. “Sistema de impresión con matriz planográfica: offset”. *Revista de Claseshistoria*. Vol. (2011), núm. 242, p. 2-11. ISSN: 1989-4988. Disponible en línia a: <<https://dialnet.unirioja.es/descarga/articulo/5145629.pdf>> [Consulta: 10 juliol 2023].
- [87] VÉLEZ, P. *Aproximació a l'obra gràfica de Subirachs*. Barcelona: Editorial Mediterrània, S.L., 1993. ISBN 84-88591-01-2
- [88] VERA JIMÉNEZ, J. L. *Manual básico de litografía*. Apunts de l'assignatura “Taller Específico de Gráfica II”, inèdits. Mèxic: Facultat d'arts de la Universitat Autònoma del Estado de Mèxic, llicenciatura en Arts Plàstiques. Disponible en línia a: <http://ri.uaemex.mx/bitstream/handle/20.500.11799/107961/secme-12338_1.pdf?sequence=1> [Consulta: 25 juny 2023].
- [89] VERGA GONZÁLEZ, J. [et al.]. *Historia general del arte: El grabado en España (siglos XIX y XX)*. 5ena ed. Madrid: Editorial Espasa Calpe, S.A., 1998, Vol. XXXII. (Col·lecció Summa Artis; núm. 32). ISBN 84-239-5274-6
- [90] VICARY, R. *Manual de Litografía*. Barcelona: Hermann Blume, 1999. ISBN: 978-84-87756-33-7
- [91] VUORI, J.; TSE, S. “A preliminary study of the use of bathophenanthroline iron test strips on textiles”. A: SOURBÈS VERGER, I. (dir.). *14th Triennial Meeting The Hague (Pennsylvania, 12-16 de setembre de 2005)*. Pennsilvània: James & James, 2005, p. 989-995. ISBN: 1-84407-253-3

10.1 Normes

- [1] ASOCIACIÓN ESPAÑOLA DE NORMALIZACIÓN Y CERTIFICACIÓN, AENOR. *Pastas, papel y cartón. Determinación de la composición fibrosa: UNE 57-021-92. Parte 3: Teñido con el reactivo de Herzberg*. Madrid: AENOR, cop. 1992.
- [2] TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. TAPPI. *Fiber Analysis Of Paper And Paperboard: T401 om-20*. Atlanta: TAPPI/ANSI, cop. 2008.
- [3] TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. TAPPI. *Identification of wood and fibers from conifers: T263 sp-02*. Atlanta: TAPPI, cop. 2006.
- [4] TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. TAPPI. *Species identification of nonwood plant fibres: T259 om-21*. Atlanta: TAPPI/ANSI, cop. 2009.
- [5] ASOCIACIÓN ESPAÑOLA DE NORMALIZACIÓN Y CERTIFICACIÓN, AENOR. *Calidad del agua. Guía para el recuento de fitoplancton por microscopía invertida (técnica de Utermöhl): UNE-EN 1520*. Madrid: AENOR, cop. 2007.

11 ÍNDEX D'IMATGES

Imatge de la portada: Longuinus 96, prova d'artista (Litografia: Josep Maria Subirachs, Daniel Comas (ed.). i Artistic Litho S.L. (Impressor). (1996)) Imatge modificada per l'autora amb Adobe® Illustrator.

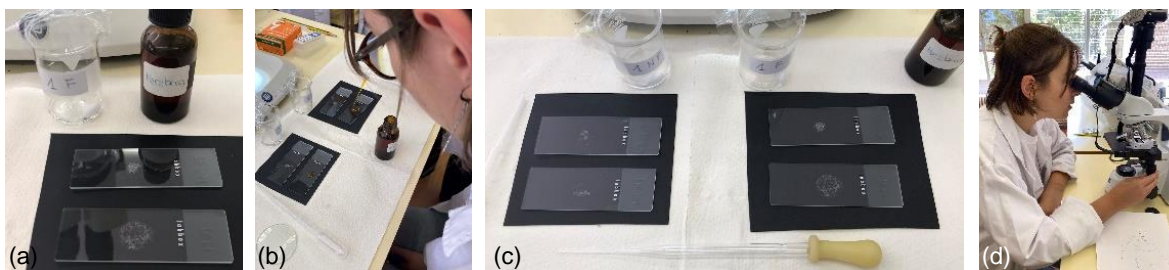
- Fig. 1:** Ull de toro vist amb llum difusa. (Fotografia: Èlia Batlle)..... 14
- Fig. 2:** Ull de toro vist amb radiació UV. (Fotografia: Èlia Batlle) 14
- Fig. 3:** Ull de toro sense fluorescència vist amb radiació UV. (Fotografia: Èlia Batlle)..... 14
- Fig. 4:** Ull de toro sense fluorescència vist amb radiació UV. (Fotografia: Èlia Batlle)..... 14
- Fig. 5:** Floc de neu vist amb radiació UV. (Fotografia: Èlia Batlle)..... 14
- Fig. 6:** Esquema orientatiu de la distribució espacial de les tres planeres i la carpeta on s'emmagatzema el llegat de Josep Maria Subirachs. Aquest plànol no és en cap cas una representació a escala de l'antic taller de l'artista. (Il·lustració: Èlia Batlle) 29
- Fig. 7:** Plànol de Barcelona on es marca la ubicació dels punts clau per on s'han mogut la col·lecció de 9 litografies estudiades i la resta del llegat de Subirachs. (Il·lustració: Èlia Batlle)..... 30
- Fig. 8:** Iron (II) ion test strip colour chart (NEEVEL, JOHAN G. "Application Issues of the Bathophenanthroline Test for Iron(II) Ions". Restaurator. Berlin, 2009, p. 3-15)..... 43
- Fig. 9:** Observació microscòpica (230x) de la partícula. (Fotografia: Èlia Batlle) 45
- Fig. 10:** Observació macroscòpica (50x) amb llum rasant de la partícula. (Fotografia: Èlia Batlle)..... 45
- Fig. 11:** Localització de la partícula metàl·lica de la litografia Salvador Espriu II. (Fotografia: Èlia Batlle)..... 45
- Fig. 12:** La partícula sota llum polaritzada. (Fotografia: Èlia Batlle) 45
- Fig. 13:** Les fibres del voltant de la partícula, sota llum polaritzada. (Fotografia: Èlia Batlle) 45
- Fig. 14:** El citrat sòdic i el fitat càlcic gelificats amb agarosa en una placa de petri per a dur a terme la prova que permetrà triar la metodologia més ajustada a les necessitats de les litografies. (Fotografia: Èlia Batlle) . **¡Error! Marcador no definido.**
- Fig. 16:** Realització de la prova d'efectivitat de les solucions gelificades. (Fotografia: Èlia Batlle)..... **¡Error! Marcador no definido.**
- Fig. 15:** Localització de les proves positives en la detecció de ions de ferro(II) prèvies a la prova d'efectivitat del buffer i quelant. (Fotografia: Èlia Batlle) **¡Error! Marcador no definido.**
- Fig. 17:** Resultats comparatius de les proves efectuades amb el buffer i quelant gelificats en les litografies Longuinus 96, Salvador Espriu II i Selene amb

foxing marcat, per la detecció de ions de ferro(II) abans i després de la prova. (Fotografia: Èlia Batlle).....**¡Error! Marcador no definido.**

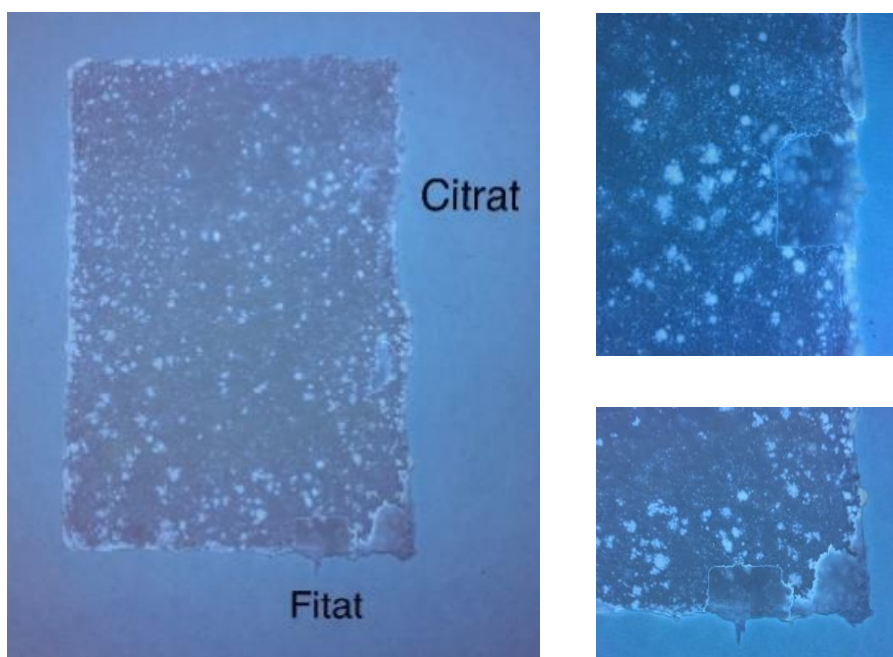
12 ÍNDEX DE TAULES

Taula 1: Presentació de les 9 litografies amb els títols donats per l'autor, l'any de creació, les mides i la tipologia de paper que les conforma.	33
Taula 2: Descripció detallada del foxing observat. S'han tingut en compte la observació del paper a ull nu, amb l'ajut de llum UV, amb microscopi DinoLite® tant macro com microscòpicament i tant amb llum directa com amb llum rasant i llum transmesa.....	37
Taula 3: Resultats de la mesura de la conductivitat.....	39
Taula 4: Resultats de la mesura del pH.....	39
Taula 5: Resultats de la caracterització de fibres.	41
Taula 6: Resultats de la detecció de ions de ferro(II).....	44
Taula 7: Resultats de la caracterització de la partícula provinent de la litografia Salvador Espriu II.....	45
Taula 8: Resultats de la caracterització d'aprestos.....	46
Taula 9: Resultats de la detecció de presència de lignina.	47
Taula 10: Resum de la caracterització del foxing duta a terme en el bloc experimental.....	49
Taula 11: Resultats de la prova realitzada amb un buffer i un quelant gelificats on s'en reflecteixen els efectes a curt termini per tal de fer la tria de la neteja humida que s'ajusta més a les necessitats de les litografies i que s'acabarà efectuant.	53
Taula 12: Fotografies amb llum difusa i sota radiació ultraviolada dels reversos i anversos de les litografies tant abans com després del tractament efectuat.	56

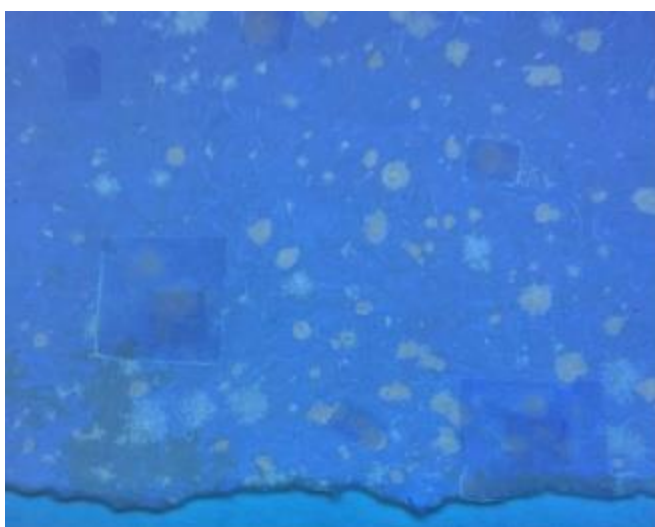
13 ANNEX FOTOGRÀFIC



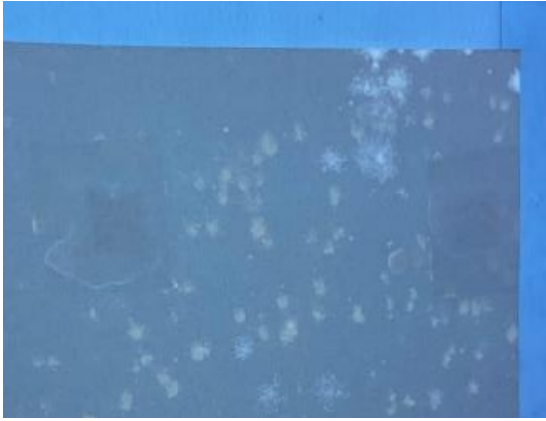
Grup d'il·lustracions i: Procés de tinció de les fibres amb el reactiu Herzberg i la posterior observació sota microscopi de cara a la caracterització de fibres. Autoria: (a) Èlia Batlle, (b) Àngels Balliu, (c) Èlia Batlle i (d) Clàudia Subias.



Grup d'il·lustracions xxxiii: Resultats de la prova d'eficacitat del buffer i el quelant vistos sota radiació UV. Autoria: Èlia Batlle Llorens.



Il·lustració lxxv: Marques dels productes gelificats i per l'ús de tires reactives de batofenantrolina, abans de la neteja humida. Autoria: Èlia Batlle



II-lustració Ixvi: Abans i després del tractament humit de la litografia Salvador Espriu II, observació amb radiació UV. Autoria: Èlia Batlle.



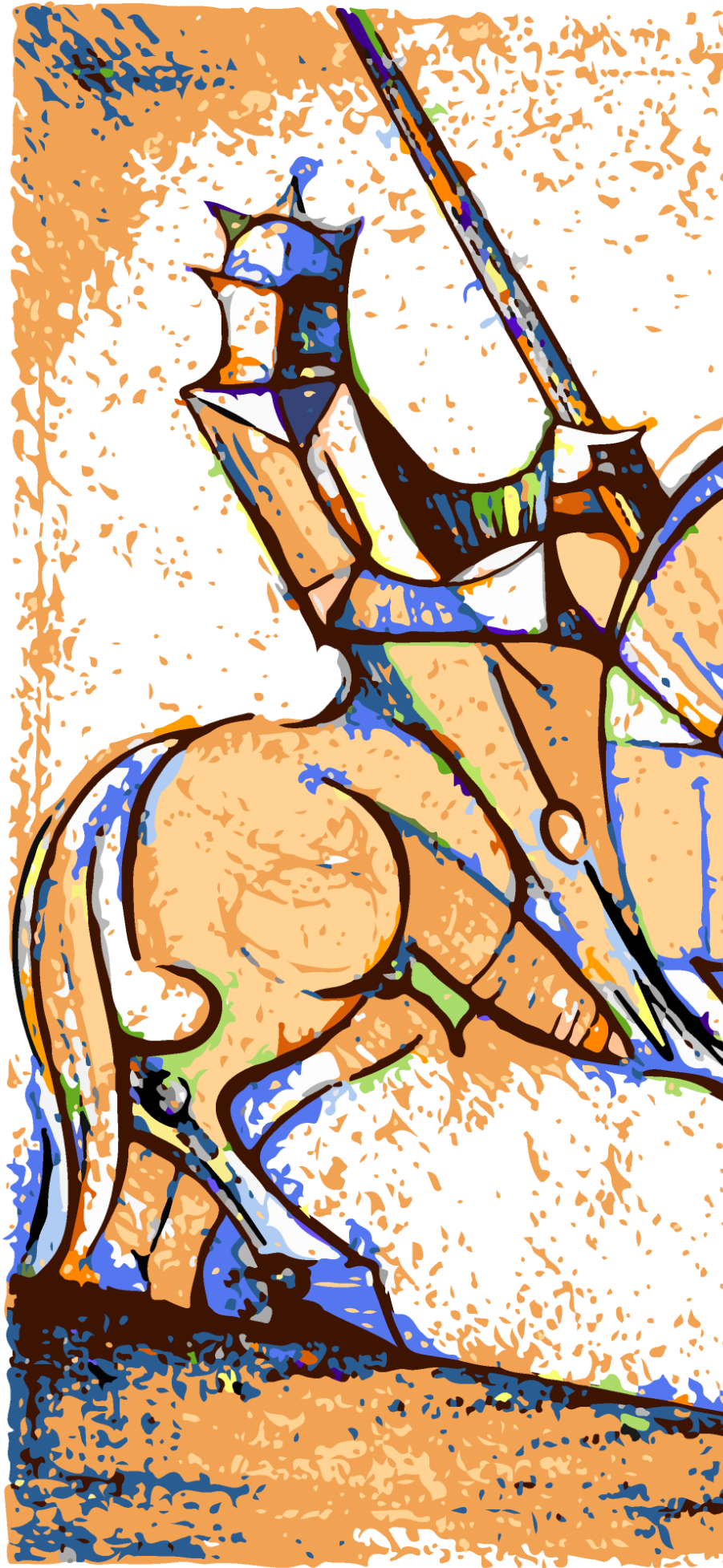
II-lustració Ixvii: Observació de la diferència d'higroscopicitat provocada pel foxing durant l'aprest de les estampes Fi de mil·lenni (esquerra) i Longuinus 96 (dreta).



Color de les taques de foxing on no s'ha fet una prova amb les tires reactives.

Color de les taques de foxing on s'ha fet una prova amb les tires reactives.

II-lustració Ixviii: Taca de foxing amb un matís rosat per l'efecte de les tires reactives de batofenentrolina.



V. A.