

“LA REVUE BLANCHE: CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES Y RESTAURACIÓN”

Virginia Lladó Buisán y Silvia A. Centeno

INTRODUCCIÓN

En agosto de 2004 se finalizó la restauración del cartel litográfico de gran formato *La Revue Blanche* (Henri Toulouse-Lautrec, 1895) en el *Sherman Fairchild Center for Works of Art on Paper and Photograph Conservation, The Metropolitan Museum of Art*, en Nueva York.

En este cartel (Figura 1), los gravísimos problemas estructurales, el alto índice de acidez y la extrema fragilidad del papel, la posible solubilidad de las tintas litográficas, y la insolubilidad al agua o disolventes orgánicos del adhesivo utilizado en la aplicación del entelado, presentaban una situación muy compleja y éticamente controvertida en el momento de decidir que tratamiento de restauración debía ser aplicado.

Uno de los objetivos principales del proceso de restauración era fortalecer el soporte, mediante la reducción de la acidez del papel por tratamiento acuoso, la eliminación del entelado y la aplicación de un laminado de papel Japón. En una restauración llevada a cabo en 1990, se eliminó aproximadamente el 20% del entelado, el resto del cual quedó adherido irregularmente al reverso del cartel (Figura 2). Con el fin de desarrollar un método para completar la eliminación de dicho entelado, se analizó el adhesivo en una muestra microscópica mediante Espectroscopía Infraroja por Transformada de Fourier (FTIR). Mediante esta técnica, se detectó la presencia de acetato de polivinilo (PVAC) (1), lo cual explica las dificultades experimentadas por los restauradores en 1990 durante un intento de eliminación del entelado después de la humidificación del cartel.

Aún en el caso de encontrar un disolvente adecuado para la eliminación del entelado, la cuestión de la posible sensibilidad de las tintas al agua o disolventes orgánicos suponía inicialmente un obstáculo para la restauración de la pieza. A pesar de que las pruebas estándar de solubilidad de las tintas (2) habían sugerido lo contrario, se daban claras muestras de que parte de la tinta roja había migrado a través del entelado, posiblemente durante el proceso de aplicación del mismo o durante la restauración anterior. Esta posible sensibilidad al agua o a los disolventes orgánicos de la tinta roja representaba un riesgo que debía calcularse antes de iniciar la restauración.

Se llevó a cabo la identificación de los componentes de las tintas por medio de Espectroscopía Raman, en cortes transversales y en fragmentos del cartel, para caracterizar los colorantes, y por medio de Cromatografía de Gases acoplada a Espectrometría de Masas (GC-MS) en una muestra de aproximadamente 100 micrones conteniendo tinta roja, para caracterizar el aglutinante. Esto se realizó en el marco de una investigación sobre la relación de las posibles causas de la sensibilidad al agua de tintas litográficas de color conteniendo

pigmentos sintéticos orgánicos manufacturadas desde la segunda mitad del s. XIX (3).

A continuación, se presentan algunas observaciones sobre las causas más comunes del deterioro de carteles, los resultados del análisis instrumental de los materiales y se describe el proceso de restauración. Asimismo, se plantean los dilemas éticos a los que se enfrenta el restaurador en el caso de obras de arte sobre papel que presentan problemáticas complejas.

PRINCIPALES CAUSAS DEL DETERIORO DE CARTELES

Existen varias razones por las que frecuentemente es necesario aplicar un tratamiento acuoso para la restauración de carteles deteriorados. Después de examinar carteles en diversas colecciones en museos, archivos y bibliotecas (4), se ha observado que el deterioro se debe, en la mayoría de los casos, al resultado de la degradación de los materiales de baja calidad que se utilizaban en su producción, además del abuso de métodos de restauración y de almacenaje.

La acidez del soporte de papel es una de las principales causas de deterioro en carteles manufacturados entre finales del siglo XIX y principios del XX, y suele ser el primer factor que hace deseable el lavado y neutralización. Debido a que los carteles, en la gran mayoría de los casos, no eran considerados obras de arte y por su carácter efímero, el uso de materiales de baja calidad estaba justificado. En general, se utilizaban papeles de pasta de madera. Este tipo de papel, el cual se empezó a fabricar en 1844 (5), contiene una proporción de lignina relativamente alta, que en combinación con otros materiales no celulósicos, se degrada fácilmente al exponerse al oxígeno y a la luz. Además, era frecuente el uso de resina de alumbre como apresto, lo cual incrementa los niveles de acidez en el papel.

Otra causa común del deterioro de carteles se debe a la costumbre de doblar los carteles de gran formato para su almacenamiento y envío. Los dobleces suelen ser las zonas en las que el papel muestra mayor fragilidad, y donde comúnmente se producen rasgados.

La aplicación de entelados (lino, algodón, etc) ha sido un método muy empleado para reforzar carteles o para facilitar su almacenaje. En muchos casos, se entelaban carteles que se encontraban en buen estado de conservación. Se ha observado que esta práctica solía realizarse mediante la aplicación de colas orgánicas naturales, tanto de origen vegetal como animal, las cuales tienden a oxidarse; también se utilizaban colas de acetato de polivinilo (“cola blanca”), las cuales suelen ser difíciles de eliminar incluso con el uso de disolventes orgánicos.

SOLUBILIDAD DE LAS TINTAS LITOGRAFICAS DE COLOR

La restauración de carteles u obras litográficas de color mediante tratamientos acuosos puede conllevar riesgos no siempre fáciles de

evaluar. La caracterización de la composición de la tinta es importante para determinar su resistencia al agua, ya que, como se mencionó anteriormente, es común encontrar que las pruebas de solubilidad estándar no permiten predecir la reacción de una tinta al agua durante un tratamiento acuoso prolongado.

Las tintas litográficas de color deben ser insolubles en agua con el fin de resistir el proceso litográfico (6). En la producción de carteles, este era un factor importante, ya el cartel debía cumplir su función comercial o propagandística expuesto a las condiciones atmosféricas del exterior.

En lo que respecta a su composición básica, las tintas litográficas constan de un pigmento o mezcla de pigmento/s y/o tinte/s, un aglutinante, tradicionalmente aceite de linaza, y varios tipos de aditivos y agentes modificadores que se añaden con el fin de impartir propiedades especiales a la tinta (7).

La sensibilidad al agua de estas tintas puede deberse a su composición química, al proceso de deterioro, método de fabricación, problemas

componentes de la tinta con el sustrato de papel.

Pigmentos inorgánicos y orgánicos fueron usados en tintas litográficas desde la segunda mitad del siglo XIX (3,8). Desde la primera síntesis de la “mauveina” por el inglés Perkin en 1856 (9,10), se han desarrollado más de 500 pigmentos sintéticos orgánicos para diversas aplicaciones. De entre estos, aproximadamente 160 se han utilizado con finalidades artísticas, y más de cien, como componentes de tintas litográficas desde finales del siglo XIX hasta 1920 (11).

Durante la segunda mitad del siglo XIX, los litógrafos empezaron a experimentar con diferentes colorantes para producir sus tintas. Además de pigmentos y tintes comerciales, los manuales de la época recomendaban mezclar derivados de la anilina y otros tintes orgánicos con aceites, o con sales de los ácidos grasos derivados de aceites (8). Muchos de estos tintes se habían desarrollado para su aplicación en la industria textil, dejándose de fabricar cuando otros productos más baratos o de características superiores se lanzaban al mercado.

La solubilización de los colorantes orgánicos en agua y/o disolventes orgánicos puede manifestarse en una tinta litográfica en una tendencia a migrar hacia el soporte de papel, a recrystalizar en partículas más grandes en el aglutinante o a depositarse en la superficie (10). Por otro lado, si bien en principio, los pigmentos inorgánicos comúnmente usados en tintas litográficas son insolubles en agua, estos pueden migrar hacia el sustrato durante tratamientos acuosos, como se observó en *La Revue Blanche*, que debido probablemente a defectos en el aglutinante migró durante la humidificación del cartel en 1990.

ANÁLISIS DE LOS MATERIALES

El cartel contiene cuatro tintas (negra, ‘verde’ oscuro, verde brillante y rojo anaranjado), aplicadas con diferentes piedras litográficas (12), tal como pudo determinarse con un microscopio binocular (x100).

Debido al estado de deterioro de la pieza, fué posible llevar a cabo el análisis Raman *in-situ* en fragmentos conteniendo las diferentes tintas. También se extrajeron cuatro muestras microscópicas del orden de 100 micrones, que se montaron como cortes transversales (Figura 3) en Bio-plastic[®], una resina de poliéster (13). El análisis Raman de las diferentes tintas en los fragmentos y en los cortes transversales mostró la presencia de los siguientes pigmentos inorgánicos: rojo bermellón en la tinta roja, azul de Prusia en la tinta ‘verde’ oscuro, y una mezcla de azul de Prusia y amarillo de cromo en la tinta verde brillante (Figura 4). Estos pigmentos coinciden con los pigmentos inorgánicos observados mas frecuentemente en un grupo de aproximadamente 30 carteles manufacturados entre 1890 y 1920 (3). Es posible que colorantes orgánicos se encuentren por debajo del límite de detección de la técnica, por lo tanto no se descarta su presencia en mezclas con los pigmentos inorgánicos ya identificados. El aglutinante fue caracterizado por GC-MS. Se detectaron pequeñas cantidades de ácidos palmítico, esteárico y azelaico, lo cual indica la presencia de un aceite. También se observaron pequeñas cantidades de ácidos dehidroabiético y 7-oxo-dehidroabiético, que indican la presencia de resinas de coníferas. Las resinas se encuentran entre los numerosos aditivos recomendados para el aglutinante en manuales de litografía tempranos (8).

El análisis inicial del adhesivo por medio de FTIR mostró la presencia de carbohidratos, proteínas y una mínima cantidad de PVAC, lo que sugirió el posible uso de una mezcla de varios adhesivos para la aplicación del entelado, o bien la utilización de un adhesivo proteínico y PVAC, contaminados por la celulosa del papel en la muestra analizada. Seguidamente, esta muestra se trató con acetona, se evaporó este disolvente de la porción soluble y el residuo sólido se analizó, confirmando la presencia de PVAC (Figura 5).

PROCESO DE RESTAURACIÓN

El objetivo principal de este tratamiento se centró en la estabilización del papel mediante la extracción de los productos ácidos solubles contenidos en éste. Al mismo tiempo, la intervención consistió en la eliminación del forro deteriorado y en la laminación del cartel con papel Japón para fortalecer su estructura.

Dado que *La Revue Blanche* consta de dos mitades unidas en el centro del cartel de forma horizontal, y con el fin de minimizar las dificultades propias del manejo de carteles de gran formato durante su tratamiento, se separaron las dos mitades mediante la humidificación local a través de Gore-Tex[®].

Después de realizar varias pruebas de solubilidad con diversos disolventes sobre fragmentos periféricos del soporte, se decidió utilizar acetona para el reblandecimiento parcial del adhesivo. La eliminación del entelado se realizó manualmente, tanto en seco como mediante la aplicación de papel secante impregnado de acetona sobre el entelado (protegido con Pellon[®]). Esto ayudó a evitar la formación

de marcas de acidez en el papel. El método resultó muy lento pero no supuso ningún riesgo para la pieza.

Debido a la severa fragmentación del soporte, fué necesario reforzar el cartel por el anverso de forma provisional para facilitar su lavado en la mesa de succión. Después de realizar pruebas con varios adhesivos, el cartel se reforzó con láminas de papel Japón de gramaje menor al del papel original. Se utilizó una solución al 5% de metil celulosa en agua como adhesivo.

Los adhesivos seleccionados para las pruebas previas a la aplicación del refuerzo fueron metil celulosa de 400 centipoises (cps), metil celulosa de 4000 cps, y *Klucel G*. La metil celulosa es poco soluble en agua a temperaturas superiores a 38° C, lo cual posibilitaba un lavado con agua templada. *Klucel G* o hidroxipropilcelulosa puede disolverse tanto en agua como en etanol, lo cual hubiera sido una ventaja en caso de que alguna de las tintas fueran solubles en agua pero no en etanol. Además, *Klucel G* tiene un aspecto mate al secarse, siendo esto una ventaja en el caso de que el residuo del adhesivo no pudiera ser completamente eliminado al quitar el refuerzo. La desventaja de este adhesivo consiste en la alteración de su color al envejecer (14). Esta característica no se consideró una desventaja inicialmente ya que el lavado de la pieza en la mesa de succión hubiera eliminado la mayor parte del residuo.

Los adhesivos fueron preparados en soluciones del 1.5% al 4%. Las metilcelulosas se mezclaron con agua desionizada y la hidroxipropilcelulosa se mezcló con etanol (20:80). Los adhesivos se aplicaron a los refuerzos de papel Japón, los cuales a su vez se aplicaron a fragmentos de muestra de carteles de características y periodo similares a *La Revue Blanche*.

Después del prensado, lavado y secado final de las muestras, se concluyó que la metilcelulosa (4000 cps, 4%) mostró las mejores propiedades como adhesivo, además su residuo no causó ningún cambio en la superficie de las muestras después de su eliminación. La adhesión de *Klucel G* (4%) no resistió durante el lavado. En ambos casos, las tintas de las muestras permanecieron intactas durante este proceso, pero se optó por aplicar el refuerzo con metil celulosa (4000 cps, 4%) por su mayor resistencia al lavado.

Una vez aplicado el refuerzo a cada mitad del cartel, y después de su prensado durante una semana, éstas fueron lavadas por separado en la mesa de succión con una solución de carbonato de calcio (pH 7.5), previa humidificación en la misma mesa de succión con la ayuda de un humidificador ultrasónico. Con el fin de detectar cualquier sensibilidad de las tintas, el carbonato de calcio se aplicó a las diversas tintas siguiendo el método descrito en la referencia no. 2. Después de comparar la mitad lavada y prensada con la mitad no tratada, se observó una mejora significativa en la condición del papel. Previamente a reunir las mitades, las cuales todavía mantenían el soporte provisional por el anverso, estas fueron relajadas mediante humidificación durante dos horas, permitiendo el reblandecimiento de la metil celulosa del el soporte provisional. Después de levantar parte

el soporte (margen de unión de una de las mitades), se aplicó el adhesivo (cola de almidón purificado), colocándose las dos mitades de forma que las líneas de la imagen coincidieran.

Durante todo este proceso, el cartel se mantuvo húmedo mediante la aplicación de laminas de Mylar® (equivalente a Melinex®) sobre el mismo. De este modo se pudo llevar a cabo el laminado, el cual consistió en la aplicación de tres bandas de papel Japón de forma perpendicular respecto a la vertical del cartel.

El cartel se colocó entre dos laminas de Mylar® para girarlo y poder eliminar el soporte provisional todavía presente en el anverso. A continuación, la pieza se cubrió con laminas de Bondina y se prensó entre fieltros de lana de 1 centímetro de grosor y papeles secantes de alto gramaje, las cuales se cambiaron repetidamente durante tres semanas.

Finalmente, se realizó la reintegración del soporte de papel y pictórica, utilizando papel teñido con acuarelas *Windsor & Newton*.

RESULTADOS DEL TRATAMIENTO Y CONCLUSIONES

Después del tratamiento, el cartel recuperó su integridad estructural y estética (Figura 6).

En ningún momento se observó la migración de las tintas ‘verde’ oscuro, verde brillante, y negra, aunque sí se observó que la tinta roja migró al papel secante utilizado durante el lavado en la mesa de succión. Teniendo en cuenta el deterioro extremo de *La Revue Blanche*, y los resultados conseguidos después de la restauración, la mínima cantidad de tinta roja que migró durante el tratamiento no se consideró significativa, en especial, porque no se apreció ningún cambio visible en la superficie de la capa de tinta ni en la apariencia estética general del cartel.

El proceso de restauración y análisis de los materiales, mostraron la necesidad de continuar explorando las propiedades de solubilidad de las tintas litográficas y de diseñar nuevas estrategias para el tratamiento de este tipo de obras.

RESEÑA HISTÓRICA

La Revue Blanche fué una prestigiosa revista literaria publicada en París desde 1891 a 1903 por los hermanos Thadée, Alexandre, y Alfred Natanson, los cuales fueron mecenas de Toulouse-Lautrec, Bonnard, Vuillard, y otros artistas de la vanguardia francesa de la época. La modelo Misia, joven esposa de Thadée Natanson, aparece retratada en este cartel de propaganda de *La Revue Blanche*. Su retrato fue dibujado en numerosas ocasiones por Lautrec, Vuillard, Bonnard, y Renoir.

NOTAS Y REFERENCIAS

(1) El acetato de polivinilo (PVAC) es una resina incolora, dispersa en agua, preparada mediante la polimerización del acetato de vinilo. Fué descubierta en 1912

en Alemania, siendo uno de los adhesivos de más uso durante el siglo XX y hoy en día. Las emulsiones de PVAC en agua se comercializaron como pinturas domésticas y como base para pinturas artísticas desde 1938, además de colas blancas. El secado de este tipo de emulsiones se produce por la evaporación del agua o su absorción por el sustrato donde son aplicadas. Estas resinas producen películas translúcidas y duras, resistentes al agua, grasas, aceites y trementina. En algunos casos, es posible su reblandecimiento mediante la aplicación de calor (30-45°C), aunque su reversibilidad es muy costosa por lo general. [Conservation and Art Material Encyclopaedia Online, The Museum of Fine Arts, Boston, <http://www.mfa.org/cameo/frontend/home.asp>]

(2) Se aplica una gota de agua o disolvente sobre una tinta específica durante al menos 20 minutos, y se observa la reacción de dicha tinta con un microscopio binocular. La detección de la sensibilidad al agua y/o disolventes orgánicos se determina aplicando un fragmento diminuto de papel secante o cromatográfico sobre la zona expuesta al disolvente. [BROWN, J.A., *The use of basic dyes in lithographic inks and their influence on conservation treatments*, Modern Works, Modern Problems? Conference, Tate Gallery, London, U.K., 1994, 2-8.].

(3) LLADÓ BUISÁN, V.; CENTENO, S., *Non-destructive Raman identification of dyes and pigments in color lithographic inks present in early posters*, Contributions to the Bilbao Congress, Modern Art New Museums, The Institute for Conservation of Historic and Artistic Works (IIC), London, 2004.

(4) *The Metropolitan Museum of Art*, Nueva York; *The British Library*, Londres; *Victoria & Albert Museum*, Londres; *Museu Nacional d'Art de Catalunya*, Barcelona; Tyne & Wear Archive, Newcastle-upon-Tyne; varias colecciones privadas.

(5) HUNTER, D., *Papermaking*, Alfred A. Knopf, New York, 1947.

(6) *La Revue Blanche*, al igual que los grandes carteles del s.XIX, se produjo por el método litográfico tradicional, aplicando cada color con una piedra litográfica diferente. Tanto las áreas tonales como las líneas del dibujo eran aplicadas por el mismo artista o por un experto litógrafo. La tinta fue aplicada a la piedra litográfica mediante dos métodos: la combinación de "stencil" y mediante pinceladas, lo cual confiere un aspecto "pictórico" a la imagen.

(7) ANTREASIAN, G.; ADAMS, C., *The Tamarind Book of Lithography: Art & Techniques*. Tamarind Lithography Workshop Inc., Los Angeles, Harry N. Adams, Inc., Publishers, New York, 1970.

(8) MITCHELL, C.A.; HEPWORTH, T.C., *Inks, Their Composition and Manufacture. Including Methods of Examination and Full List of Patents*. Charles Griffin & Company, Ltd., London, 1916, pp.147-190.

(9) Después de la crucial síntesis de la *mauveína* en 1856 en Inglaterra, se inició una nueva era en la investigación y desarrollo de colorantes orgánicos y hacia 1861, la industria había proliferado y una gran variedad de colores estaban disponibles en el mercado. La desventaja fundamental de muchos de estos primeros colorantes era su pobre permanencia, a diferencia de los pigmentos inorgánicos. A pesar de ello, muchos de estos tintes, por ejemplo los derivados de la anilina, continúan en uso hoy en día en la producción de diversos tipos de tintas y materiales artísticos. [DELAMARE, F.; GUINEAU, B., *Colors: history of Dyes and Pigments, "Discoveries"*, Harry Abrams Publishers, 2000]; LEHNER, Sigmund, *Ink Manufacture including Writing, Copying, Lithographic, Marking, Stamping and Laundry Inks*. Scott, Greenwood & Son. Trans. From the German 5th Edition, London, 1914; first English Edition 1902.

(10) ZOLLINGER, H., *Color Chemistry. Syntheses, Properties, and Applications of Organic Dyes and Pigments*, Wiley-VCH, 2003

(11) THE SOCIETY OF DYERS AND COLOURISTS AND THE AMERICAN ASSOCIATION OF TEXTILE CHEMISTS AND COLORISTS. Fourth Edition Online. <http://www.colour-index.org/>; THE SOCIETY OF DYERS AND COLOURISTS AND THE AMERICAN ASSOCIATION OF TEXTILE CHEMISTS AND COLORISTS, *Colour Index International*, Third Edition, Second Revision, Bradford and London, 1982.

(12) En el proceso tradicional, la imagen se dibuja o pinta con la tinta litográfica y/o lápices grasos sobre una piedra caliza especialmente preparada. Normalmente, dos o más imágenes se dibujan en diferentes piedras litográficas, aunque en algunos casos, se utilizaban más de 20 piedras en este proceso. [ANTREASIAN, G.; ADAMS, C., *The Tamarind Book of Lithography: Art & Techniques*. Tamarind Lithography Workshop Inc., Los Angeles, Harry N. Adams, Inc., Publishers, New York, 1970].

(13) DERRICK, M.R.; SOUZA, L., KIESLICH, T., FLORSHEIM, H.; STULIK, D., *Journal of the American Institute for Conservation*. 1994; **33** (3): 227.

(14) FELLER, R.L., WILT, M., *Evaluation of Cellulose Ethers for Conservation*, Research in Conservation, The Getty Conservation Institute, 1990.

AGRADECIMIENTOS

Queremos agradecer a Richard Newman, *Head of Scientific Research* and Michelle Derrick, *Contract Research Scientist*, del *Museum of Fine Arts Boston*, por el análisis de GC-MS; y a Marjorie Shelley, *Conservator in Charge*, Yana Van Dyke, *Paper Conservator*, y Rachel Mustalish, *Associate Paper Conservator*, en *The Sherman Fairchild Center for Works of Art on Paper and Photograph Conservation, The Metropolitan Museum of Art*, por su colaboración durante el tratamiento del cartel.

PIES DE FIGURAS

Fig. 1: Imagen del cartel antes de su restauración. Dada su fragilidad, esta fotografía fue tomada manteniendo el cartel en posición horizontal.

Fig. 2: Detalle de una de las esquinas del cartel por el reverso, mostrando el soporte de papel rasgado y restos del entelado durante su eliminación.

Fig. 3: Fotomicrografía del corte transversal de una muestra de *La Revue Blanche* donde se observa que la tinta ‘verde’ permaneció dentro de la capa litográfica. Magnificación original: x200. Iluminación visible.

Fig. 4: Espectros Raman de los colorantes en las tintas de *La Revue Blanche*: rojo, identificado como rojo bermellón (a), ‘verde’ oscuro, identificado como azul de Prusia (b), y verde brillante, mezcla de azul de Prusia y amarillo de cromo (c). La banda a 252 cm^{-1} en el espectro (c) se debe a la presencia de rojo bermellón debajo de la capa de tinta

verde. Las diferentes áreas se analizaron de forma no-destrucciona usando un espectrómetro Renishaw System 1000, con una longitud de onda de excitación $\lambda_0= 785\text{nm}$. El estado fragmentario del cartel permitió ubicar distintos fragmentos en la plataforma del microscopio Leica que forma parte del instrumento. Idénticos resultados se obtuvieron al analizar los cortes transversales. Las condiciones experimentales fueron: 1-10 mW y tiempos de acumulación comprendidos entre 40 y 600 segundos. La identificación de los materiales se hizo comparando los espectros obtenidos con los correspondientes a compuestos de referencia.

Fig. 5: Espectro infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) del sólido presente en la porción soluble en acetona de una muestra del adhesivo. Las medidas se llevaron a cabo con un espectrómetro *Bio-Rad FTS 40*, equipado con un microscopio *UMA 500*. La muestra se ubicó entre las ventanas de una celda de diamante y los espectros se registraron con una resolución de 4cm^{-1} .

Fig. 6: Imagen del cartel una vez finalizada su restauración.