

La degradación de la seda por los tintes

Maira Morales Muñoz

Resumen—La seda es uno de los tejidos más empleados en el patrimonio textil, la diversidad de sus matices imprime significado a las piezas fabricadas con ellas. Este artículo tiene como objetivo el estudio de la degradación de esta fibra para comprender los procesos de alteración provocados por la tinción de métodos tradicionales. Tras este análisis, los resultados obtenidos son que el tinte pastel produce menos alteraciones que el kermes o la agalla, siendo este último el más agresivo. Por lo que se concluye que, los procesos de tinción son parte activa de las alteraciones que presentan las obras en la actualidad, y que son más o menos graves según el colorante empleado.

Palabras Claves— Degradación, Mordientes, Naturales, Seda, Tintes.

1. INTRODUCCIÓN

La seda es de las fibras más usadas a lo largo de la historia en bienes culturales, participando en la composición de indumentaria, tapices, mantos, banderas, reposteros, bordados, etc. Su producción en la península ibérica está asociada al imperio Al-Ándalus hacia el año 740[1], creándose un próspero comercio en torno a la sericultura y a la producción de tintes.

Según la documentación[1],[2], este mercado llevó a tierras íberas al desarrollo de la agricultura de plantas tintóreas, como la hierba pastel, la gualda, la rubia o el azafrán; y de la cría de insectos como el quermes. Sin embargo, su aplicación en los tejidos siempre ha sido uno de los secretos mejor guardados de los tintoreros, no siendo hasta el s. XVI cuando aparecen los primeros tratados. Gracias a ellos, hoy se tiene un conocimiento más profundo sobre la manufactura del patrimonio textil. De ese modo, se sabe que según el tinte que se fuera a usar, el proceso, los mordientes y aditivos variaban[2],[3].

En base a ese conocimiento, y desde el punto de vista conservativo, si con cada color que se fijaba a la seda se empleaba un proceso completamente diferente ¿Cuál era el comportamiento del tejido tras la tinción?, ¿qué matices eran más agresivos para la fibra? El objetivo de este artículo es responder a esas preguntas por medio del estudio de las recetas tintóreas, y de la degradación de la seda prístina frente a los agentes externos.

2. COMPOSICIÓN DE LA FIBRA DE SEDA

La fibra de la seda es un polímero compuesto por fibroína y sericina.

La fibroína es el componente de mayor porcentaje en la seda, se caracteriza por estar formado por regiones cristalinas que se intercalan con regiones amorfas Fig.1[4]. Las regiones cristalinas son el 60% de la masa de la seda, vienen determinadas por su estructura secundaria en forma de hoja plegada β , constituida por una estructura primaria compuesta principalmente por una secuencia de

aminoácidos hidrófobos, como son glicina, alanina, serina y tirosina[5]. Las regiones amorfas vienen determinadas por una estructura secundaria en hélice α y espiral aleatoria, compuesta principalmente de aminoácido hidrófilos, como son serina, treonina, arginina y lisina,[4],[5].

La sericina constituye el 20-30% de la masa de la seda, actúa como aglutinante de los filamentos del núcleo de la fibroína. Su composición viene determinada por las regiones amorfas con una estructura secundaria en forma de hélice α y espiral aleatoria con micro huecos[4], su estructura primaria está compuesta principalmente por aminoácidos hidrófilos, como son serina, treonina, glicina y triptófano[6]. La sericina está formada por tres capas A, B y C, siendo la A la más externa y la C la que se encuentra en contacto con la fibroína. Las 2 primeras capas externas se disuelven en agua a 60°, mientras que la última lo hace a 83°[6].

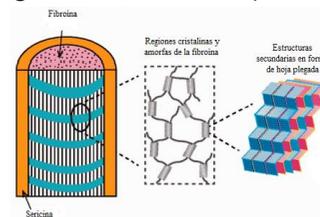


Fig. 1. Representación de la fibra de seda. Imagen retocada.

Fuente: Liu et al[4]

3. DEGRADACIÓN DE LA SEDA POR AGENTES EXTERNOS

En los procesos de tinción tradicionales, la seda se va a encontrar habitualmente en un medio acuoso, a altas temperaturas, con aditivos ácidos, metálicos y procesos oxidativos entre otros. Veamos a continuación cual es el comportamiento de esta fibra al encontrarse en dichas circunstancias.

3.1. Medio acuoso.

Cuando el agua entra en contacto con la seda, sus moléculas se adhieren a las fibras hidrófilas, formando enlaces de hidrógeno[4]. De ese modo, el agua genera una doble degradación, por un lado, actuando como sustrato de hidrólisis, y por otro, como plastificante polimérico que

facilita el acceso de los agentes deteriorantes a los enlaces peptídicos[5].

Chen *et al*[7] estudiaron la degradación de la seda, siendo la humedad el agente externo más agresivo. Según su investigación, cuando la alteración llega a la fibroína, se ven afectadas las regiones amorfas y las partes más sueltas de las regiones cristalinas. De este modo, estas últimas regiones se quedan expuestas permitiendo el avance del deterioro.

La siguiente imagen SEM (Fig.2) muestra la degradación de una seda prístina sumergida en agua a 38° desde el minuto 1(a), minuto 10 (b), minuto 100(c), minuto 1000 (d) y minuto 10.000 (e).

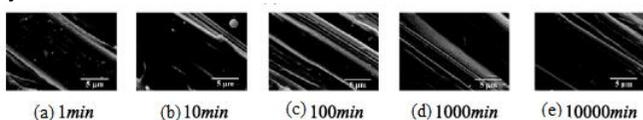


Fig.2. Envejecimiento de la seda en agua a 38° en 1min (a), 10min(b), 100min(c), 1000min(d) y 10000 (e). Imagen retocada. Fuente: Liu *et al*[4]

3.2. Altas temperaturas.

El calor produce cambios físicos y químicos en la fibroína. Las altas temperaturas provocan cambios en la composición de los aminoácidos y la escisión de sus cadenas. Mejora la formación de radicales libres de oxígeno que atacan a aminoácidos reactivos en las regiones amorfas, como el triptófano, tirosina, serina y fenilalanina. Esto da explicación al efecto de oxidación térmica y provoca pérdidas de brillo [5],[8].

3.3. Medio ácido.

La seda presenta un aumento de los aminoácidos básicos y ácidos, lo que produce la hidrólisis de las regiones amorfas y la descomposición del sistema polimérico, provocando la formación de regiones cristalinas más pequeñas y aisladas. La hidrólisis del resto de la fibra se obtiene si este medio se combina con temperaturas altas,[8],[9].

Las siguientes imágenes SEM (Fig.3) muestran los daños de la seda tras la exposición a ácido (4% ácido sulfúrico). En "a" se pueden observar roturas en forma de V y rugosidades. En la "b", tras un envejecimiento de la muestra de 154h, en la que se observan divisiones axiales y grietas de filamentos.

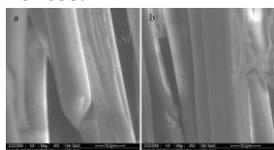


Fig.3. a). Degradación de la seda tras ser expuesta a ácido (4% ácido sulfúrico). b). Degradación de la misma muestra tras envejecimiento de 154h. Fuente: Harby y Sawsan[8]

3.4. Oxidación.

Los radicales de oxígeno atacan a los grupos aromáticos que se encuentran en el triptófano, tirosina y fenilalanina[4], es decir, los grupos laterales de los aminoácidos se convierten en grupos cromóforos[8], haciendo que la seda amarillee.

3.5. Mordientes metálicos.

La respuesta de la seda frente a los mordientes metálicos es muy similar a lo que ocurre cuando se encuentra en un medio ácido. Los aminoácidos ácidos y básicos aumentan produciendo la hidrólisis de los polímeros de la seda[8].

4. PROCESOS DE TINCIÓN

Tradicionalmente se conocen tres procesos de tinción, estrechamente asociados a la procedencia de los colorantes que se fijaban en el tejido[2], [3].

4.1. Colorantes a la tina

El principal tinte de este procedimiento era el pastel o glasto (*Isatis tinctoria*), planta de la familia de las crucíferas, que químicamente entraría dentro del grupo de los indigoides. En España su cultivo se realizaba en torno a Toledo,[1],[2],[3],[10].

Los tintes a la tina no son solubles al agua, por ello el proceso consiste en la oxidación-reducción, en donde el colorante sufría una eliminación del oxígeno por reducción, en ese momento el tejido absorbía el colorante, posteriormente la tela se exponía al aire para producir la oxidación y fijar el tono[3].

La preparación del baño para el tinte pastel se componía de agua caliente, la pastilla del colorante, cenizas (heces del vino, se usaba como mordiente), tártaro (se obtenía por la fermentación del mosto, es bitartrato de potasio, actuaba como mordiente) y cenizas reforzadas con lejía. El tejido se introducía en esta disolución cuando estaba fría[3].

4.2. Colorantes con mordientes

Los principales tintes que usaban este procedimiento eran los anaranjados (carotoides), amarillos (flavonoides), violetas (antocianos) y rojos (quinonas)[2].

Entre otros, en esta tipología está el colorante kermes, procedente del cuerpo de la hembra del insecto kermes ilici y kermes vermilio, que contiene ácido kermésico que químicamente pertenece al grupo de las quinonas. Su producción se extendía por toda la península, siendo relevante la crianza en el área de Sevilla. Tras el descubrimiento de América fue sustituida por la cochinilla[1],[3],[10].

El procedimiento era el siguiente: el tejido se preparaba antes de recibir el colorante para poder fijarlo, para ello se usaban mordientes como sales metálicas o ácidos orgánicos. El mordiente más usado era el alumbre (sulfato aluminico potásico), el cual se disolvía en agua caliente en una proporción de 40-50 cubos de agua con unas 40-50 libras de alumbre. Cuando la disolución se encontraba fría, la seda se introducía, permaneciendo en su interior durante 8 o 9 horas. Esta sería la preparación de la seda para posteriormente recibir el tinte, el cual había sido diluido en agua hirviendo[3].

4.3. Colorantes con taninos

Los matices obtenidos tras este procedimiento solía ser pardos y negros. Los taninos son productos vegetales procedentes de diversas plantas, como es el caso de las agallas (reacción de las plantas tras el ataque de un parásito), el cual cumplía una doble función: como colorante y

como mordiente. Para la obtención de estos colorantes era preciso la combinación de los taninos con sales de hierro[2],[10],[3].

Para conseguir los colores negros en el s. XV era preciso hacer hervir las agallas, en ese momento se introducía la seda en el agua en ebullición, posteriormente se retiraba el tejido para dejarlo enfriar. El proceso se repetía hasta conseguir negros brillantes[3].

5. RESULTADOS

Tras el estudio del comportamiento de una seda prístina a diferentes agresiones y el desarrollo de los tres modos de tinción, se pueden determinar cuál es la respuesta del tejido en cada caso:

Los tintes pastel tenían un proceso oxidativo con aditivos ácidos, por lo que la degradación de la seda correspondería a un debilitamiento de la sericina, ya que los radicales de oxígeno atacarían a los grupos aromáticos de algunos de sus aminoácidos. Sin embargo, este daño es menor con respecto a las agresiones de los componentes ácidos, que producirían la hidrólisis de las regiones amorfas y la descomposición del sistema polimérico, dando lugar a regiones cristalinas más pequeñas y aumento de regiones amorfas[9]. La degradación de la seda va directamente vinculada al tiempo de exposición al medio. No obstante, el hecho de que el proceso se haga en agua fría reduce los efectos de la alteración.

Los colorantes kermes exponían a la seda a los mordientes metálicos y al ácido kermésico durante mucho tiempo y en dos momentos del proceso diferentes, por lo que su agresión se podría considerar doble. En el estudio de *Badillo-Sánchez et al*[9] se determina que los derivados de las antraquinonas, como el kermes, son fotocortadores de las proteínas. Según lo descrito, la seda presentaría estructuras cristalinas reducidas y menos interconectadas, por lo que la fibra presentaría un estado similar al mostrado en la figura 3, probablemente hallándose entre la imagen "a" y "b", [8],[9].

En el caso del colorante de la agalla, la agresión al tejido es mayor, ya que el proceso implica la acidez de los taninos y el agua hirviendo. La sericina se descompondría por las temperaturas del agua, se produciría la hidrólisis de las regiones amorfas, mientras se facilitarían el acceso a los componentes ácidos, produciendo una reducción de las regiones cristalinas. A su vez, el calor provocaría la escisión de las cadenas de aminoácidos en las regiones amorfas.

6. CONCLUSIONES

Según lo descrito, es obvio que los procesos de tinción tuvieron una acción activa en los procesos de alteración de las sedas. Sin embargo, se puede determinar que los colorantes a la tina (pastel) son menos agresivos que los mordientes (kermes) o taninos (agalla), siendo este último para obtener negro uno de los métodos de tinción más agresivos.

REFERENCIAS

- [1] L. R. Peinado, «La producción textil en al-Andalus: origen y desarrollo», *Anales de Historia del Arte*, vol. 22, n.º Esp. (II), Art. n.º Esp. (II), 2012, doi: 10.5209/rev_ANHA.2013.v23.41572.
- [2] A. R. Caparrós, «Aproximación a los tintes históricos», en *Textil e indumentaria [Recurso electrónico]: materias, técnicas y evolución : 31 de marzo al 3 de abril de 2003, Facultad de Geografía e Historia de la U.C.M., 2003, ISBN 84-607-9593-4, págs. 29-43*, 2003, pp. 29-43. Consultado: 4 de abril de 2022. [En línea]. Disponible en: <https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=3108599>
- [3] A. M. Á. Pino, «Los ornamentos en las iglesias zaragozanas: siglos XVI-XVIII. Aportaciones al estudio de los talleres de bordado y las artes textiles en Aragón en la edad moderna», <http://purl.org/dc/dcmitype/Text>, Universidad de Zaragoza, 1997. Consultado: 15 de abril de 2022. [En línea]. Disponible en: <https://dialnet.unirioja.es/servlet/tesis?codigo=159498>
- [4] H. Liu, S. Zhao, Q. Zhang, T. Yeerken, y W. Yu, «Secondary structure transformation and mechanical properties of silk fibers by ultraviolet irradiation and water», *Textile Research Journal*, vol. 89, n.º 14, pp. 2802-2812, jul. 2019, doi: 10.1177/0040517518803788.
- [5] D. Pawcenis, M. Smoleń, M. A. Aksamit-Koperska, T. Łojewski, y J. Łojewska, «Evaluating the impact of different exogenous factors on silk textiles deterioration with use of size exclusion chromatography», *Appl. Phys. A*, vol. 122, n.º 6, p. 576, may 2016, doi: 10.1007/s00339-016-0052-5.
- [6] C. Á. López, C. Arredondo, A. E. Casas, M. M. Cardona, G. A. H. Llanos, y A. R. Osorio, «Caracterización de sericina obtenida a partir de aguas de desengomado de seda natural», *Prospectiva*, vol. 11, n.º 2 (julio-diciembre), pp. 7-12, 2013.
- [7] R. Chen *et al.*, «Proteomics and Immunology Provide Insight into the Degradation Mechanism of Historic and Artificially Aged Silk», *Anal. Chem.*, vol. 92, n.º 3, pp. 2435-2442, feb. 2020, doi: 10.1021/acs.analchem.9b03616.
- [8] H. E. Ahmed y S. S. Darwish, «Effect of Museum Conditions on Historical Dyed Silk Fabric with Madder Dye», *J Polym Environ*, vol. 20, n.º 2, pp. 596-606, jun. 2012, doi: 10.1007/s10924-012-0421-x.
- [9] D. Badillo-Sanchez, D. Chelazzi, R. Giorgi, A. Cincinelli, y P. Baglioni, «Understanding the structural degradation of South American historical silk: A Focal Plane Array (FPA) FTIR and multivariate analysis», *Sci Rep*, vol. 9, n.º 1, Art. n.º 1, nov. 2019, doi: 10.1038/s41598-019-53763-5.
- [10] M. Yusuf, M. Shabbir, y F. Mohammad, «Natural Colorants: Historical, Processing and Sustainable Prospects», *Nat. Prod. Bioprospect.*, vol. 7, n.º 1, pp. 123-145, feb. 2017, doi: 10.1007/s13659-017-0119-9.



Maira Morales Muñoz es titulada en Restauración y Conservación de Bienes Culturales por la Universidad de Sevilla. Especializada en Restauración textil y escultura en el IAPH. Desde 2008 empleada de la empresa ANBAR, responsable de restauración y conservación de la Mezquita-Catedral de Córdoba. Actualmente cursa el Máster de Diagnóstico del Estado de Conservación del Patrimonio Histórico en la Universidad Pablo de Olavide.