

Identificació amb metodologies fotòniques no destructives d'una obra inèdita de Theodor Gaspar Smitz (1635-1707)

En aquest article es mostra, amb un cas experimental, com les metodologies fotòniques no destructives ajuden a la catalogació i conservació d'obres d'art. Ha estat possible, fins i tot, determinar l'autor i la data d'execució d'un oli sobre taula d'autoria anònima.

Identification of an unpublished work by Theodor Gaspar Smitz (1635-1707) with photonic non-destructive methods

This article describes, through a test case, how photonic non-destructive methods contribute to the cataloguing and conservation of works of art. It has even been possible to determinate the author and the execution date of an oil painting on panel of anonymous authorship.

Dr. Sergio Ruiz-Moreno, Gonzalo Barja-Becker, Dr. Alejandro López-Gil, Dra. M^a José Soneira, Dra. Rosanna Pérez-Pueyo, Dra. Mónica Breitman, Dra. Carmen Sandalinas and Perla Ferrer. Grup de Comunicacions Òptiques. Actio, Arte y Ciencia, K2M. Campus Nord, UPC.
Optical Communications Group. ACTIO Arte y Ciencia, K2M. North Campus, UPC.
sruiz@tsc.upc.edu
www.tsc.upc.edu/raman



APORTACIÓ DE L'ESPECTROSCÒPIA RAMAN A L'ANÀLISI, CONSERVACIÓ I CATALOGACIÓ D'OBRES D'ART¹

L'espectroscòpia Raman ha anat guanyant importància en el camp de l'art durant els últims anys a causa, sobretot, del fet que l'anàlisi científica de la pigmentació d'una obra pot ajudar a una bona conservació, catalogació i datació de la mateixa. En aquest article, a més de descriure breument l'espectroscòpia Raman, es mostra un cas experimental on les metodologies fotòniques han aconseguit datar i determinar l'autoria d'una obra flamenca del segle XVII.

L'efecte Raman, en què es basa l'espectroscòpia del mateix nom, va ser descobert per Chandrasekhara Venkata Raman (Madràs, 1888 - Bangalore 1970). Aquest físic indi va investigar en molts camps durant la seva vida, com ara l'acústica, els ultrasons, l'òptica i el magnetisme. Va ser l'any 1928 quan, juntament amb K. S. Krishnan, va fer un descobriment que li va suposar el Premi Nobel de Física dos anys després, l'efecte Raman, essent el primer home no occidental en guanyar aquest prestigiós guardó. Sorpren el fet que aquest descobriment fos possible en aquella època si tenim en compte que no existien ni làsers ni fotodetectors. A més, va obtenir molts altres reconei-

xements per aquest descobriment, entre ells, l'any 1929 va ser nomenat Sir i l'any 1957 va ser guardonat amb el premi Lenin de la Pau.

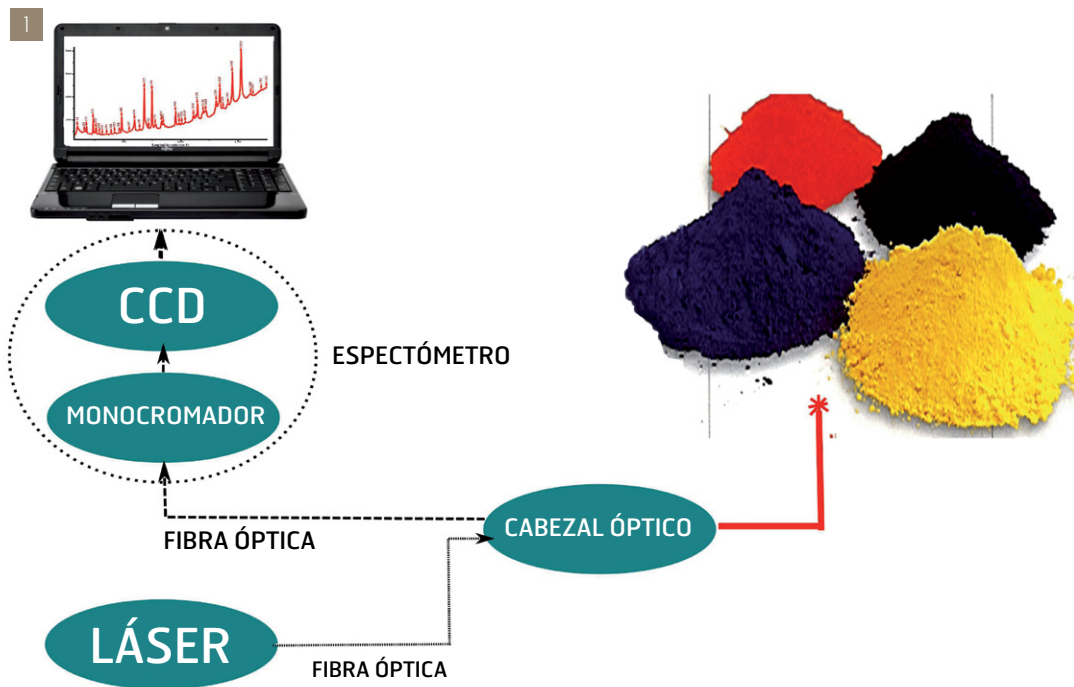
L'anàlisi mitjançant espectroscòpia Raman es basa en fer incidir un feix de llum monocromàtica (làser) sobre el material que es vol estudiar. La major part d'aquest feix de llum es dispersa de forma elàstica i presenta la mateixa freqüència que l'incident. Aquesta dispersió elàstica no aporta cap tipus d'informació molecular. No obstant això, una petita part de la llum (dispersió inelàstica) conté freqüències òptiques que són característiques de cada molècula.² La seva representació gràfica es denomina espectre Raman. La conclusió és senzilla: si a cada pigment li correspon una composició molecular, li correspondrà conseqüentment un espectre Raman.

Una qualitat fonamental per a la investigació d'obres d'art és el caràcter no destructiu d'aquest tipus d'espectroscòpia. L'anàlisi es realitza de manera directa sobre l'objecte artístic sense necessitat d'extracció prèvia de mostres. En la figura 1 es pot veure un esquema del funcionament d'un equip Raman d'última generació com el que s'ha utilitzat per a l'estudi de l'obra que es presenta

Anàlisi Raman directe sobre una obra pictòrica
(Fotografia: Laboratori d'Espectroscòpia Raman de la UPC).

¹ Aquest article ha estat traduït del castellà al català per Mercè Vila Rigat, alumna de segon curs de l'especialitat de Conservació i Restauració de Pintura de l'ESCRBCC

² M. J. PELLETIER, *Analytical Applications of Raman Spectroscopy*, Oxford: Blackwell Science, 1999.



[1] Esquema d'un equip Raman amb fibra òptica (Autor: Laboratori d'Espectroscòpia Raman de la UPC).

[2] Sistema Raman modular amb fibra òptica de Jobin Yvon (RMS-320) (Fotografia: Jobin Yvon, Grup Horiba).

en aquest article [1]. Es tracta de l'equip Raman RMS-320 de Jobin Yvon (Grup Horiba) la fotografia del qual apareix a la figura. [2]

Els equips Raman amb fibra òptica tenen molts avantatges: són immunes a les interferències electromagnètiques, incrementen la seguretat de l'usuari (la llum és guiada), proporcionen una millora notable en l'eficiència de les mesures i, a més a més, gràcies a la transportabilitat

dels nous equips (el de la figura [2] només pesa 20 Kg!), les mesures es poden realitzar de forma directa, és a dir, sense necessitat de moure l'obra del seu lloc habitual, fet que comportaria un procés molt car de transport i les inevitables pèssimes d'assegurances.

L'equip consta d'un làser vermell, que transmet la llum per la fibra fins al capçal òptic, el qual enfoca i recull la llum dispersada per la matèria pictòrica. La informació es transmet a través d'una altra fibra òptica fins a l'espectròmetre on el CCD transforma la senyal òptica en elèctrica i, finalment, l'espectre Raman s'envia al monitor i és comparat amb espectres de referència (base de dades).



Obra inèdita de Theodor Gaspar Smitz (Fotografia: Laboratori d'Espectroscòpia Raman de la UPC).

ESTUDI EXPERIMENTAL D'UN BODEGÓ FLAMENC

L'obra analitzada és un bodegó flamenc pintat a l'oli ³. El suport és de fusta, mesura 71,5 x 91,5 cm i consta de tres taules engatillades mitjançant un bastidor d'exquisida artesaniania. ⁴

Quan el quadre va arribar al laboratori, se'n desconeixia la seva època i procedència, per tant, com en tots els casos, es va procedir primer a realitzar una anàlisi de la seva pigmentació amb l'objectiu de situar l'obra en el seu context històric. Cal destacar que aquest procés va ser molt lent a causa de la gran quantitat de brutícia acumulada a la superfície pel pas dels anys (pols i vernissos oxidats, fonamentalment).

ANÀLISI DE PIGMENTS AMB ESPECTROSCÒPIA RAMAN

Abans de procedir a l'anàlisi de la pigmentació, es va observar la superfície del quadre tant amb llum ultraviolada com amb lupa binocular estereoscòpica (essencial), i així, detectar eventuais retocs i/o repintats que no corresponguin a la paleta original. En aquest cas, no es va trobar cap repintat.

Començarem analitzant àrees blanques o de tonalitat molt clara, com el cos de les guineus, les seves potes i la boca, o les plomes dels ocells.

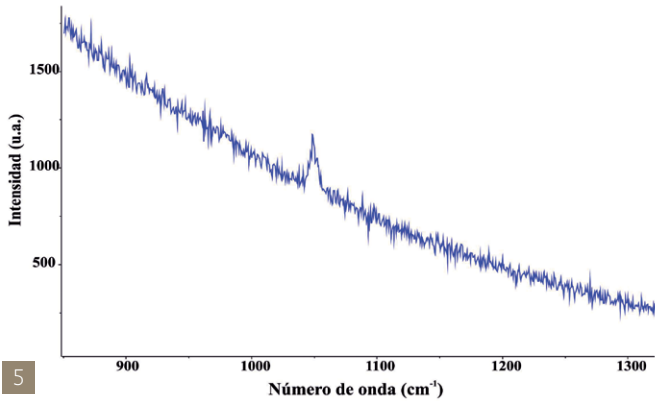
Els espectres obtinguts ⁵ i ⁶ indiquen que es va utilitzar blanc de plom o cerussa (carbonat bàsic de plom) i com a groc, el plom i estany (estannat de plom). El blanc de plom va ser sintetitzat ja a l'antiguitat (anterior al segle V aC) i està considerat un dels pigments artificials més antics i de majors qualitats artístiques. Fins a la segona meitat del segle XIX va ser l'únic pigment blanc utilitzat en la pintura a l'oli. ³ Per la seva banda, el groc de plom i estany (tipus I) va ser utilitzat pels pintors europeus entre els anys 1450 i 1750, tot i que Ashok Roy situa quasi el 100% del seu ús fins a finals del segle XVIII. ⁴



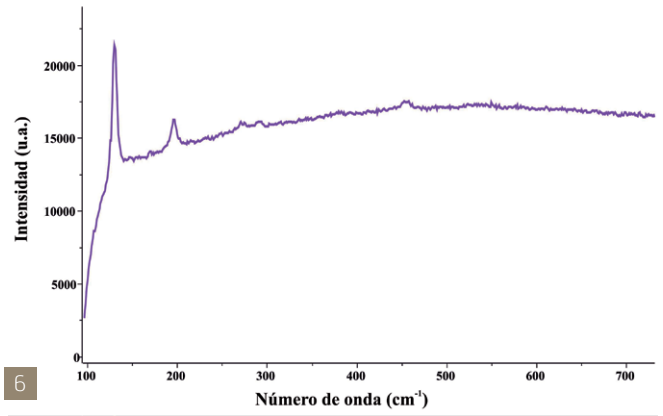
Bastidor de fusta de doble entramat que uneix les tres taules (Fotografia: Laboratori d'Espectroscòpia Raman de la UPC).

³ Per a més informació relacionada amb pigments veure: *Artists' Pigments, A Handbook of Their History and Characteristics*, Washington: Oxford University Press, vol. 1 a 4.

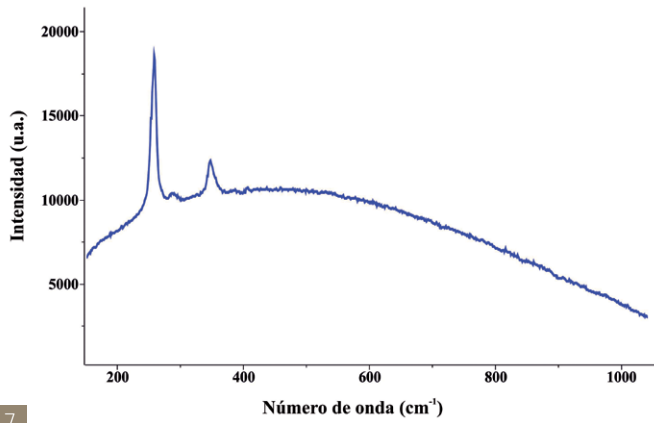
⁴ C. SANDALINAS, S. RUIZ-MORENO, A. LÓPEZ-GIL, J. MIRALLES, "Experimental confirmation by Raman spectroscopy of a Pb-Sn-Sb triple oxide yellow pigment in sixteenth-century Italian pottery", *Journal of Raman Spectroscopy*, 37 (2006), p. 1146-1153.



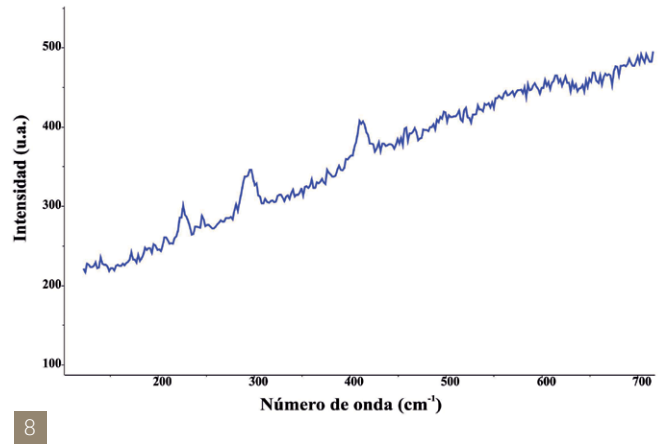
5 Espectre Raman que identifica el blanc de plom. S'observa la seva banda característica fonamental centrada en 1055 cm^{-1} .



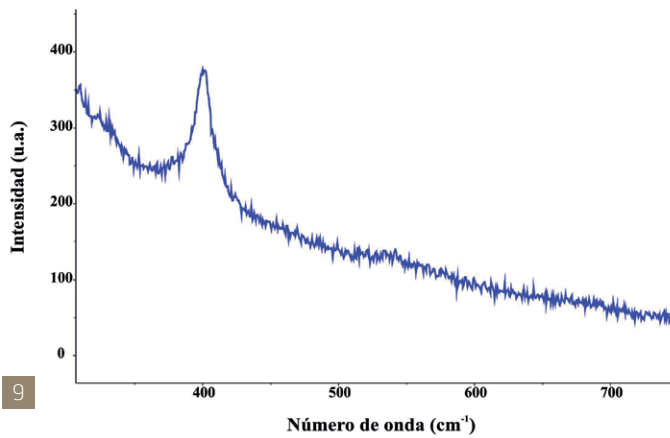
6 Espectre Raman que identifica el groc de plom-estany (tipus I). Bandes característiques centrades en 130, 196, 276, 292 i 454 cm^{-1} .



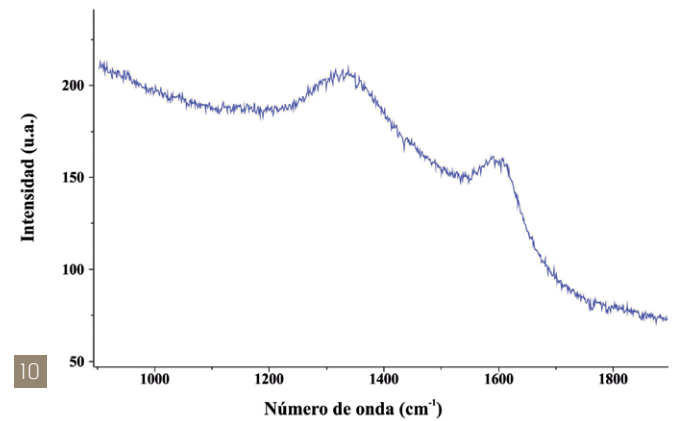
7 Espectre Raman que identifica el vermelló. Dues de les seves bandes característiques centrades en 252 i 347 cm^{-1} .



8 Espectre Raman que identifica el pigment hematites. Bandes centrades en 228, 295 i 415 cm^{-1} .



9 Espectre Raman que identifica l'atzurita natural. Banda característica fonamental centrada en 401 cm^{-1} .



10 Espectre Raman que identifica el negre carbó.

(Autor: Laboratori d'Espectroscòpia Raman de la UPC)

A les zones vermelloses, com la copa de vi, la boca dels gats, la fruita del centre partida per la meitat o el cap del colomí, s'ha identificat vermelló (sulfur de mercuri) i hematites (òxid fèrric). Els seus respectius espectres es mostren a les figures 7 i 8. El vermelló existeix com a mineral (cinabri) des de l'antiguitat. No obstant això, la versió sintètica (que data del segle VIII en les referències europees) és la que normalment s'utilitza en pintura des de fa molts segles. Aquest pigment va ser utilitzat fins a principis del segle XX, essent desplaçat pels vermells de cadmi (1910) i altres pigments vermells derivats de la química aromàtica. Per la seva banda, l'hematites ha estat utilitzat en pintura des de la més remota antiguitat i se segueix utilitzant avui en dia. Es fabrica sintèticament, igual com els hidròxids de ferro, des del segle XIX.



En àrees de tonalitat aparentment blava i verda, com en l'ocell central o en el raïm, el pigment identificat és l'atzurita natural (carbonat bàsic de coure hidratat). A la figura 9 es mostra el seu espectre Raman 9. Es tracta d'un pigment utilitzat des d'èpoques medievals, sobretot per pintors flamencs, i que va anar desapareixent de la paleta dels pintors a Europa a principis del segle XVII, coincidint amb la invenció del blau de Prússia l'any 1704.

A les zones més fosques del quadre, com la taula, el llom de les guineus o la part que s'aprecia darrera dels gerros, el pigment identificat ha estat el negre carbó vegetal. El carbó vegetal (i menys habitualment l'animal) ha estat utilitzat al llarg de la història des de les pintures rupestres.



Aquest tipus de carbó s'obté a partir de la carbonització de la fusta, fonamentalment, salze, faig i cep. L'espectre del carbó és molt característic ja que té únicament dues bandes Raman (1330 i 1600 cm^{-1}), i a més a més molt amples (10). L'espectroscòpia Raman permet diferenciar el carbó vegetal del d'origen animal ja que el segon presenta una banda addicional en 961 cm^{-1} .

Després d'un procés minuciós d'anàlisi a tot el llarg i ample de la superfície d'aquest bodegó, no es va trobar cap altre pigment diferent als mencionats, de manera que, en resum, aquesta obra va ser pintada amb blanc de plom, groc de plom i estany (tipus I), vermelló, hematites, atzurita i carbó vegetal.

ANÀLISI SUBJACENT AMB REFLECTOMETRIA INFRAROJA

Una cop acabada l'anàlisi no destructiva de pigments, es va realitzar un estudi amb reflectometria infraroja. Aquesta tècnica evidencia les zones que han estat pintades o dibuixades prèviament amb carbó, fet que ens permet veure si existeixen dibuixos subjacents, penediments o, fins i tot, signatures amagades.

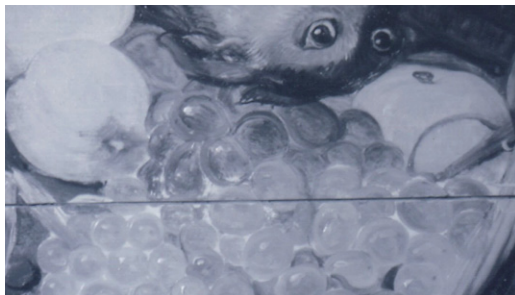
A les figures 11 a 14 s'evidencia la gran qualitat dels traços fonamentals que delimiten les diferents figures

[11] Detall d'un dels ocells. Superior: fotografia visible. Inferior: fotografia IR.

[12] Detall del gerro situat a la part superior. Superior: fotografia visible. Inferior: fotografia IR.

(Fotografies: Laboratori d'Espectroscòpia Raman de la UPC).

⁵ E. BENEZIT, *Dictionnaire des Peintres, Sculpteurs, Dessinateurs et Graveurs*, Editions Gründ, 1999, vol. 12.



de l'escena. Aquest realçament que ofereix la càmera IR demostra que aquests traços es van executar amb carbó. **11** **12** **13** i **14**

Una observació més minuciosa amb la càmera IR va desvetllar una dada inesperada. Com ja s'ha comentat, aquest quadre presentava molta brutícia superficial. Tot i això, a l'angle inferior dret es pot observar una imatge IR que permet visualitzar amb claredat el monograma de l'autor i la data d'execució. Aquesta foto IR i la corresponent imatge visible es comparen a la figura. **15**

Després de consultar un llibre especialitzat en signatures i monogrames⁵ d'autors coneguts, es va descobrir que el monograma corresponia al pintor flamenc Gaspar Smitz.

Com es pot apreciar a la figura **16** entre el monograma i l'any 1683, apareix el perfil d'una "f". Entenem que això prové del llatí fecit que significa "fet per". Lògicament, aquestes dades són consistents en el temps amb el conjunt de pigments identificats.

CONCLUSIONS

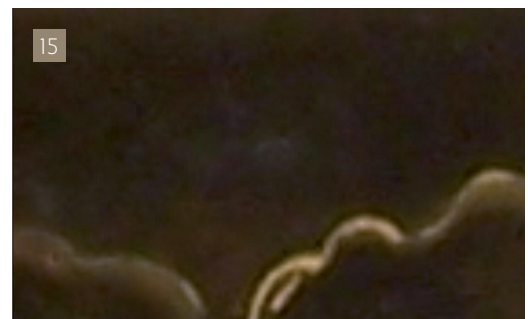
Destaquem, en primer lloc, que totes les anàlisis de pigmentació s'han realitzat directament sobre l'objecte artístic, és

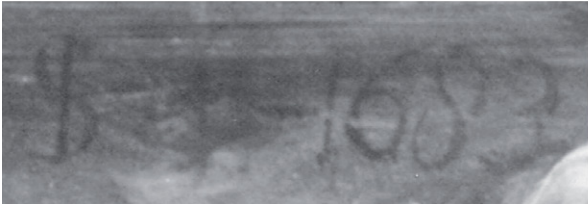
[13] Detall del raïm. Esquerra superior: fotografia visible. Esquerra inferior: fotografia IR.

[14] Detall del cap d'una de les guineus. Esquerra: fotografia visible. Esquerra inferior: fotografia IR.

15. Angle inferior dret. Dreta superior: fotografia visible. Dreta inferior: fotografia IR.

(Fotografies: Laboratori d'Espectroscòpia Raman de la UPC).





\$ 1661

16

Esquerra: Fotografia IR. Dreta: monograma habitual de Gaspar Smitz. (Fotografia: Laboratori d'Espectroscòpia Raman de la UPC).

a dir, sense cap extracció prèvia de micromostres i malgrat la brutícia superficial que presentava aquest bodegó. Aquest fet es va compensar amb majors temps d'exposició cada vegada que es mesurava un espectre. Els resultats analítics han permès establir sense ambigüïtat la paleta original, la qual consta de blanc de plom, groc de plom i estany (tipus I), vermell, hermatites, atzurita i carbó vegetal.

Per altra banda, una altra tècnica no invasiva, com és la reflectometria IR, ens ha revelat no només la importància del dibuix preparatori (ja sigui amb pinzell o amb carbonet) en aquesta obra, sinó també l'existència de caràcters de l'autor (monograma i data) impossibles d'observar amb imatge visible.

Sabem, per tant, que es tracta d'una obra (fins ara inèdita) del pintor Gaspar Smitz, nascut segurament a Anvers, i sabem també amb quins pigments va executar el seu bodegó aquest artista flamenc. Això va ser fonamental pel posterior procés de neteja d'aquesta taula.

En definitiva, l'estudi presentat en aquest article demostra que els nous avenços en tecnologia fotònica, com l'espectroscòpia Raman portable en fibra òptica, aporten de forma viable i operativa un important contingut d'informació artística i cultural que no és possible obtenir amb altres metodologies convencionals. Es tracta, en tot cas, d'una obra de procedència històrica totalment desconeguda quan va arribar al laboratori de la UPC.

A mode de conclusió final: suposem que mai hagués existit la intenció d'analitzar aquest oli científicament.

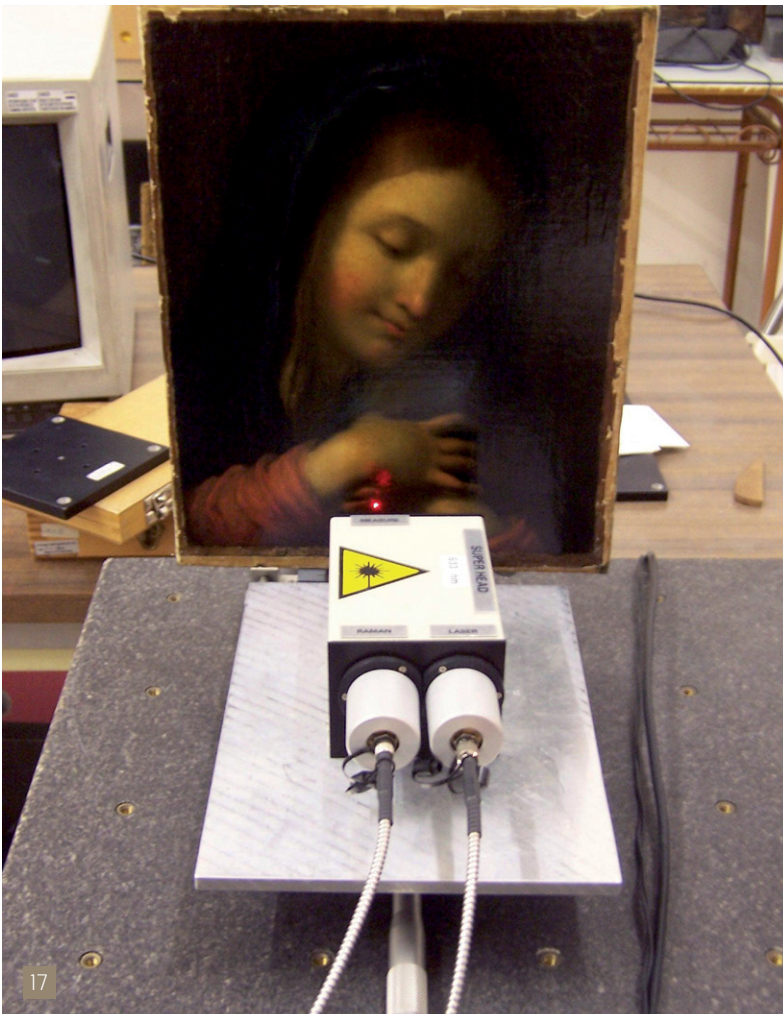
A qui s'hagués atribuït? s'hagués atribuït a un pintor de major o menor importància? I, finalment, sabríem amb quins pigments va pintar Gaspar Smitz?

AGRAÏMENTS

El sistema d'espectroscòpia Raman RMS-320 (Jovin Ybon) ha estat subvencionat pel projecte d'investigació de la CICYT (TEC 2009-07855) titulat *Investigación y Optimización de la Espectroscopia Raman aplicada al Análisis Directo del Patrimonio Artístico (IRPA)*.

El nostre agraïment a Luis Mora per la cessió de l'equip de reflectometria IR.

Anàlisi Raman directe sobre una obra pictòrica (Fotografia: Laboratori d'Espectroscòpia Raman de la UPC).



17