

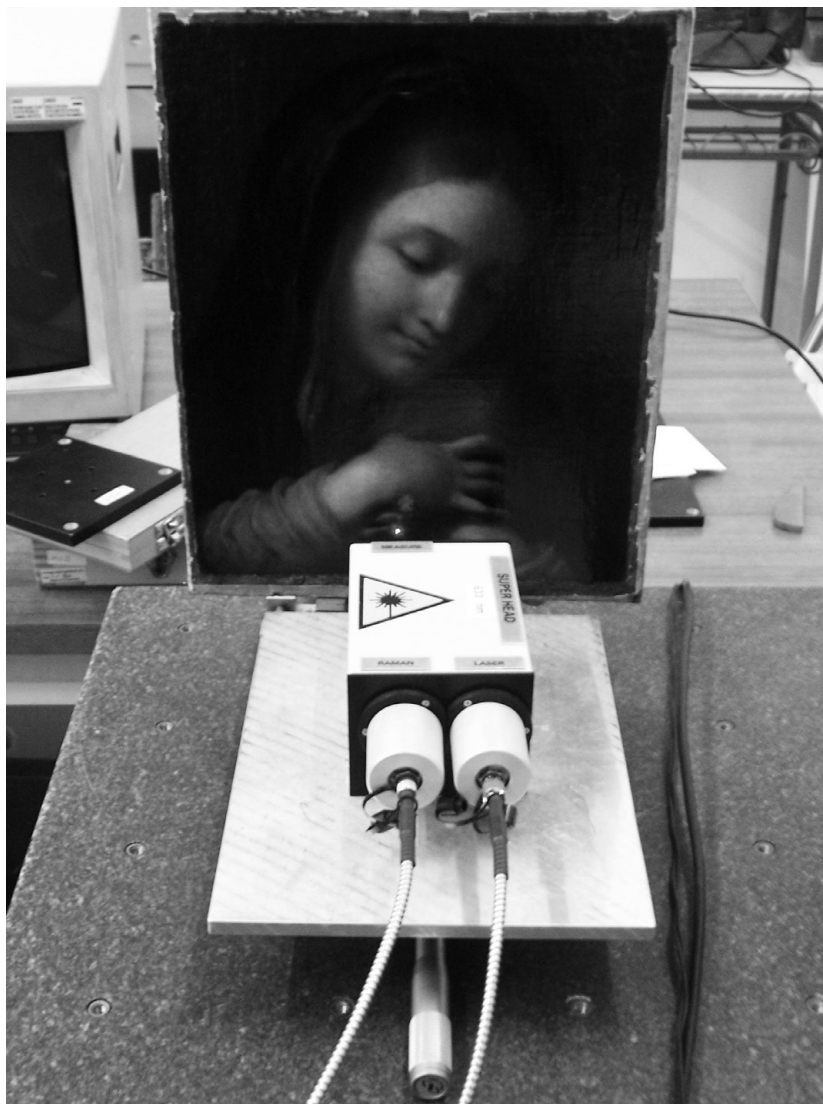
Investigación //

Identificación con metodologías fotónicas no destructivas de una obra inédita de Theodor Gaspar Smitz (1635-1707)

En este artículo se muestra, con un caso experimental, cómo las metodologías fotónicas no destructivas ayudan a la catalogación y conservación de obras de arte.

Ha sido posible, incluso, determinar el autor y la fecha de ejecución de un óleo sobre tabla de autoría anónima.

Dr. Sergio Ruiz-Moreno, Gonzalo Barja-Becker, Dr. Alejandro López-Gil, Dra. M^o José Soneira, Dra. Rosanna Pérez-Pueyo, Dra. Mónica Breitman, Dra. Carmen Sandalinas y Perla Ferrer Grupo de Comunicaciones Ópticas. Actio, Arte y Ciencia, K2M. Campus Nord, UPC. sruiiz@tsc.upc.edu / www.tsc.upc.edu/raman



Análisis Raman directo sobre una obra pictórica (Fotografía: Laboratorio de Espectroscopia Raman de la UPC). [Pág. 118]

APORTACIÓN DE LA ESPECTROSCOPIA RAMAN AL ANÁLISIS, CONSERVACIÓN Y CATALOGACIÓN DE OBRAS DE ARTE

La espectroscopia Raman ha ido ganando importancia en el campo del arte a lo largo de los últimos años debido, sobre todo, a que un análisis científico de la pigmentación de una obra puede ayudar a una buena conservación, catalogación y datación de la misma. En este artículo, además de describir brevemente la espectroscopia Raman, se muestra un caso experimental donde las metodologías fotónicas han conseguido datar y determinar la autoría de una obra flamenca del siglo XVII.

El efecto Raman, en que se basa la espectroscopia del mismo nombre, fue descubierto por Chandrasekhara Venkata Raman (Madrás, 1888 - Bangalore 1970). Este físico indio investigó muchos campos a lo largo de su vida, como la acústica, los ultrasonidos, la óptica y el magnetismo. Fue en 1928 cuando, junto a K. S. Krishnan, hizo un descubrimiento que le valió el Premio Nobel de Física dos años después, el efecto Raman, siendo el primer hombre no occidental en ganar este pres-

tigioso galardón. Sorprende el hecho de que este descubrimiento fuese posible en esa época si tenemos en cuenta que no existían ni láseres ni fotodetectores. Además, obtuvo muchos otros reconocimientos por este descubrimiento, entre ellos, en 1929 fue nombrado Sir y en 1957 fue galardonado con el premio Lenin de la Paz.

El análisis mediante espectroscopia Raman se basa en hacer incidir un haz de luz monocromática (láser) sobre el material que se quiere estudiar. La mayor parte de este haz de luz se dispersa de forma elástica y presenta la misma frecuencia que el incidente. Esta dispersión elástica no aporta ningún tipo de información molecular. Sin embargo, ocurre también que una pequeña parte de la luz (dispersión inelástica) contiene frecuencias ópticas que son características de cada molécula.¹ Su representación gráfica se denomina espectro Raman. La conclusión es sencilla: si a cada pigmento le corresponde una composición molecular, le corresponderá consecuentemente un espectro Raman.

Una cualidad fundamental para la investigación de obras de arte es el carácter no destructivo de este tipo de espectroscopia. El análisis se realiza de forma directa sobre el objeto artístico sin necesidad de ninguna extracción previa de muestras. En la figura 1 se puede ver un esquema de cómo funciona un equipo Raman de última generación como el que se ha utilizado para el estudio de la obra que se presenta en este artículo **1** [pág. 120]

Se trata del equipo Raman RMS-320 de Jobin Yvon (Grupo Horiba) cuya fotografía aparece en la figura 2 **2** [pág. 120]

Los equipos Raman con fibra óptica tienen muchas ventajas: son inmunes a interferencias electromagnéticas, incrementan la seguridad del usuario (la luz es guiada), proporcionan una mejora notable en la eficiencia de las medidas y además, gracias a la transportabilidad de los nuevos equipos (el de la figura 2 itan sólo pesa 20 kg!), las medidas se pueden realizar de forma directa, es decir, sin necesidad de mover la obra de su lugar habitual, lo cual acarrearía un proceso muy caro de transporte y las inevitables pólizas de seguros.

El equipo consta de un láser rojo, que transmite la luz por la fibra hasta el cabezal óptico, el cual enfoca y recoge la luz dispersada por la materia pictórica. La información se transmite a través de otra fibra óptica hasta el espectrómetro donde el CCD transforma la señal óptica en eléctrica y, finalmente, el espectro Raman se envía al monitor y es comparado con espectros de referencia (base de datos).

ESTUDIO EXPERIMENTAL DE UN BODEGÓN FLAMENCO

La obra analizada es un bodegón flamenco pintado al óleo **3** [pág. 121]. El soporte es de madera, mide 71,5 x 91,5 cm y consta de tres tablas engatilladas mediante un bastidor de exquisita artesanía. **4** [pág. 121]

Cuando el cuadro llegó al laboratorio se desconocía su época y procedencia, por lo que, como en todos los casos, se procedió primero a realizar un análisis de su pigmentación con el objetivo de situar la obra en su contexto histórico. Destacar que este proceso fue muy lento debido a la gran cantidad de suciedad acumulada en la superficie con el paso de los años (polvo y barnices oxidados, fundamentalmente).

ANÁLISIS DE PIGMENTOS CON ESPECTROSCOPIA RAMAN

Antes de proceder al análisis de la pigmentación, se observó la superficie del cuadro tanto con luz ultravioleta como con una lupa binocular estereoscópica (esencial), y de esta for-

ma, detectar eventuales retoques y/o repintes que no correspondan a la paleta original. En este caso, no se encontró repinte alguno.

Comenzamos analizando áreas blancas o de tonalidad muy clara, como el cuerpo de los zorros, sus patas y boca, o las plumas de los pájaros.

Los espectros obtenidos **5** y **6** [pág.122] indican que se utilizó blanco de plomo o albayalde (carbonato básico de plomo) y como amarillo, el de plomo y estaño (estannato de plomo). El blanco de plomo fue sintetizado ya en la antigüedad (anterior al siglo V a. C.) y está considerado uno de los pigmentos artificiales más antiguos y de mayores cualidades artísticas. Hasta la segunda mitad del siglo XIX fue el único pigmento blanco utilizado en pintura al óleo.² Por su parte, el amarillo de plomo y estaño (tipo I) fue utilizado por los pintores europeos entre los años 1450 y 1750, aunque Ashok Roy sitúa casi el 100% de su uso hasta finales del siglo XVII.³

En las zonas rojizas, como la copa de vino, la boca de los gatos, la fruta del centro partida por la mitad o la cabeza del pichón, se han identificado bermellón (sulfuro de mercurio) y hematites (óxido férrico). Sus respectivos espectros se muestran en las figuras **7** y **8** [pág. 122]. El bermellón existe como mineral (cinabrio) desde la antigüedad. Sin embargo, la versión sintética (que data del siglo VIII en las referencias europeas) es la normalmente utilizada en pintura desde hace muchos siglos. Este pigmento fue utilizado hasta principios del siglo XX, siendo desplazado por los rojos de cadmio (1910) y otros pigmentos rojos derivados de la química aromática. Por su parte, el hematites ha sido utilizado en pintura desde la más remota antigüedad y se sigue utilizando hoy en día. Se fabrica sintéticamente, al igual que los hidróxidos de hierro, desde el siglo XIX.

En áreas de tonalidad aparentemente azul y verde, como en el pájaro central o en las uvas, el pigmento identificado es la azurita natural (carbonato básico de cobre hidratado). En la figura 9 se muestra su espectro Raman **9** [pág. 122]. Se trata de un pigmento utilizado desde épocas medievales, sobre todo por pintores flamencos, y que fue desapareciendo de la paleta de los pintores en Europa a principios del siglo XVIII, coincidiendo con la invención del azul de Prusia en 1704.

En las zonas más oscuras del cuadro, como la mesa, el lomo de los zorros o la parte que se aprecia detrás de los jarrones, el pigmento identificado ha sido negro carbón vegetal. El carbón vegetal (y menos comúnmente el animal) ha sido utilizado a lo largo de la historia desde las pinturas rupestres.

Este tipo de carbón se obtiene a partir de la carbonización de la madera, fundamentalmente, sauce, haya y vid. El espectro del carbón es muy característico, ya que tiene únicamente dos bandas Raman (1330 y 1600 cm⁻¹), y además muy anchas **10** [pág.122]. La espectroscopia Raman permite distinguir el carbón vegetal del de origen animal ya que el segundo presenta una banda adicional en 961 cm⁻¹.

Tras un proceso minucioso de análisis a lo largo y ancho de la superficie de este bodegón, no se encontró ningún otro pigmento distinto a los mencionados, de manera que, en resumen, esta obra fue pintada con blanco de plomo, amarillo de plomo y estaño (tipo I), bermellón, hematites, azurita y carbón vegetal.

ANÁLISIS SUBYACENTE CON REFLECTOMETRÍA INFRARROJA

Una vez terminado el análisis no destructivo de pigmentos, se hizo un estudio con reflectometría infrarroja. Esta técnica evidencia las zonas que han sido pintadas o dibujadas previa-

¹M. J. PELLETIER, *Analytical Applications of Raman Spectroscopy*, Oxford: Blackwell Science, 1999.

²Para más información relacionada con pigmentos ver: *Artists' Pigments, A Handbook of Their History and Characteristics*, Washington: Oxford University Press, vol. 1 a 4.

³C. 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.

mente con carbón, con lo que es posible ver si existen dibujos subyacentes, arrepentimientos o incluso firmas ocultas.

En las figuras 11 a 14 se evidencia la gran calidad de los trazos fundamentales que delimitan las distintas figuras de la escena. Este realce que ofrece la cámara IR demuestra que estos trazos se ejecutaron en carbón. **11** y **12** [pág.123] **13** y **14** [pág.124]

Una observación más minuciosa con la cámara IR desveló un dato inesperado. Como ya se ha comentado, este cuadro presentaba mucha suciedad superficial. A pesar de ello, en el ángulo inferior derecho se puede observar una imagen IR que permite visualizar con claridad el monograma del autor y la fecha de ejecución. Esta foto IR y la correspondiente imagen visible se comparan en la figura **15** [pág.124].

Después de consultar un libro especializado de firmas y monogramas⁴ de autores conocidos, se descubrió que el monograma correspondía al del pintor flamenco Gaspar Smitz.

Como se puede apreciar en la figura 16, entre el monograma y el año 1683, aparece el perfil de una "f" **16** [pág. 125]. Entendemos que esto proviene del latín fecit que significa "hecho por". Lógicamente, estos datos son consistentes en el tiempo con el conjunto de pigmentos identificados.

CONCLUSIONES

Destaquemos, en primer lugar, que todos los análisis de pigmentación se han realizado directamente sobre el objeto artístico, es decir, sin ninguna extracción previa de micro-muestras y a pesar de la suciedad superficial que presentaba este bodegón. Esto último se compensó con mayores tiempos de exposición cada vez que se medía un espectro. Los resultados analíticos han permitido establecer sin ambigüedad la paleta original, la cual consta de blanco de plomo, amarillo de plomo y estaño (tipo I), bermellón, hematites, azurita y carbón vegetal.

Por otra parte, otra técnica no invasiva, como es la reflectometría IR, nos ha revelado no sólo la importancia del dibujo preparatorio (ya sea a pincel o a carboncillo) en esta obra, sino también la existencia de caracteres del autor (monograma y fecha) imposibles de observar con imagen visible.

Sabemos, por tanto, que se trata de una obra (hasta ahora inédita) del pintor Gaspar Smitz, nacido seguramente en Amberes, y sabemos también con qué pigmentos ejecutó su bodegón este artista flamenco. Esto fue fundamental para el posterior proceso de limpieza de esta tabla.

En definitiva, el estudio presentado en este artículo demuestra que los nuevos avances en tecnología fotónica, como la espectroscopia Raman portable con fibra óptica, aportan de forma viable y operativa un importante contenido de información artística y cultural que no es posible obtener con otras metodologías convencionales. Se trata, en todo caso, de una obra de procedencia histórica totalmente desconocida cuando llegó al laboratorio de la UPC.

A modo de conclusión final: supongamos que nunca hubiese existido la intención de analizar este óleo científicamente. ¿A quién hubiera sido atribuido?, ¿se hubiera atribuido a un pintor de mayor o de menor importancia? Y finalmente, ¿sabríamos con qué pigmentos pintó Gaspar Smitz?

AGRADECIMIENTOS

El sistema de espectroscopia Raman RMS-320 (Jobin Yvon) ha sido subvencionado por el proyecto de investigación de la CICYT (TEC 2009-07855) titulado "Investigación y Optimiza-

ción de la Espectroscopia Raman aplicada al Análisis Directo del Patrimonio Artístico (IRPA)".

Nuestro agradecimiento a Luis Mora por la cesión del equipo de reflectometría IR.

FOTOGRAFÍAS

1 Esquema de un equipo Raman con fibra óptica (Autor: Laboratorio de Espectroscopia Raman de la UPC).

2 Sistema Raman modular con fibra óptica de Jobin Yvon (RMS-320) (Fotografía: Jobin Yvon, Grupo Horiba).

3 Obra inédita de Theodor Gaspar Smitz (Fotografía: Laboratorio de Espectroscopia Raman de la UPC).

4 Bastidor de madera de doble entramado que une las tres tablas (Fotografía: Laboratorio de Espectroscopia Raman de la UPC).

5 Espectro Raman que identifica el blanco de plomo. Se observa su banda característica fundamental centrada en 1055 cm⁻¹ (Autor: Laboratorio de Espectroscopia Raman de la UPC).

6 Espectro Raman que identifica el blanco de plomo. Se observa su banda característica fundamental centrada en 1055 cm⁻¹ (Autor: Laboratorio de Espectroscopia Raman de la UPC).

7 Espectro Raman que identifica el bermellón. Dos de sus bandas características centradas en 252 y 347 cm⁻¹ (Autor: Laboratorio de Espectroscopia Raman de la UPC).

8 Espectro Raman que identifica el pigmento hematites. Bandas centradas en 228, 295 y 415 cm⁻¹ (Autor: Laboratorio de Espectroscopia Raman de la UPC).

9 Espectro Raman que identifica la azurita natural. Banda característica fundamental centrada en 401 cm⁻¹ (Autor: Laboratorio de Espectroscopia Raman de la UPC).

10 Espectro Raman que identifica el negro carbón (Autor: Laboratorio de Espectroscopia Raman de la UPC).

11 Detalle de uno de los pájaros. Izquierda: fotografía visible. Derecha: fotografía IR (Fotografía: Laboratorio de Espectroscopia Raman de la UPC).

12 Detalle del jarrón situado en la parte superior. Izquierda: fotografía visible. Derecha: fotografía IR (Fotografía: Laboratorio de Espectroscopia Raman de la UPC).

13 Detalle de las uvas. Izquierda: fotografía visible. Derecha: fotografía IR (Fotografía: Laboratorio de Espectroscopia Raman de la UPC).

14 Detalle de la cabeza de uno de los zorros. Izquierda: fotografía visible. Derecha: fotografía IR (Fotografía: Laboratorio de Espectroscopia Raman de la UPC).

15 Ángulo inferior derecho. Izquierda: fotografía visible. Derecha: fotografía IR (Fotografía: Laboratorio de Espectroscopia Raman de la UPC).

16 Izquierda: Fotografía IR. Derecha: monograma habitual de Gaspar Smitz (Fotografía: Laboratorio de Espectroscopia Raman de la UPC).

17 Análisis Raman directo sobre una obra pictórica (Fotografía: Laboratorio de Espectroscopia Raman de la UPC).

⁴E. BENEZIT, *Dictionnaire des Peintres, Sculpteurs, Dessinateurs et Graveurs*, Editions Gründ, 1999, vol. 12.