

Materiales //

Compuestos de reacción en pintura antigua: Carboxilatos de metal

Desde el momento de su realización una obra de arte evoluciona. Los cambios que experimenta pueden ser físicos pero también pueden ser químicos; éstos comportan la aparición de nuevas sustancias y la desaparición de otras. Esto necesariamente implica cambios en la apariencia de las piezas. El estudio y el conocimiento de estos fenómenos debe permitir una mejor conservación y, cuando es necesario, diseñar metodologías adecuadas para la restauración. Un tipo de compuestos de reacción de interés son los carboxilatos de metal.

Nati Salvadó y Salvador Butí.

Doctores en Química por la Universidad de Barcelona. Grupo de Análisis de Materiales de Patrimonio Cultural. Departamento de Ingeniería Química, EPSEVG, Universidad Politécnica de Cataluña.
salvador.butí@upc.edu, nativat.salvado@upc.edu.

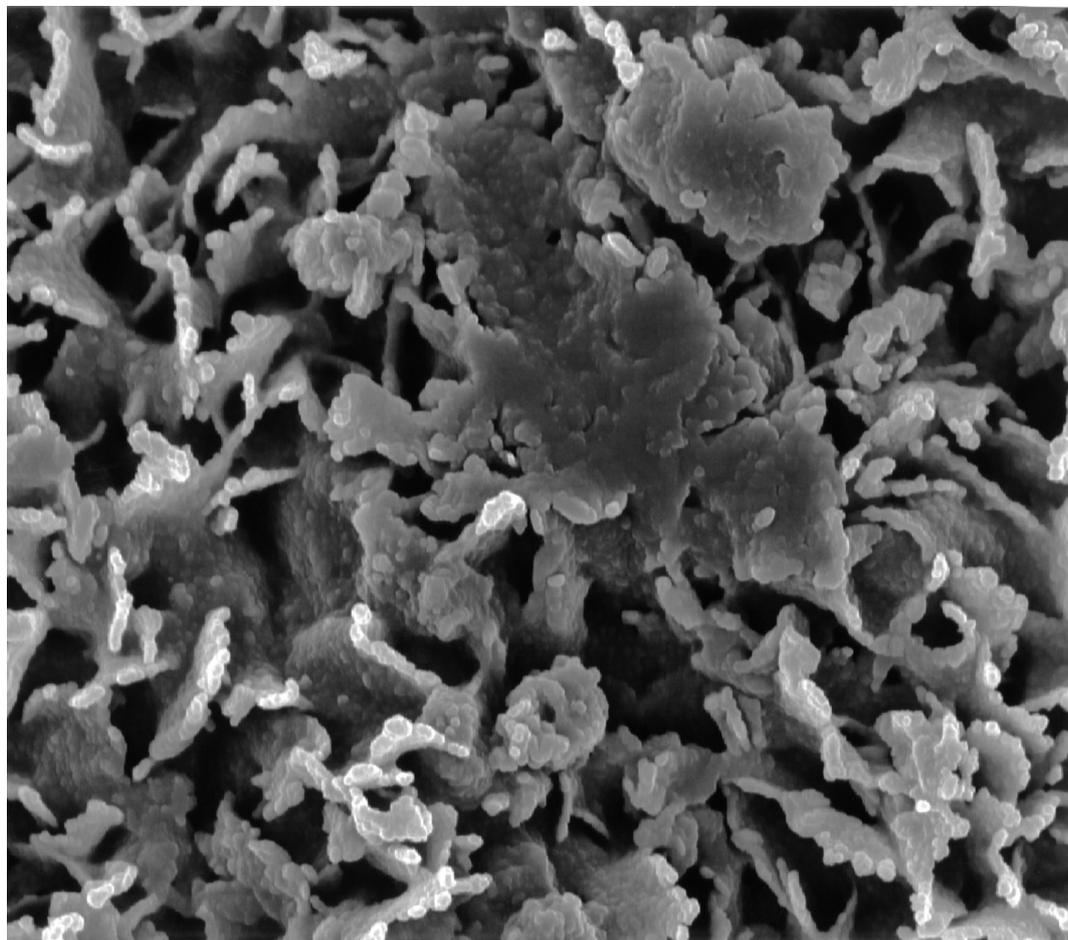


Imagen obtenida con SEM, en la que se observan los cristales que han aflorado a la superficie (Imágenes: Archivo AMPC). [pág.128]

INTRODUCCIÓN¹

Las obras pictóricas son objetos materiales creados por artistas a partir de materias primas manipuladas en mayor o menor grado, con el objetivo de transmitir un mensaje mediante formas, colores, texturas y relaciones espaciales. Desde un punto de vista puramente material, las obras pictóricas son también combinación de sustancias dispuestas de una manera estudiada y ordenada sobre un soporte.

Todos estos materiales evolucionan más o menos rápidamente con el tiempo, en función de las condiciones ambientales y de conservación, y también de la interacción de los materiales entre ellos y con el medio. Esta interacción comporta algunas veces la aparición de compuestos de reacción que no se encontraban originariamente en la obra de arte.

COMPUESTOS DE REACCIÓN EN LOS MATERIALES PICTÓRICOS

La formación de compuestos de reacción en los materiales pictóricos puede tener importantes consecuencias en el aspecto de las obras de arte, y también puede acelerar los procesos de envejecimiento natural. Esto se manifiesta principalmente en cambios de color, de textura y de la capacidad de adherencia. El conocimiento de estos compuestos y su papel en la interacción de los materiales de las obras de arte es de gran interés para su conservación y restauración. No obstante, la identificación de estos compuestos se encuentra condicionada por la cantidad de material disponible para los análisis y la baja concentración con que habitualmente están presentes.

La heterogeneidad de las muestras, la disposición de los materiales formando capas submilimétricas, la particularmente baja concentración de los compuestos de reacción, así como la pequeña cantidad de muestra disponible, son algunos de los factores que limitan las posibilidades analíticas en un estudio de policromías.

El envejecimiento de medios aglutinantes que contienen lípidos en su composición produce ácidos grasos libres, los cuales, conjuntamente con los iones metálicos provenientes de los pigmentos y de otros materiales como el yeso, pueden reaccionar produciendo carboxilatos de metal.¹ [pág.130]. Así, por ejemplo, en capas de pintura donde hay presencia de yema de huevo o de aceite como medios aglutinantes, se han podido detectar y determinar estos carboxilatos. Este hecho no nos debe sorprender ya que la yema de huevo contiene en su composición una parte de proteínas y otra de lípidos; estos lípidos son de naturaleza similar a la de los aceites secantes que están constituidos formal y básicamente por lípidos. En la figura 2² [pág.130] pueden verse los espectros de infrarrojo obtenidos de yema de huevo envejecida por un período de unos diez años (a). Se ha podido separar y se muestra el espectro de la parte proteica (b), y de la parte de lípidos (c). En la gráfica (c) se determina la presencia de ácidos grasos libres (indicado con una flecha), que se han generado en el proceso de envejecimiento. En este caso, esta separación ha sido posible gracias a la utilización de la técnica microespectroscópica de infrarrojo, utilizando luz sincrotrón.

Algunos de los aceites secantes más utilizados son los de linaza o de nueces. Los lípidos de estos aceites son básicamente triglicéridos que contienen, mayoritariamente, dos ácidos grasos poliinsaturados con 18 átomos de carbono, los ácidos linoleico y linoléico, y uno de monoinsaturado que es el ácido oleico. Además de éstos, contienen alrededor de un 8% de ácidos grasos saturados, tales como el palmítico con una cadena de 16 carbonos y el esteárico con una cadena de 18. El proceso de secado y envejecimiento comporta una polimerización oxidativa que deja ácidos grasos saturados libres.

La yema de huevo contiene dos terceras partes de lípidos y una tercera parte de proteínas, y consecuentemente el proceso de envejecimiento de este material es diferente al del aceite. Los lípidos que contiene están formados por una tercera parte de fosfolípidos y las otras dos por triglicéridos. Dos terceras partes de los ácidos que forman estos triglicéridos son insaturados y una tercera parte son ácidos saturados como el esteárico y el palmítico. En el proceso de secado y envejecimiento de la yema de huevo se producen, por tanto, ácidos grasos libres o similares a los del aceite secante.

La presencia de carboxilatos de metal es especialmente bien conocida en la pintura al óleo, donde en algunos casos se pueden encontrar produciendo eflorescencias o protuberancias.² En presencia de determinados metales, esta formación está especialmente favorecida por otra proporción de aceite secante. No obstante, en estudios recientes también se ha podido detectar su presencia en pintura realizada con la técnica del temple al huevo.³

El siglo XV es un período muy interesante en el estudio de estas sustancias, ya que es un momento de cambio en el que coexisten las diferentes técnicas, temple de huevo y óleo. Incluso, se encuentran pintores que, en un mismo retablo, utilizan una técnica mixta.

Un pigmento que ha sido ampliamente utilizado a lo largo de la historia, y que lo encontramos tanto en la técnica del temple al

huevo como de aceite secante, es el blanco de plomo. El blanco de plomo es carbonato básico de plomo ($2\text{PbCO}_3\cdot\text{Pb}(\text{OH})_2$) y carbonato de plomo (PbCO_3), correspondiente a las estructuras cristalinas hidrocerusita y cerusita. El contacto de estos compuestos de plomo con los ácidos grasos libres provenientes del envejecimiento de los lípidos comporta la formación de carboxilatos de plomo, estearatos y palmitatos. En el laboratorio se han preparado mezclas de blanco de plomo con diversos aglutinantes que, una vez envejecidos y analizados, nos permiten detectar la presencia de carboxilatos de plomo que se consiguen aislar por medio de la microespectroscopia de infrarrojo utilizando luz sincrotrón. En la figura 3³ [pág.131] se muestra el espectro de un carboxilato de plomo separado de una mezcla de blanco de plomo y yema, envejecida por un período de más de diez años, donde se pueden observar las bandas características de esta sustancia.

Los carboxilatos de plomo tienen un índice de refracción inferior al del pigmento, de manera que su presencia modifica las propiedades de la capa cromática, proporcionando mayor transparencia. Este fenómeno es inevitable e irreversible, y forma parte del conjunto de causas que hacen que una obra de arte tenga un aspecto envejecido a medida que pasa el tiempo.

En algunos casos, sin embargo, la formación de estas sustancias comporta un crecimiento de cristales que ejercen una presión en el interior de la capa de pintura que puede llegar a provocar protuberancias o, hasta incluso, aflorar en superficie. Podemos ver un ejemplo de estas eflorescencias en un cuadro pintado al óleo sobre madera, "Oración en el huerto", de Anton Raphael Mengs (1774-1776), conservado en el *Museu de Lleida Diocesà i Comarcal*. En el proceso de restauración de este cuadro en el año 2006, se observaron unas manchas blancas distribuidas por toda la superficie.^{4a} [pág.132]. Muchas de estas manchas presentaban una forma circular y tenían un cierto relieve.^{4b} [pág.132]. El afloramiento en la superficie se había producido aprovechando pequeñas fisuras o grietas e, incluso, migrando a través de la propia capa de barniz. El análisis de este material mediante microespectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR), indicó que se trataba de carboxilatos de plomo. Y finalmente, puede verse una imagen obtenida por microscopio electrónico de rastreo (SEM) de estas eflorescencias.^{4c} [pág.132]

En pintura de temple al huevo, como el retablo del Condesable de Jaume Huguet del siglo XV, expuesto en la capilla de santa Ágata del Palacio Real de Barcelona, también puede verse la presencia de estos compuestos de reacción. En la imagen 5⁵ [pág.132], correspondiente a la sección transversal de una muestra extraída de un color carmín, se puede observar cómo el crecimiento de los carboxilatos de capas más internas que contienen el blanco de plomo con yema de huevo como aglutinante, asciende por fisuras de la capa de policromía más superficial de pigmento laca carmín, arrastrando también aglutinante. La figura corresponde a una imagen obtenida con SEM.

Es evidente que la detección y la distribución de los compuestos de reacción en las capas pictóricas nos permite conocer mejor los procesos de envejecimiento de las pinturas. Este conocimiento ha de contribuir a una mejor conservación y aportar información para diseñar una buena estrategia de restauración en caso que sea necesario.

EQUIPAMIENTO

Microscopía electrónica de rastreo (SEM-EDS).

-JEOL JSM-840, microanalizador EDS Link AN 1000EDS/

¹ Este artículo ha sido traducido del catalán al castellano por Blanca Muñoz Ortilés, alumna de primer curso de la ESCRBB.

² Ver: C. L. HIGGITT; M. SPRING, D. R. SAUNDER, "Pigment-medium Interactions in Oil Paint Films Containing Red Lead or Lead-tin Yellow", *National Gallery Technical Bulletin*, (Londres), 24 (2003), p. 75-93.

³ Ver: N. SALVADÓ, S. BUTÍ, J. NICHOLSON, H. EMERICH, A. LABRADOR, T. PRADELL, "Identification of Reaction Compounds in Micrometric Layers from Gothic Paintings Using Combined SR-XRD and SR-FTIR", *Talanta*, 79, 2 (2009), p. 419-428; N. SALVADÓ, S. BUTÍ, F. RUIZ-QUESADA, H. EMERICH y T. PRADELL; "Mare de Déu dels Consellers, de Lluís de Dalmau. Una nova tècnica per una obra singular", *Butlletí del Museu Nacional d'Art de Catalunya*, (Barcelona), 9 (2008), p. 43-61.

PCXA LINK. 25 keV, 1nA. Detector de electrones secundarios y de retrodispersados.

Microespectroscopia de infrarrojo con luz sincrotrón (SR-FTIR).
Nexus FTIR Nicolet Continuum MCT detector.
-Línea 11.1 SRS de Daresbury, Reino Unido.

AGRADECIMIENTOS

Al *Museu de Lleida Diocesà i Comarcal* y a la *Generalitat de Catalunya, Departament de Cultura i Mitjans de Comunicació, Centre de Restauració de Béns Mobles de Catalunya*, por la colaboración y por permitir la toma de muestras.

Para sus investigaciones, los autores reciben la ayuda del Ministerio de Ciencia e Innovación, proyecto HUN2006-62642.

FOTOGRAFÍAS

1 Esquema de la reacción entre los ácidos grasos saturados y los iones metálicos para formar carboxilatos (Imagen: Archivo Grupo de Análisis de Materiales de Patrimonio Cultural-AMPC).

2 Espectros SR-microFTIR, a) yema de huevo envejecida, b) parte proteica aislada de la yema de huevo y c) parte lipídica

aislada de la yema de huevo. Se indica con una flecha la banda de absorción correspondiente a los ácidos grasos libres (Imagen: Archivo AMPC).

3 Espectro SR-microFTIR de carboxilato de plomo aislado de una mezcla de yema de huevo y blanco de plomo envejecida por un período de diez años. Se muestran las bandas de absorción características de esta sustancia (Imagen: Archivo AMPC).

4 "Oración en el huerto" de Anton Raphael Mengs (1774-1776), pintura al óleo sobre madera, a) manchas blancas distribuidas por la superficie del cuadro, b) detalle de algunas de las manchas, c) imagen obtenida con SEM, en la que se observan los cristales que han aflorado a la superficie (Imágenes: Archivo AMPC).

5 Imagen obtenida con SEM de los crecimientos de los carboxilatos de plomo hacia el exterior. La capa superficial es de pigmento laca carmín y corresponde a la muestra tomada del retablo del Condestable. Pintura realizada el siglo XV por Jaume Huguet con la técnica del temple al huevo (Imagen: Archivo AMPC).