

LA AZURITA IDENTIFICADA EN PINTURAS MURALES AL FRESCO DE GOYA

M^a Dolores Gayo García

Laboratorio de Química. Departamento de Restauración del Museo Nacional del Prado dolores.gayo@prado.mcu.es

Introducción

En el año 2002 se llevó a cabo en el laboratorio de materiales del Instituto del Patrimonio Histórico Español el estudio de la pintura de la Cúpula Regina Martirum de la Basílica del Pilar, obra de Francisco de Goya. El trabajo se orientó hacia el conocimiento de los materiales originales y la caracterización de la técnica de ejecución, con el fin de proporcionar datos previos a la restauración y también obtener información para la documentación histórica.

De todas las micromuestras tomadas se realizó un estudio de la superposición de capas así como también se caracterizaron morteros, pigmentos y otros materiales que pudieran contribuir al conocimiento de la técnica pictórica. Entre todos los datos obtenidos llamó la atención la presencia de dos pigmentos azules diferentes, utilizados de forma independiente y también mezclados. Uno de ellos es el azul esmalte, pigmento compatible y de uso habitual en las pinturas al fresco y, el otro, es azurita un mineral de cobre cuyo empleo parece estar más restringido a las ejecuciones pictóricas que emplean aglutinantes orgánicos.

Los objetivos de la presente comunicación se centran en: demostrar mediante distintas técnicas de análisis la presencia de azurita en una pintura realizada al fresco, comprobar las condiciones en que el pigmento se emplea, así como contrastar los resultados analíticos con la información recogida en tratados antiguos sobre materiales y técnicas pictóricas.

La pintura al fresco es la que se aplica sobre un enlucido húmedo de cal y arena y con los pigmentos coloreados diluidos en agua, usando como blanco la misma cal del mortero. El elemento clave en esta técnica pictórica es el hidróxido de calcio, capaz de crear con el agua una suspensión estable en forma de gel que puede dar lugar a una carbonatación gradual, en presencia del dióxido de carbono del aire. Para que este proceso tenga lugar de una manera eficaz es necesario mantener el hidróxido de calcio el mayor tiempo posible en forma de este gel por lo que es imprescindible la presencia de agua.

El empleo de la azurita al fresco es controvertido y existen escasas referencias de la identificación de este pigmento, tanto en países con gran tradición de pintura al fresco, como en España donde esta técnica ha sido menos utilizada. De ahí que el trabajo adquiriera especial interés

al desarrollar la investigación sobre este pigmento en una pintura de Francisco de Goya.

Metodología

Las secciones transversales de las micromuestras incluidas en resina de metacrilato se observaron con un microscopio óptico de luz polarizada Olympus BX 51.

En las inclusiones se analizaron los pigmentos utilizando un microscopio electrónico de barrido Jeol JSM 5800 con un sistema de microanálisis por dispersión de energías de rayos X con detector de Si-Li, Oxford Isis Pentafet (SEM – EDX).

Se estudiaron los pigmentos y cargas de pequeñas partículas de capas de pintura r mediante microespectroscopía infrarroja por transformada de Fourier con un equipo Perkin Elmer 2000 y un microscopio acoplado con detector MCT (FTIR) y sobre ventanas de KBr.

El estudio de las fases cristalinas de algunos fragmentos de capas pictóricas se realizó por difracción de rayos X empleando un difractómetro Siemens D-5000 dotado con un monocromador de grafito (XRD). Se ha utilizado radiación K – alfa Cu, 40 kv en el tubo y 30 mA en el filamento. El difractograma se ha realizado en el intervalo 2-60°, con una velocidad de 0,02°/ 1 seg. Portamuestras de monocristal de silicio.

Resultados

La observación al microscopio óptico de distintas micromuestras incluidas ha permitido comprobar la presencia en las capas de pintura de partículas de un pigmento azul que tienen tamaños muy irregulares, comprendidos entre 5 y 40 μm . Los bordes de los granos aparecen fracturados y con formas angulares debido a las roturas y aplastamientos que se producen durante la molienda. La dimensión de estos fragmentos del pigmento influye de forma clara en el color de los mismos y así los más grandes son de un tono azul intenso, mientras que los pequeños son más pálidos (Figura 1).

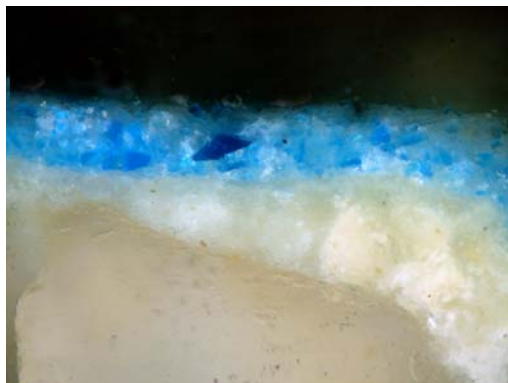


Fig. 1 Imagen obtenida al microscopio óptico de la sección transversal de una micromuestra (objetivo MPlan 20 X / 0,40). Se observa una capa pictórica con granos azules aplicada directamente sobre el mortero blanco

A continuación se

caracterizaron por SEM – EDX los elementos presentes en las capas de pintura que contenían el pigmento azul descrito anteriormente. Se pudo comprobar que se trata de un pigmento de cobre y que en la matriz de las capas pictóricas siempre hay carbonato cálcico y, además, algún compuesto a base de silicio. Estos compuestos de silicio podrían corresponder a sílice o a distintos silicatos como las tierras y el azul esmalte (Figuras 2 y 3).

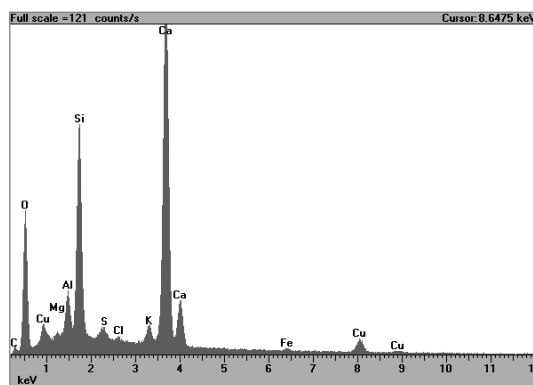


Fig. 2 Espectro EDX obtenido en el análisis realizado en la matriz de una capa de pintura azul. Se detecta calcio correspondiente al carbonato cálcico, cobre del pigmento azul y también una elevada proporción de silicio que podría relacionarse con sílice y silicatos

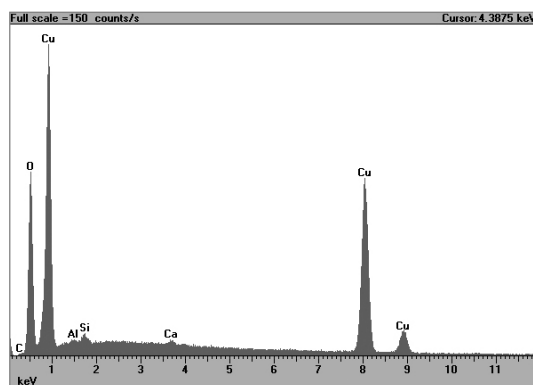


Fig. 3 Espectro EDX obtenido en el análisis realizado de forma puntual en un grano de pigmento azul. Se detecta de forma predominante el cobre característico del pigmento

Después que se había comprobado que, efectivamente, estábamos en presencia de un pigmento de cobre, era necesario caracterizar de forma precisa este compuesto, ya que entre los pigmentos azules de cobre, encontramos azurita que es un carbonato básico de cobre $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$, hidróxido de cobre y calcio hidratado $\text{CaCu}(\text{OH})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y silicatos como el azul esmalte $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$.

Para realizar esta identificación con una cantidad mínima de muestra, se utilizó una técnica de análisis como la microespectroscopía FTIR. El espectro obtenido mostraba las bandas correspondientes a las

vibraciones fundamentales del grupo carbonato en 1499.72, 1420.17, 1090.47, 839.01, 817.93 cm^{-1} y las flexiones fuera del plano del grupo O-H en 3429.63 y 955.64 cm^{-1} del carbonato básico de cobre, también aparecían las señales características del carbonato cálcico y de la sílice (Figura 4).

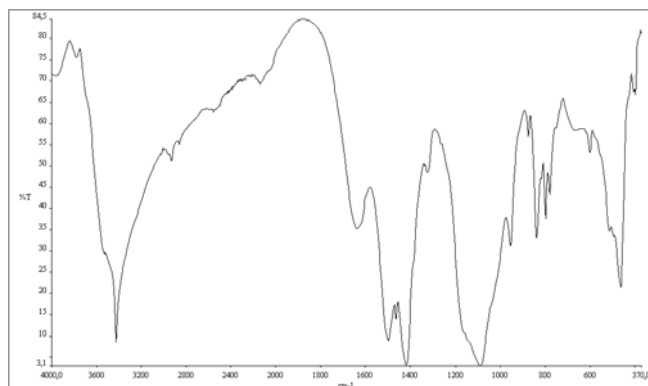


Fig. 4 Espectro FTIR de una partícula de pintura azul

Para completar la investigación, y una vez confirmado el empleo de un carbonato básico de cobre en la pintura, era necesario comprobar si se trataba de azurita y también demostrar bajo qué condiciones este pigmento, sensible a la cal, se habría preparado para poder ser utilizado al fresco. Con este fin, se realizaron análisis mediante XRD para identificar con precisión las fases cristalinas de todos los componentes de estas capas de pintura de color azul.

En las micromuestras disponibles para realizar estos análisis se ha podido confirmar que, en primer lugar, la azurita es el pigmento azul presente en las capas pictóricas y en segundo lugar, que la azurita se encuentra acompañado por calcita y también por cuarzo. Se han detectado también pequeñas cantidades de yeso cuyo origen son las sales que, de forma generalizada, aparecen en la cúpula (Figura 5).

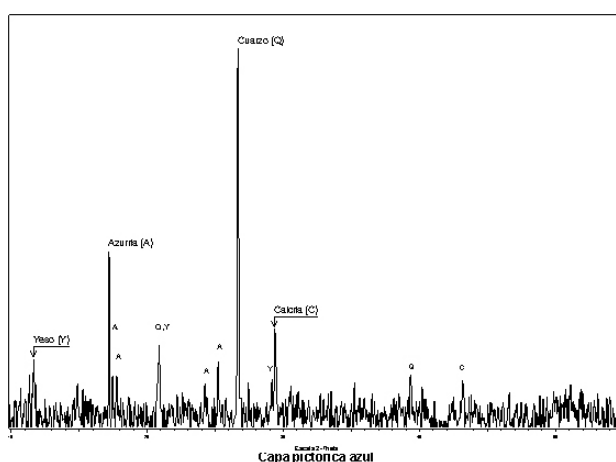


Fig. 5 Difractograma de una capa de pintura azul. Se observan señales correspondientes a azurita, cuarzo y calcita

Finalmente, se efectuaron análisis para la identificación de posibles materiales orgánicos que pudieran haberse empleado como aglutinante de la azurita, descartándose la presencia de aceites secantes, proteínas, polisacáridos, resinas terpénicas o ceras.

Generalmente los aglutinantes más recomendados para utilizar la azurita en pintura mural son la cola de origen animal y el huevo. También existen algunas referencias de pinturas murales al exterior que contienen azurita y que han resistido gracias a la incorporación de un material proteico, posiblemente caseína a la cal (Mora et al., 1984). En cuanto al empleo de aceite secante, hay que indicar que no sería el medio más adecuado para la azurita porque ambos tienen un índice de refracción muy próximo, de manera que el pigmento perdería su intensidad en este tipo de aglutinante. Algunos análisis han determinado aceite y proteína en las capas con azurita, es posible que se conociera la degradación que podrían sufrir los pigmentos de cobre en presencia del aceite y que éstos fueran primero aislados, mezclándolos con cola u otro material proteico, antes de unirlos al aceite (Howard, 2003).

Los tratados antiguos recogen las objeciones para emplear la azurita en la pintura al fresco. Así Cennino Cennini hace referencia al azul de Alemania (denominación de la azurita en la edad media) como un pigmento adecuado para mezclar con aglutinantes proteicos, destacando que en el muro se utilice exclusivamente a seco.

Por otra parte, desde el siglo XVIII Palomino plantea la posibilidad de trabajar en la pintura al fresco con un carbonato básico de cobre de color verde bajo determinadas condiciones y en el capítulo que dedica a esta técnica pictórica hace las siguientes observaciones: « *La tierra verde, que por otro nombre llaman verde de Verona, es un color soberano, y si no aflojara tan desatinadamente al secarse, no había dinero, con que pagarla. Pero si coge el estuque fresco, se mantiene mejor. Y siempre es bueno gastarla, para paños verdes, mezclada con el verde montaña, y alguna puntita de ocre; porque con lo que éste se rebaja, y la tierra verde afloja, quedan bien. Y el verde montaña por sí solo, no se puede gastar al fresco (por eso no le he puesto entre los colores de este manejo) porque, o no agarra, o si agarra, se resquema; bien que esto se suple, gastándolo con leche; pero mezclándolo con la tierra verde, aguanta, y es muy hermoso...».*

En la actualidad, han sido más estudiadas las reacciones que pueden producir la degradación de este tipo de pigmentos. Así Matteini en 2001 describe que los carbonatos de cobre, como la azurita y también la malaquita, se alteran con la alcalinidad del hidróxido de calcio, induciéndose un cambio de color debido a la formación de óxido de cobre negro. Son pigmentos que presentarían por tanto una incompatibilidad con la técnica pictórica al fresco. En el caso de la malaquita el cambio se produciría inmediatamente, mientras que la

azurita parece que es algo más resistente, sobre todo si se aplica sobre un enlucido ligeramente húmedo.

Son pocas las referencias de la azurita al fresco, aunque Gettens y West Fitzhugh (1986) citan una comunicación de Selim Augusti quien encontró azurita en pinturas italianas al fresco, específicamente de Cimabue, Giotto, Simone Martín, Luca Signorelli y Pietro Lorenzetti.

Conclusiones

La toma de micromuestras y su análisis mediante distintas técnicas instrumentales que aportan informaciones que son complementarias, han permitido obtener las siguientes conclusiones:

- 1· Se ha identificado azurita en la pintura al fresco realizada por Goya en la Cúpula de la Regina Martirum de la Basílica del Pilar.
- 2· En la matriz de calcita, la azurita está siempre acompañada por compuestos que contienen silicio, como son el cuarzo, pigmentos de tierras o azul esmalte.
- 3· El buen estado de la azurita en las capas de pintura realizadas al fresco indican que estos compuestos de silicio pueden evitar la degradación del pigmento azul en presencia de cal.
- 4· Existe una concordancia entre los resultados de este trabajo y lo que Palomino había relatado en su tratado de pintura, al sugerir que el verde montaña debía ser mezclado con tierra verde para poderlo usar en la pintura al fresco.

Agradecimientos

A Montse Alguero, Ángela Arteaga, Marisa Gómez, Carmen Muro y José Vicente Navarro por su colaboración en los análisis realizados. También a Leandro de la Vega por su apoyo como coordinador del proyecto de restauración.

Bibliografía

CENNINI, C., *El libro del arte*, Madrid, 1988, p. 97-105

EASTAUGH, N., WALSH, V., CHAPLIN, T. AND SIDDALL, R., *Pigment compendium, a dictionary of historical pigments*, London, 2004, p. 33-34.

EASTAUGH, N., WALSH, V., CHAPLIN, T. AND SIDDALL, R., *Pigment compendium, optical microscopy of historical pigments*, London, 2004, p. 50-51.

GETTENS, R. and STOUT, G., *Painting materials, a short encyclopaedia*, third edition, New York, 1986, p. 95-96.

GETTENS, R. and WEST FITZHUGH, E., «Azurite and blue verditer», *Artists' pigments, a handbook of their characteristics*, Washington, 1986, p. 23-35.

HARLEY, R. D., *Artists' pigments c. 1600-1835*, third edition, London, 2001, p. 46-53.

HOWARD, H., *Pigments on english medieval wall paintings*, London, 2003, p. 40-50.

KREKEL, C., and POLBORN, K., «Lime Blue – A medieval pigment for wall paintings?», *Studies in Conservation*, 2003, 48, 3, p. 171-182.

MATTEINI, M., «L'affresco e altre tecniche di pittura murale», *La matière picturale: fresque et peinture murale*, Bari, 2001, p. 47-55.

MORA, P., MORA, L. and PHILIPPOT, P., *Conservation of wall painting*, London, 1984.

PALOMINO, A., *El museo pictórico y escala óptica*, 3, 2ª edición, Madrid, 1988, p. 267-284 (2).

Autora

M^a Dolores Gayo García es licenciada en Ciencias Químicas por la Universidad Complutense de Madrid. Ha trabajado en el Museo Nacional de Ciencia y Tecnología y en el Instituto del Patrimonio Histórico Español. En enero de 2004 se incorporó al Museo Nacional del Prado a cargo del Laboratorio de Química.