

LA INTERDISCIPLINARIEDAD EN LA CONSERVACIÓN DE LOS BIENES CULTURALES: ANÁLISIS DE MUESTRAS DE PIGMENTOS AFECTADOS DE CAMBIOS DEGENERATIVOS

María Arjonilla Álvarez*, * Departamento de Pintura, Facultad de Bellas Artes,
Universidad de Sevilla, maar@us.es

Guadalupe Durán Domínguez**, **Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla,
guadurdom@us.es

Antonio Ruiz-Conde**, Centro Mixto Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC)

Pedro J. Sánchez-Soto** Universidad de Sevilla, c/Américo Vespucio 49, Isla de la Cartuja,
41092-Sevilla, pjsanchez@icmse.csic.es

1. RESUMEN

El objetivo del presente trabajo es comprender los mecanismos de alteración que condicionan el comportamiento de algunos materiales por interacción entre los mismos y/o en relación con el entorno. Para el conocimiento de estas estructuras y la prolongación de su estabilidad a lo largo del tiempo, se hace necesaria la intervención de diferentes disciplinas con la finalidad de obtener un máximo conocimiento. En el caso propuesto, la colaboración de químicos, físicos y geólogos con los conservadores y restauradores, se hace indispensable para conseguir buenos resultados. En este diálogo se fundamenta lo que llamamos grupos interdisciplinares.

Fruto de esta colaboración y gracias a la labor de especialistas dedicados al estudio científico-tecnológico, mediante diversas técnicas instrumentales de análisis se caracteriza, identifica y, en definitiva, se conocen la naturaleza de los pigmentos, la composición de preparaciones y morteros, así como la degeneración provocada por reacciones químicas. De este modo, se puede predecir el comportamiento y, a la vez, establecer las causas de deterioro de ciertos materiales. A través de esta metodología de estudio con ensayos de laboratorio, se obtienen resultados que pueden establecerse como premisa y conclusión, para formular unas bases mínimas que condicionen la conservación preventiva de unos materiales, bajo unas circunstancias medioambientales semejantes. Se puede así asegurar la mayor longevidad de los bienes culturales.

Las reacciones químicas e interacción entre pigmentos de distinta naturaleza son heterogéneas y transcurren a través del transporte iónico en la propia superficie donde éstos se depositan sobre el soporte pictórico. Además de diversos factores de influencia, como pueden ser la presencia de agua y otros medios, productos de hidrólisis, condiciones de acidez y/o basicidad, temperatura, tiempo de exposición, condiciones de envejecimiento y, en general, agentes físicos y químicos, la caracterización del producto o productos de reacción y la extensión de la misma es difícil y requiere distintas técnicas de investigación y análisis. En este sentido, las técnicas de



caracterización de materiales son muy útiles y han experimentado en la última década un desarrollo considerable en su aplicación al estudio de las obras del Patrimonio Cultural y en conservación y restauración.

2. INTRODUCCIÓN

Debemos ser conscientes de las huellas que el paso del tiempo deja en las pinturas. Todas las obras están sujetas a un envejecimiento, que se hará más evidente según sus condiciones de vida. El aspecto «patinado» de las obras antiguas les confiere unas cualidades especiales, tan admiradas por los artistas, que incluso llegan a aplicarse a modo de pátinas artificiales, terminaciones con baños de color, veladuras que unifican el resultado final. Sin embargo el envejecimiento, la pátina natural solo puede proporcionarla el tiempo (la pérdida de poder cubriente de los pigmentos, el amarilleo de los aceites y barnices, el cuarteado de los estratos...) (GONZÁLEZ, J., 2003; GARCÍA, G., 1976).

En cambio, hemos de considerar ciertas patologías que desvirtúan el resultado plástico de la obra, y que nos impiden conocer el original que saldría de la mano del artista. Es el caso de la degeneración de pigmentos. Son cada vez más frecuentes los casos en los que el conservador-restaurador, o el historiador, acude a herramientas informáticas para conocer y difundir una imagen virtual de cómo se habría concebido la obra originalmente (FÚSTER, M.D., 2000; SPRING, M., 2001). Pero, ¿de qué color se trata?

Los colores pueden llegar a desvanecerse o simplemente tornar su coloración, haciendo imposible evaluar a simple vista el tono original. La caracterización de las muestras constituye una ayuda inestimable para la identificación y composición de cada uno de los elementos que constituye un estrato. Proporcionarán datos esenciales no sólo para definir el comportamiento y deterioro, sino también para las peritaciones científicas e incluso para llegar conformar la reconstrucción del entorno económico y social del artista.

3. PREMISAS CLAVES

La película pictórica está conformada esencialmente por una mezcla de pigmento y aglutinante. La naturaleza de éste determinará el procedimiento pictórico (magro o graso): la goma arábiga para la acuarela, la caseína o el huevo para el temple, los aceites para el óleo...

Los pigmentos y colorantes son sustancias pulverizadas que tiene la propiedad de comunicar su coloración a otras sustancias. La distinción que más nos interesa en este caso es la referida a una propiedad esencial: los colorantes se disuelven en su medio, formando solutos imperceptibles al microscopio y los pigmentos sólo se dispersan, guardando su corporeidad. Son materias que tiene la propiedad de permanecer insolubles en el medio que se utiliza. Esta corporeidad es la que aprovechamos en la lectura de los cortes estratigráficos. (JIMÉNEZ, E., 2005)

3.1. MECANISMOS DE ALTERACIÓN.

Las causas de deterioro más comunes vienen dadas por la alteración de la composición de los pigmentos desencadenada por factores muy diversos. Como se sabe, en pocas ocasiones podemos referirnos a una sola causa, sino a la confluencia de varios agentes.

Los **factores medioambientales** o externos derivados del entorno inmediato en el que la obra subsiste: la contaminación medioambiental, la luz, el calor y la humedad. La conservación preventiva es en estos casos la única que podría poner en juego los medios adecuados para detener o impedir la degradación.

Los agentes **contaminantes atmosféricos** del entorno son causa degenerativa, sobre todo, en los procedimientos magros y especialmente en las pinturas parietales conservadas en exteriores, ante presencia de gases sulfurosos y anhídrido carbónico.

La **radiación ultravioleta**, un factor de alteración común que proviene de la luz del sol o la iluminación eléctrica; ocasiona cambios cromáticos de distinta consideración según los casos (desvanecimiento, oscurecimiento, blanqueamiento) ya que produce energía suficiente para romper ciertos enlaces químicos que desencadenan una transformación en la composición molecular y modifican la capacidad de absorción de la luz. Entre los pigmentos que mejor soportan esta radiación citaremos los pigmentos de naturaleza inorgánica, especialmente las tierras. En el otro extremo ubicaremos las lacas y colorantes de naturaleza orgánica.

La estabilidad frente al **calor** se establece por el grado de permanencia de un color frente a las altas temperaturas, como las derivadas de un incendio. La exposición al calor degrada los colorantes orgánicos y las lacas, que se calcinan. Algunos pigmentos pueden llegar a fundirse, y en otros casos se observan variaciones cromáticas, como los pigmentos tierra derivados del hierro: el ocre amarillo (limonita –hidróxido de hierro- se transforma en la tierra roja –óxido de hierro- al perder la molécula de agua).

El agua sirve de acelerador del proceso al unir dos reactivos potencialmente variables. La humedad ambiental (o la del muro en el caso de pinturas parietales), afecta a algunos pigmentos, provocando la reacción en su compuesto químico. Reseñamos el caso del pigmento azul obtenido de la azurita (carbonato básico de cobre) que suele convertirse en malaquita (verde).

En cuanto a los **factores intrínsecos** cabe incluir la interacción del pigmento con su medio aglutinante y/o con otros pigmentos incompatibles puede también mermar su estabilidad. Para comprender este mecanismo es necesario partir de las formulaciones químicas de cada componente, analizando los nuevos productos obtenidos tras las consecuentes reacciones.

Cada pigmento tiene un comportamiento distinto, según la naturaleza del aglutinante empleado en el procedimiento; así, el agua en aglutinante magro puede actuar



como medio de deterioro al comportarse como acelerador: los pigmentos compuestos de plomo usados al temple magro estarán más expuestos a ennegrecimiento, que empleados en técnicas grasas como el óleo o la encáustica que proporcionan una película protectora a sus partículas.

Respecto a la interacción entre pigmentos incompatibles, que puede llegar a provocar degeneración cromática, son destacables los grupos compuestos por plomo y azufre, acusando degeneración en procedimientos magros, reaccionando entre sí para dar un color negro (sulfuro de plomo).

Ya los romanos fueron conscientes de la alteración sufrida por ciertos colores en su aplicación al muro. Autores como Plinio o Vitruvio aconsejan una paleta reducida para ser usada al fresco; la cal (hidróxido cálcico), que sirve de medio aglutinante a los pigmentos, por su elevada basicidad provoca reacciones con los ácidos dando lugar a compuestos salinos y por esto el acabado de ciertas zonas (comúnmente los azules) con técnicas mal llamadas «al seco», es decir, una vez el fresco ya ha carbonatado (ARJONILLA, M., 2000). El uso del azul de la azurita, ennegrece, los pigmentos de plomo pasan a pardo oscuro, el bermellón, ennegrece, el azul de Prusia pasa a rojo anaranjado.

4. MATERIALES Y MÉTODOS EXPERIMENTALES

Todos los casos reseñados se basan en estudios experimentales, de micromuestras estratigráficas con pigmentos deteriorados por diversas circunstancias y que manifiestan su degeneración aparente por variación en el cromatismo.

Las pinturas seleccionadas son dos murales realizados en épocas distintas. El primero de ellos una pintura al temple, *Cristo atado a una columna*, datada en el siglo XV y descubierta en fecha reciente en la Iglesia de Santa M^a de las Nieves (La Rinconada, Sevilla): se tomaron muestras de un rojo bermellón con costras negruzcas y otra de azul montaña con variaciones verdosas. En este caso, la pintura estaba cubierta por un encalado en superficie y cubierto por un retablo, lejos por tanto de cualquier fuente lumínica. Se desconoce el tiempo que ha estado bajo estas condiciones y en qué estado se encontraba la pintura antes de ser cubierta (RUIZ-CONDE, A., 2006).

El segundo en el Santuario de Nuestra Señora de la Montaña (Cáceres), en el Camarín de la Virgen, se tomaron muestras de una filigrana pintada al fresco y datada en el siglo XVIII, de un color azul degradado en naranja. Por su ubicación y situación está sometida a grandes variaciones de humedad ambiental y temperatura, así como a una importante exposición lumínica tanto solar como eléctrica. Además, tiene riesgo importante de humedad por filtración durante las precipitaciones, dada la situación de deterioro observada en los pigmentos murales de la techumbre.

Tras la aplicación de la metodología habitual en la preparación de estratigrafías, el análisis se efectúa a través de distintas técnicas instrumentales de análisis de materia-

les: Microscopía óptica (MO), Microscopía electrónica de barrido (MEB), Espectroscopía de energías dispersivas de rayos X(EDS), Difracción de rayos X (DRX) y Espectroscopia infrarroja (IR) (KRIZNAR, A., 2007; WHITE, R., 2007).

5. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN

5.1. CASO 1: MUESTRA DE ROJO BERMELLÓN (CINABRIO)

El bermellón natural se formula como sulfuro de mercurio (HgS), pigmento derivado del mineral cinabrio. Cuando posee gran pureza y se ha procedido a un cuidadoso proceso de depurado, presenta un color rojo vivo intenso de excelente belleza.

En tiempos antiguos, al color se le denominaba como *minium*. Conocida su alterabilidad, los romanos, como nos relata Plinio, intentaban proteger las pinturas practicadas en exterior por medio de cera púnica. Esta alteración está asociada desde un punto de visto químico a la formación de metacinabrio de color negro por alteración física del cinabrio, reacción que está favorecida en presencia de humedad. También la presencia de azufre proveniente de la sulfatación de calcita puede dar lugar a costras negras en las superficies pintadas con cinabrio. Asimismo, se ha comprobado recientemente el efecto del cloro sobre el cinabrio que produce la formación de cloruros de mercurio y alteraciones cromáticas que dan lugar a un color gris. El cloro puede provenir de sales, como el cloruro de sodio del medio marino, pero también de ceras de recubrimientos protectores, además del efecto de la luz del sol (COTTE, M., 2006).

En la muestra localizada, dadas las condiciones antes indicadas y observando la muestra mediante MO y MEB se puede ver que posee costras negras, lo que sugiere que ha sufrido un proceso de reacción entre la calcita y el sulfuro de mercurio, produciendo óxido de mercurio y transformándose en negro. No existe constancia de una transformación en metacinabrio, por lo que se puede afirmar que la degeneración está causada por altas temperaturas hasta la calcinación, lo que nos indica la posibilidad de un incendio; debido al proceso de descomposición, el óxido de mercurio, se ha disminuido la capa de cinabrio para dejar en mínimo residuo después de la calcinación. Los ensayos de laboratorio nos muestran que a 300°C grados el sulfuro de mercurio comienza a descomponerse, obteniéndose un producto de color negro, que conforme la temperatura asciende, hasta los 1000° se descompone y oxida, reduciendo para reducir la muestra original a un residuo de color negruzco. **(Figuras 1 y 2).**

En el caso presente, no se han encontrado indicios de cloro por análisis químico (EDS) que apunten a este tipo de alteración.

El análisis por MEB de la muestra localizada nos revela restos de plomo, procedente de un hidroxicarbonato (albayalde) en la mezcla originaria. Ya que el procedimiento pictórico empleado no es el más apropiado para el uso de este pigmento, podemos señalar



que la causa de esta alteración es el agua que sirve de catalizador en la sulfuración del plomo. Por todo ello, podemos señalar ambos deterioros, la oxidación del mercurio y la sulfuración del plomo como los causantes del color ennegrecido resultante.

De acuerdo con un estudio reciente, también puede darse un proceso de actividad bacteriana sobre el cinabrio que provoque la alteración en el color de este pigmento, con lo que no podemos descartar dicha probabilidad. (COTTE, M., 2006)

5.2. CASO 2: MUESTRA DE AZUL DE PRUSIA (PIGMENTO ARTIFICIAL)

El color azul que muestra degradación cromática en la pintura mural del Santuario de Nuestra Señora de la Montaña (Cáceres), fue identificado como azul de Prusia. **(Figura 3).**

Se trata de uno de los pigmentos inorgánicos azules modernos obtenidos por síntesis a partir de ferrocianuro alcalino (de sodio o potasio) es el ferrocianuro férrico de fórmula $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$. Fue descubierto en 1704 en Berlín y de ahí los nombres de Azul de Berlín o Azul de Prusia, además de Azul Milori o de Bronce, con los que se conoce. En general, es de un color azul muy oscuro y de elevada intensidad tintórea y que adelgazado produce brillantes transparencias, presentando un índice de refracción de 1.56 y una absorción de aceite de 30-70 %. Según el tiempo de calentamiento, modo de precipitación, cantidad de ácido y productos oxidantes, puede presentar diversos tonos (ROY, A., 1993).

A simple vista se observaba un cambio de coloración que fue analizado para identificar las causas que provocan su degeneración. El azul de Prusia no es apto para cal por reacciones secundarias en medio básico. Así, en presencia de sustancias básicas y en medio acuoso que facilita el intercambio iónico es factible su descomposición, formando oxi-hidróxidos de hierro y, en consecuencia, se producirán alteraciones en el color azul oscuro y formación de zonas de alteración de color anaranjado o incluso rojo debido a la formación de dichos compuestos. Este puede ser el caso del empleo de carbonato básico de plomo, albayalde, produciéndose una reacción química de doble intercambio con formación de ferrocianuro de plomo y carbonato de hierro que se descompondría en estos oxi-hidróxidos **(Figuras 4 y 5).**

Además, la humedad del muro ocasiona este intercambio iónico. El plomo se encuentra en la mezcla de este pigmento, posiblemente para provocar su mezcla (azul más claro). Pero obviamente, esto va en detrimento de la coloración azul al inducir su alteración.

6. CONSIDERACIONES FINALES

La gama cromática empleada por los artistas en cada época ha venido condicionada por los avances y progresos en la química. Hasta el punto que se ha llegado a poner en relación la paleta impresionista con la riqueza proporcionada por los modernos

colores de síntesis. La mayoría de los colores permanentes están constituidos por compuestos metálicos. Desde tiempos prehistóricos, el hombre seleccionó en su entorno los materiales dotados de poder colorante, que obtenía de forma natural. Mediante sencillos procesos (extracción, lavado, molienda...) que aún hoy siguen vigentes, las tierras eran preparadas para su uso, eliminando las impurezas.

Los inicios de la metalurgia y los avances de los conocimientos técnicos trajeron consigo la obtención de colores de fabricación artificial. Las antiguas culturas mesopotámicas y egipcias perfeccionaron fórmulas para la obtención de algunos azules que en la actualidad podemos observar con toda su riqueza cromática. Pero en todas las épocas la selección material perseguía la obtención de productos depurados, en los que la permanencia y la estabilidad frente al paso del tiempo han constituido una búsqueda constante. Según Mayer, los nuevos colores incorporados en la época renacentista solían probarse, esperando posibles alteraciones a los siete meses (MAYER, R., 1988).

Cuando hacemos alusión a la permanencia de un pigmento, hemos de poner en relación el material seleccionado con la pervivencia de su color. Nos referimos a una propiedad estimada por el artista preocupado por la perdurabilidad de la obra que ejecuta. Es una facultad esencial de algunos materiales empleados en las Bellas Artes que permite conservar durante un tiempo prolongado su intensidad, vivacidad y riqueza de color.

De forma constante, la selección de los materiales de uso artístico ha ido enriqueciéndose y perfeccionándose con los avances científicos y tecnológicos, obteniéndose unos productos cada vez más depurados, con una mayor calidad y permanencia.

Al margen de la persistencia de los pigmentos naturales empleados ya desde la prehistoria (caso de los óxidos de hierro), la moderna industria se nutre cada día de nuevos materiales procedentes de la síntesis. Se trata de productos artificiales, con una composición bien definida (frente a la variedad de los nativos acompañados normalmente con mayor o menor grado de impurezas, dependiendo del yacimiento). Normalmente se obtienen por medio de precipitados de soluciones químicas, buscando en algunos casos, una «reproducción» de pigmentos naturales. La compleja formulación de estos productos persigue ante todo mayores ventajas y menos inconvenientes en cuanto a estabilidad y uso.

Por último, de acuerdo con los resultados expuestos en el presente trabajo, si importante es comprobar la durabilidad de los pigmentos respecto del aglutinante, con la finalidad de hacer perdurable la obra de arte, igual de importante resulta la conservación preventiva. Si se mantienen unidos los dos factores, el resultado se mantendrá inalterable. En la actualidad, el estudio del deterioro de los pigmentos debido al cambio de coloración, proceso complejo de análisis que requiere una aproximación metodológica de investigación, está demostrando que no todos los cambios son lo que creíamos y que de nuestro cuidado depende el legado para la posteridad.

IMÁGENES (Fig. 3 y 4 en Pag. XX)

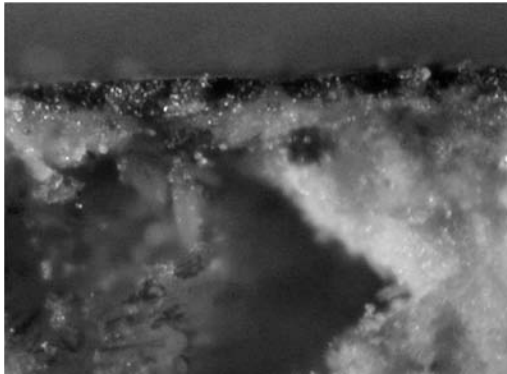


Fig.1: Microfotografía de la muestra MN3 (x60), de la capa pictórica mural con cinabrio alterado

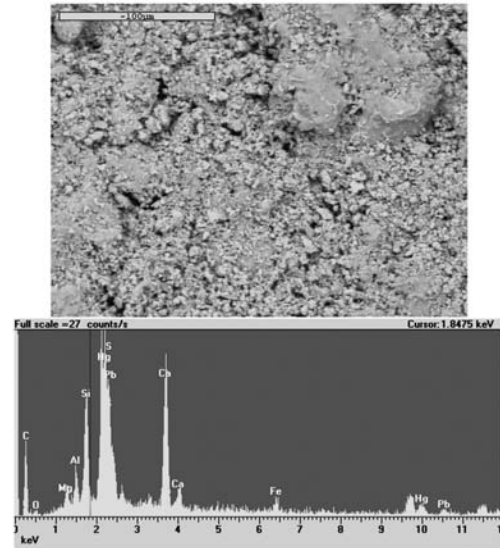


Fig.2: Microfotografía MEB de muestra MN5 de cinabrio alterado y espectro EDS

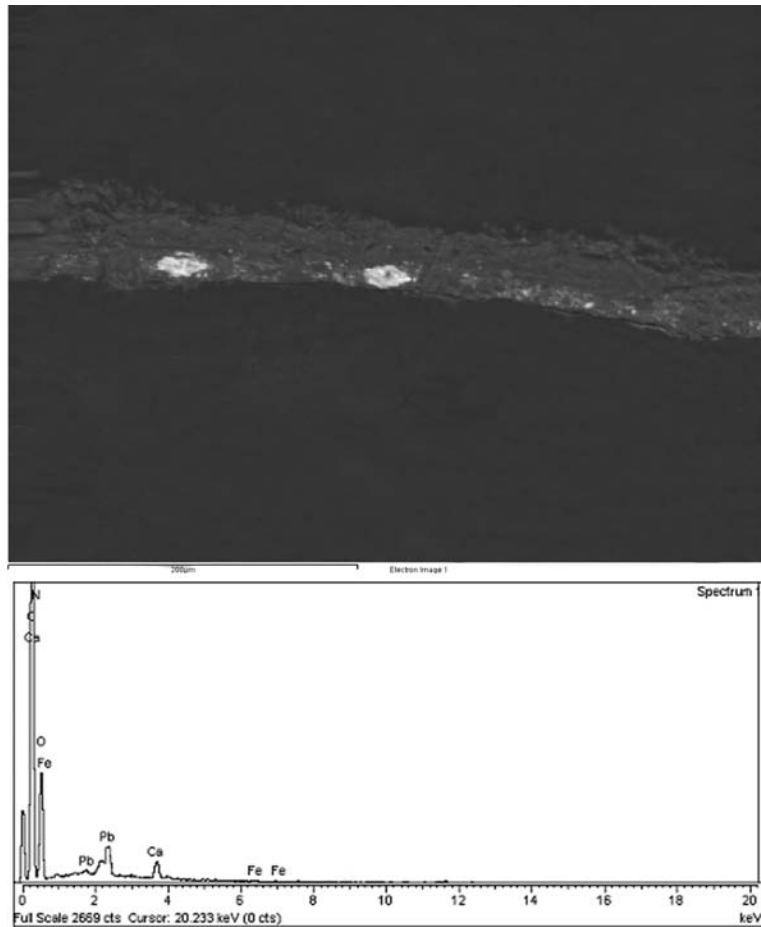


Fig.5: Azul

BIBLIOGRAFÍA

- ARJONILLA, M., «Introducción al estudio de los pigmentos de naturaleza mineral empleados durante la época romana», En *Monografías de arte*, Departamento de Pintura, Universidad de Sevilla, Sevilla, 2000.
- BENTLEY, J.; TURNER, G.P.A., *Química y tecnología de pinturas y revestimientos*, Ediciones A. Madrid Vicente, Madrid, 1998.
- COTTE, M. *et al.*, «Blackening of Pompeian Cinnabar Paintings: X-ray Microspectroscopy Analysis», *Analytical Chemistry*, 11/2006, Vol. 78, No. 21, p. 7484-7492.
- FÚSTER, M. D., «Estudio y tratamiento de una tabla del período veneciano de El Greco. Nuevos datos sobre su técnica: el color azul», En *Goya*, Madrid, 7-9/2000, p. 196-206.
- GARCÍA, G., *et al.*, *Estudio físico-químico y mineralógico de una serie de pinturas y revestimientos murales de Itálica (Sevilla)*, Archivo Español de Arqueología, 49, Madrid, 1976, p. 141-152.
- GONZÁLEZ, J., «Definición, propiedades y funciones de los distintos estratos que conforman la obra pictórica», *Aplicación de técnicas instrumentales al estudio de materiales cerámicos y vítreos del Patrimonio Cultural*, (Sánchez-Soto P.J. y Ruiz-Conde A., eds.), Sevilla, 2003, p. 64-69.
- JIMÉNEZ, E. *et al.*, «Preparación de secciones estratigráficas: Aspectos prácticos del análisis de estratos en obras del patrimonio Cultural (pigmentos y soportes)», en *Boletín Sociedad Española Ceram. V.*, Madrid, 2005, No. 44, p. 382-386.
- KRIZNAR, A., «Caracterización arqueométrica de pigmentos y soportes procedentes de pinturas murales góticas (S. XIII-XV)», en *Boletín Sociedad Española Ceram. V.*, 2007, No. 46, p. 76-85.
- MAYER, R., *Materiales y técnicas del arte*, Edit. Hermann Blume, Madrid, 1988.
- ROY, A. (ed.), *Artist's Pigments. A Handbook of Their History and Characteristics*, University Press/National Gallery of Art, New York/Oxford, 1993.
- RUIZ-CONDE, A. *et al.*, «Weathering and conservation of mural paintings in the church *Nuestra Señora de las Nieves* (La Rinconada, Sevilla, Spain)», *Heritage, Weathering and Conservation* (R. Fort et al., eds.), Taylor & Francis Group, London, 2006, p. 239-244.
- SPRING, M. *et al.*, «Colour change in *The Conversion of the Magdalen* attributed to Pedro Campaña», En *National Gallery Technical Bulletin*, vol 22, 2001, p. 54 a 63.



WHITE, R. *et al.*, «TG-MS characterization of the reaction products of cadmium yellow and malachite artist's pigments». *Journal of thermal Analysis and Calorimetry*, Budapest, 2007, Vol. 88,p. 181-184.

CURRÍCULUM VITAE

Dra. María Arjonilla Álvarez

Licenciada en Bellas Artes por la Universidad de Sevilla. Especialidad de Pintura (1985) y Conservación y Restauración (1993).

Profesora Colaboradora del Departamento de Pintura de la Facultad de Bellas Artes de Sevilla. Compagino tareas de investigación y difusión en equipo multidisciplinar con la docencia en la asignatura de "Técnicas de conservación y restauración".

Guadalupe Durán Domínguez

Es licenciada en Bellas Artes por la US y actualmente realiza su tesis doctoral.

Antonio Ruiz-Conde

Doctor en Geología por la US, es Titulado Técnico de I+D+I en el Instituto de Ciencias de Materiales de Sevilla (CSIC-US).

Pedro José Sánchez-Soto

Doctor en Ciencias Químicas por la US, es Investigador Científico del CSIC en el Instituto de Ciencias de Materiales de Sevilla (CSIC-US).