

TEXTOS DOCENTS 87

IDENTIFICACIÓN QUÍMICA DE PIGMENTOS ARTÍSTICOS

ANTONI PALET CASAS

ÍNDICE

1. Introducción	7
2.1. Materiales pictóricos: pigmentos, cargas y aglutinantes	11
2.1.1. Pigmentos	11
2.1.2. Cargas	12
2.1.3. Aglutinantes	12
2.2. Procedimientos pictóricos y técnicas pictóricas	13
2.3. Descripción de los pigmentos a tratar	13
3.1. Métodos de estudios previos a la toma de muestra	15
3.2. Necesidad de una toma de muestra	15
3.3. El problema del análisis de una micromuestra	16
3.4.1. Métodos de preparación de muestras	16
3.4.2. Preparación de la lámina delgada	18
4.1. Técnicas microscópicas	21
4.2. Caracteres microscópico-morfológicos de pigmentos y cargas	21
5.1. Análisis químico a la gota y observación microscópica combinadamente	23
5.2. Condiciones de trabajo y metodología	23
6.1. Reacciones de identificación de pigmentos y descripción de los reactivos	25
6.1.1. Pigmentos blancos	25
6.1.2. Descripción de los reactivos	25
6.1.3. Reacciones de identificación	25
6.2.1. Cargas	26
6.2.2. Descripción de los reactivos	27
6.2.3. Reacciones de identificación	27
6.3.1. Pigmentos rojos	27
6.3.2. Descripción de los reactivos	28
6.3.3. Reacciones de identificación	28
6.4.1. Otros pigmentos	30
6.4.2. Descripción de los reactivos	30
6.4.3. Reacciones de identificación	31
7. A modo de conclusión	33
8. Bibliografía	35

2.1. Materiales pictóricos: pigmentos, cargas y aglutinantes

Comoquiera que el análisis que presentamos es de pigmentos inorgánicos, será necesario aclarar algunas nociones básicas como la de pigmento, carga y aglutinante.

2.1.1. *Pigmento*

Se entiende por pigmento, en general, aquella sustancia orgánica o inorgánica reducida a polvo y que posee color o, en su defecto, que es blanca o negra. Según esta definición, la sal de cocina podría servir de pigmento, y de hecho hoy en día se ha empleado en objetos como los collages, pero hay que advertir que no cumple con una serie de condiciones que un pigmento requiere. En tal caso, no es de extrañar que al cabo de un tiempo la policromía del objeto empiece a desmoronarse. Un pigmento debe cumplir las siguientes condiciones.

1. Debe ser rigurosamente insoluble en el aglutinante y en el vehículo con el que se va a pintar. La insolubilidad en agua, por lo general, es suficiente para cumplir con la de otros medios. Este requisito no siempre ha sido satisfecho. Se ha pintado con sales solubles de cobre aglutinadas con un barniz. Evidentemente, las pinturas así realizadas no han llegado sanas a nuestros días.

2. Ha de poseer la suficiente inercia química como para no reaccionar con el aglutinante ni los demás pigmentos y tampoco con los agentes atmosféricos habituales. Hay algunos pigmentos que no cumplen esta condición, pero que, sin embargo, son insustituibles según el procedimiento pictórico que se use. Por ejemplo, el blanco de plomo o carbonato básico de plomo, tiene la propiedad de reaccionar muy lentamente con el aceite secante de las pinturas al óleo, para formar jabones de plomo. Esta reaccionabilidad es en este caso de un valor muy estimable, porque hace que la película pictórica no se agriete tanto con el tiempo, es decir, la flexibiliza. Aunque en tal caso hay una ligera pérdida del poder cubriente al bajar el índice de refracción de la sustancia que se forma.

3. Ha de poseer un buen poder cubriente y colorante. Esta es una condición que en pintura artística no siempre ha tenido el mismo valor y, de hecho, no es demasiado importante. Esta propiedad interesa más a la pintura industrial. Por lo que hace al poder colorante, luminosidad y pureza de un buen pigmento, los espectros visibles nos muestran aquellos pigmentos que deben ser elegidos en base a la estrechez de la banda o bandas y a su intensidad. Aquel pigmento que presenta bandas anchas no tendrá una pureza de color muy buena. Tampoco será muy luminoso si la banda es baja. Los pigmentos de por sí oscuros, no son luminosos, pero poseen la capacidad de comunicar color a pigmentos claros. Para ver esta capacidad, se mezcla el pigmento oscuro con un pigmento blanco convencional, por ejemplo, blanco de titanio, y se observa su espectro. En la fig. 1 podemos comparar estas cualidades entre los pigmentos azul de Prusia y azul de ftalocianina. El segundo es mejor que el primero.

El tamaño de partícula del pigmento determina, entre ciertos límites, el poder cubriente y colorante del mismo. Si ambos son bajos, no se podrá moler hasta polvo muy fino, de lo contrario aparecerá blanquecino. Esto es lo que ocurre con pigmentos como la azurita, malaquita, azul egipcio, lapislázuli, azul esmalte, etc. Por otra parte, si el tamaño de la partícula de pigmento no es lo suficientemente pequeño como para que el aglutinante la englobe bien, con el tiempo puede haber problemas de desagregación. Tal ocurre con el azul egipcio en los murales de las tumbas egipcias donde se encuentra este pigmento aglutinado con goma arábiga (caso de las pinturas murales de la Tumba de Nefertari).

Un conjunto especial de pigmentos viene dado por los pigmentos laca. Están hechos a partir de un colorante orgánico soluble, como la alizarina, y una carga inorgánica que sirve de mordiente, donde se fija el colorante. Ambos materiales así unidos forman un pigmento laca insoluble. Como la carga tiene bajo índice de refracción, estos pigmentos resultan intensamente coloreados debido al colorante orgánico, pero transparentes, por lo que servirán para producir veladuras en capas delgadas.

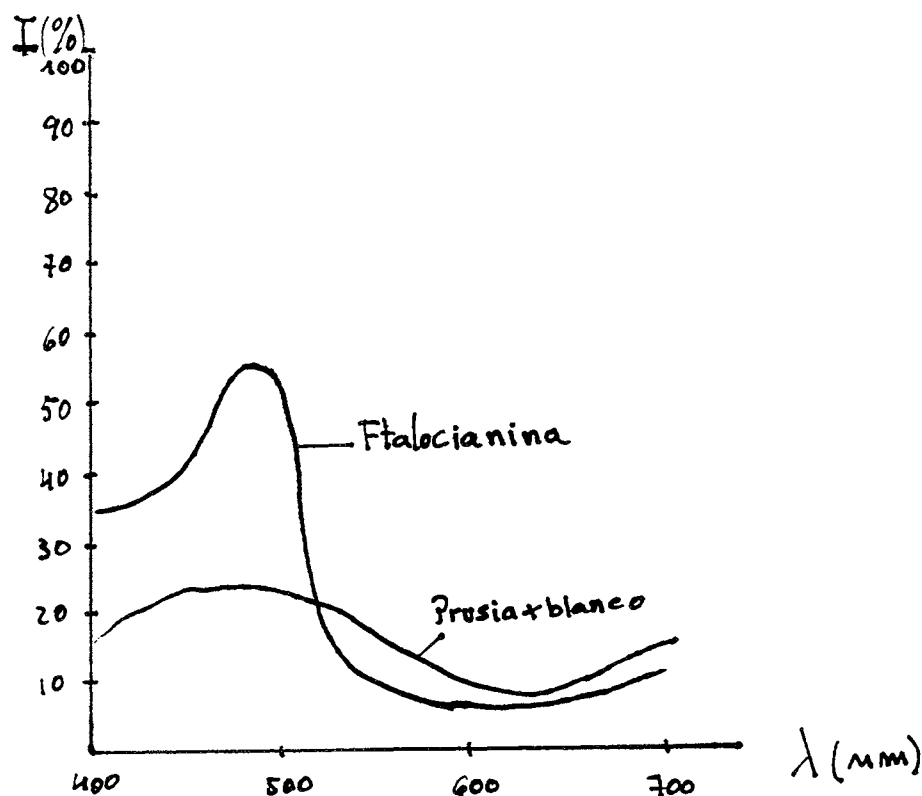


fig. 1

2.1.2. Cargas

Las cargas son materiales orgánicos o inorgánicos sin color, generalmente blancos, de bajo índice de refracción (similar al del aglutinante con el que se ligan). Sirven para mezclar con pigmentos, para dar menor cuerpo al pigmento y hacerlo más transparente, para abaratar el pigmento o para crear ciertos efectos especiales en la pintura, como son los aspectos nacarados que se consiguen, incorporando láminas de mica en el pigmento. Otras cargas como el hidrato de alúmina amorfo sirven también para hacer los pigmentos laca.

2.1.3. Aglutinantes

Los aglutinantes pictóricos sirven para fijar el pigmento en forma de película más o menos fina sobre el soporte. Mezclándolos con los pigmentos, actúan de aglomerante de las partículas de pigmento, a la vez que de adhesivo sobre el soporte, el cual puede ser de tela, madera o cualquier otro material apropiado. En términos pictóricos, se clasifican los aglutinantes en magros, grasos, semigrasos y mixtos.

Magros: proteínicos (cola de conejo o pescado, caseína), polisacáridos o gomas de árboles (arábiga, cerezo, tragacanto, etc.), clara de huevo (sirve para aplicarlo como barniz, por lo que se ha aplicado con fines fraudulentos, ya que tiende a agrietarse y proporcionar así un aspecto a la superficie de la obra de antigüedad), cal (pintura a la cal o al fresco).

Grasos: aceites (los más usados son el de lino, nueces y adormideras), ceras (de abejas, parafina, estearina-la estearina no es una cera propiamente dicha, pues es el ácido esteárico-, carnauba, montana, etc.).

Semigrasos: yema de huevo (contiene proteínas y aceites en forma de fosfolípidos), resinas terpénicas (trementina de Venecia, Dammar, Sandárac, Elemí, Copal, Ambar, etc.). Las resinas deben ir disueltas en disolventes orgánicos para su aplicación.

Mixtos: son mezclas de alguno de los anteriormente mencionados, como yema de huevo y aceite, cola y aceite, yema de huevo y resina.

2.2. Procedimientos pictóricos y técnicas pictóricas

El procedimiento hace referencia al aglutinante, por ejemplo la encáustica o pintura a la cera. Fresco es cuando se pinta a la cal sobre muro. Oleo, caseína, huevo, etc., es cuando se pinta con estos aglutinantes sobre tela, madera, muro, etc. También se reserva la palabra ténpera para designar la pintura con procedimientos que no son al óleo, como los magros: ténpera de huevo, de caseína, de cola. No se habla de ténpera de cal, puesto que este procedimiento ya tiene su nombre propio, que es fresco.

Dentro de cada procedimiento, puede emplearse la técnica pictórica que se desee, siempre que sea compatible con el procedimiento. Por ejemplo, no es compatible pintar con cola encima de óleo, sino al revés. A pesar de ello, yo me encontré una vez en un Julio Romero de Torres con una técnica a la inversa, un temple proteico encima de óleo. La pintura directa significa obtener el color deseado por mezcla directa de los pigmentos en la paleta. Es la técnica que mayormente se usa desde el Impresionismo poco más o menos hasta la actualidad. La técnica de pintura por superposición de capas era la usada generalmente antes del Impresionismo, sobre todo en los Primitivos Flamencos y los Italianos del Renacimiento. Se procedía así para realizar transparencias o veladuras y también para aislar con una capa de resina o barniz distintas capas de pigmento que eran incompatibles entre sí y, por tanto, debían protegerse con una capa intermedia aislante. El sfumato, muy practicado por Leonardo da Vinci, consiste en crear medios turbios de color en los bordes de las figuras u objetos para acentuar el relieve de las mismas. El Puntillismo fue una técnica pictórica postimpresionista que duró poco, dada la mecánica de su proceder. Consiste en la aplicación de puntos de pigmento puro, de forma que, visualmente, se produzca la mezcla óptica de los colores cuando el espectador se aleja del objeto lo suficiente como para permitir este efecto óptico.

Cada técnica conlleva una forma de entender la pintura. Así, la técnica de pintura directa, era la única que podía cuadrar con el espíritu impresionista, dado a lo momentáneo y temporal de la imagen. En nuestros días se viene usando esta técnica, pero empleando cada vez más pigmentos puros. En Miró, por ejemplo, vemos superficies pintadas de un solo color sin mezcla y, además, en monocapa, tal como se pintaba en pintura mural egipcia. En Miró el juego de colores parece quedar secundado por el juego de formas. En Dalí sucede todo lo contrario. En este caso, Dalí representa una excepción de nuestro tiempo, pues su pintura, siendo muy lisa, está realizada con superposición de capas, practicando mucho la veladura. Por otra parte, parece que Dalí gustaba de probar mezclas de pigmentos para ensayar texturas y tonos, pero sólo lo hacía en las obras de tipo abstracto, no en las surrealistas. Una mezcla muy curiosa que hizo una vez era la siguiente: carboncillo triturado (negro vegetal) + bermellón (HgS) + azul de Prusia ($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$). Por supuesto, esa mezcla era de un color negro casi absoluto que cubría una zona poligonal de un cuadro abstracto (todo era poligonal). Esto es un ejemplo de lo que se desprende de unos análisis que realicé sobre unas obras de la Fundación Gala-Salvador Dalí. Se dedicaba a jugar con los materiales en obras que no eran surrealistas. En su tratado de la pintura “50 secretos mágicos para pintar” define perfectamente su postura en cuanto al material pictórico se refiere, aunque químicamente, en ocasiones, no estuviese muy acertado.

Así, pues, la palabra Procedimiento se refiere al tipo de aglutinante que se emplea para pintar, mientras que técnica se reserva para explicar la forma en que se aplica la pintura sobre el soporte.

2.3. Descripción

A continuación proponemos la lista de pigmentos inorgánicos que identificaremos.

Tabla 1
Pigmentos artísticos a identificar.

BLANCOS

A Blanco de plomo	$2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$
B Blanco de titanio	TiO_2
C Blanco de zinc	ZnO
D Litopón	$\text{ZnS} + \text{BaSO}_4$
E Blanco de plomo sulfato	PbSO_4
F Blanco de molibdeno	PbMoO_4
G Blanco de antimonio	Sb_2O_3

CARGAS

A Creta	CaCO_3
B Yeso	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
C Fosfato cálcico	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
D Hidrato de alúmina amorfo	$\text{Al}(\text{OH})_3$

ROJOS

A Bermellón	HgS
B Rojo de cadmio	$\text{CdS}(\text{Se})$
C Bermellón de antimonio	Sb_2S_3
D Rojo de cromo	$\text{PbCrO}_4 \cdot \text{PbO}$
E Rojo de molibdeno	$25\text{PbCrO}_4 \cdot \text{PbMoO}_4 \cdot \text{PbSO}_4$
F Rojo escarlata	HgI_2
G Minio	Pb_3O_4
H Rojo púrpura	Ag_2CrO_4
I Violeta de manganeso	$(\text{NH}_4)_2\text{Mn}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$
J Violeta de cobalto	$\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$
K Violeta de cobalto	$\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2$
L Violeta de ultramar	$(\text{NH}_2)_{(4-6)}\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_2$
M Rojo Van Dyck	$\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
N Ocre rojo	Fe_2O_3

OTROS PIGMENTOS

A Aureolina	$\text{K}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
B Amarillo de cadmio	CdS
C Oropimente	As_2S_3
D Ocre de hierro	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
E Amarillo de cromo	PbCrO_4
F Amarillo de Nápoles moderno	$\text{NiO} \cdot \text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot 20\text{TiO}_2$
G Azul ultramar	$\text{Na}_{(6-10)}\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_{(2-4)}$
H Azul de Prusia	$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$
I Azul de cobalto	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CoO}$
J Verde Rinnman	$\text{CoO} \cdot \text{ZnO}$
K Negro mineral	Fe_3O_4
L Negro marfil	$\text{C} + \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{CaCO}_3$
M Oro musivo	SnS_2
N Aerinita	silicoaluminato de Fe(II) y Fe(III)
O Azul egipcio	$\text{CaO} \cdot \text{CuO} \cdot 4\text{SiO}_2$
P Azurita	$2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$
Q Malaquita	$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$

3.1. Métodos de estudio previos a la toma de muestra

Antes de decidir la toma de muestra en la policromía de un objeto, debe estudiarse el conjunto policromado para saber dónde están los repintes, puesto que la mayoría de las veces no son observables a simple vista. Habrá ocasiones que lo que interesará será analizar los repintes, pero generalmente será necesario estudiar la pintura original por razones de autenticidad y/o interés pictórico. Para decidir la toma de muestra habrá que estudiar el objeto sin tocarlo, con diversas radiaciones electromagnéticas.

La fotografía al infrarrojo informa bastante sobre los cambios de pigmentación que bajo inspección ocular aparecen iguales. En tal caso, una imagen infrarroja nos hará decidir por tomar dos muestras o una sola del mismo color. Asimismo, obtendremos información sobre los cambios de composición, arrepentimientos e incluso si hay alguna otra pintura subyacente, caso de que las primeras capas sean transparentes al infrarrojo. Este extremo ocurre muy amenudo en pintura flamenca, debido a que las capas de barniz y carga que se acostumbraba a dar son transparentes. En este caso, y como pintura subyacente, encontramos el dibujo preparatorio hecho al carboncillo.

La fotografía o inspección ocular a la luz de Wood (ultravioleta cercano, 360nm) nos informa sobre el estado de las primeras capas de barniz, haciéndonos ver los repintes recientes. Esta radiación no es penetrante. Cuando el objeto ha sido hecho con fines fraudulentos, aparece una capa fluorescente verde-amarillenta de barniz que cubre toda la policromía. En tales casos la radiación ultravioleta servirá de muy poco.

La radiografía es una técnica que proporciona información sobre el contraste radiográfico de la policromía. Si los pigmentos están mezclados con pigmentos de plomo, esta técnica nos dará imágenes de pintura subyacente, arrepentimientos y lagunas, por cuanto la técnica radiográfica es de gran interés.

Existe también la autorradiografía que, además de imágenes, nos da la distribución de ciertos elementos químicos en la policromía, lo cual puede ayudar mucho en la toma de muestra.

Todas las imágenes tomadas con las distintas técnicas son complementarias, ayudarán a decidir la toma de muestra y que ella no sea errónea.

3.2. Necesidad de una toma de muestra

Es necesario tomar muestra porque los pigmentos que se encuentran en superficie no tienen por qué ser los mismos que los que se hallan en profundidad. Generalmente existe una estratigrafía más o menos compleja en toda policromía, y ninguna técnica instrumental es capaz de analizar capa por capa sin tener que tomar muestra. La gran ventaja de la toma de muestra es que permite ver y analizar todas las capas de una policromía dada, por métodos químicos tradicionales y por técnicas instrumentales no destructivas. Una de las desventajas es que, como quiera que la toma de muestra es muy puntual, a veces no es muy representativa de la zona que se pretende estudiar. Ocurre muy amenudo que una determinada capa ya no se observa si se toma otra muestra 1 cm más allá de la anterior. Ello es debido a la heterogeneidad que presenta la policromía. Esta es una de las razones por la que es necesario disponer previamente de una exhaustiva documentación, proporcionada por las fotografías infrarrojas y la radiografía fundamentalmente.

Para conocer a fondo la policromía de un objeto es necesario, pues, tomar muestra y aplicar métodos tradicionales de análisis y alguno de instrumental como puede ser la microsonda electrónica. Ambas cosas pueden realizarse con una sola muestra representativa de una zona a estudiar. La difracción de rayos X es una técnica muy útil para la identificación de pigmentos, siempre que estos posean estructura cris-

talina, lo cual no ocurre con frecuencia. Para los pigmentos que proceden de minerales triturados, la difracción casi siempre es decisiva, pero para aquellos otros pigmentos que se obtienen por precipitación o adsorción de colorantes sobre cargas, no siempre la difracción tiene éxito, pues se obtienen sustancias amorfas. Hay casos que, aunque las sustancias sean cristalinas, por difracción son difíciles de resolver, como ocurre con el azul de manganeso ($\text{BaSO}_4 \cdot \text{BaMnO}_4$) y la baritina (BaSO_4). Ambos tienen una misma estructura cristalina, sólo les diferencia el cambio de un átomo de manganeso por uno de azufre en la red del cristal. Eso hace que los parámetros de red sean sensiblemente iguales con muy poca diferencia, pudiendo dar lugar a falsas interpretaciones. Y, aunque uno es azul y el otro blanco, este último podría estar mezclado con un colorante orgánico azul, interpretando erróneamente que se trata de azul de manganeso.

3.3. El problema del análisis de una micromuestra

Como bien sabe el químico analista, el análisis químico empieza en la toma de muestra. Si esta resulta defectuosa en el sentido de que no sea representativa del objeto a estudiar o que se encuentre contaminada por materiales ajenos al propio objeto, el análisis no tiene ningún valor, puesto que se encuentra falseado. Si se trata, por tanto, de analizar los pigmentos que forman parte de un objeto de arte para formular un criterio sobre su autenticidad, la toma de muestra deberá ser tal que no se incurra en la toma de zonas donde existen repintes posteriores debidos a restauraciones que haya sufrido el objeto en el transcurso del tiempo. Por el contrario, si lo que se pretende es restaurar un objeto, deberemos tomar muestra de los repintes para saber su naturaleza química y obrar en consecuencia a la hora de aplicar un disolvente idóneo para la limpieza general y la extracción de repintes en particular.

Por otra parte, el análisis químico tradicional hace uso de la homogeneidad de una muestra. Es decir, una muestra debe ser homogénea para poder dar un resultado analítico representativo del objeto analizado o, en su defecto, el valor medio de una serie de análisis y su dispersión respecto a la media. En análisis de objetos de arte no tiene ningún sentido hablar de homogeneidad de materiales, sino todo lo contrario. Lo que interesa es resaltar la heterogeneidad de una muestra. Una muestra es y debe ser heterogénea, puesto que el objeto de arte, por su propia naturaleza, lo es. Debe quedar claro un aspecto importante en cuanto a heterogeneidad se refiere, y es que no debe creerse que la heterogeneidad sea sinónimo necesariamente de técnica artística errónea. Entendemos que la heterogeneidad de materiales responde a una riqueza artística determinada por el artista según sus preferencias, pero que el concurso de distintos materiales en un objeto debe poseer una afinidad química que los relacione, que haga que el objeto resulte químicamente estable, que no existan incompatibilidades. En este sentido y sólo en este entendemos que los distintos materiales deben poseer una homogeneidad.

Por último resaltamos que no será preciso realizar ninguna marcha analítica sistemática en el sentido tradicional. De alguna forma podemos entender que la sistemática que se utilizará será la de exclusión por el color que ofrece el pigmento, incluso mezclado con otros pigmentos. De la misma manera que el análisis químico a la gota tuvo éxito, entre otras cosas, debido a la formación de color que se obtiene al hacer reaccionar compuestos con distintos reactivos, dando pruebas selectivas y, en algunos casos específicas, el análisis químico a la gota sobre muestras pictóricas tiene éxito en buena parte gracias al color de las sustancias que se pretende identificar. Inversamente, aquí no tiene tanta importancia el color de los productos de reacción que se forman al aplicar un determinado reactivo sobre un pigmento concreto. La gama de colores que se obtiene para la identificación es más bien pobre, sin embargo, el color del pigmento y el reactivo utilizado son decisivos.

3.4.1. Métodos de preparación de muestras

Así como el material biológico es casi completamente homogéneo en cuanto a dureza se refiere, los materiales pictóricos (pigmentos y cargas) son completamente heterogéneos en esta propiedad. En una misma estratigrafía, por ejemplo, nos podemos encontrar con una capa de yeso, extraordinariamente blando, y una de lapislázuli, de dureza considerable, e incluso cuarzo mezclado con yeso. Esto obliga a utilizar un medio de inclusión resistente de dureza aceptable.