

La EDXRF, caracterización de pigmentos presentes en obras pictóricas desde el siglo XVI hasta el XX

Jorgelina Carballo Martínez

Resumen— El conocimiento artístico y material de las obras de arte es una premisa esencial para realizar acciones de conservación y restauración. Sobre la actuación de exámenes y análisis científicos no destructivos podemos conocer los materiales y las características técnicas específicas de obras u objetos de interés histórico-artístico. Este artículo es un resumen de la aplicación e importancia que tuvo la espectrometría de fluorescencia de rayos X dispersiva en energía, en el estudio de los pigmentos presentes en un conjunto de obras correspondientes a pintores portugueses, estando esta investigación encuadrada dentro del proyecto “*Materiais e técnicas dos pintores do norte de Portugal*” llevado a cabo por la Escuela de las Artes, de la Universidad Católica Portuguesa, en Oporto, Portugal. El estudio de pigmentos y su disposición en las obras permitió conocer las técnicas y materiales usados por los artistas portugueses del norte del país en diferentes épocas históricas, así como servir de base para procesos de autenticación, bases de datos y futuros trabajos de investigación.

Palabras Claves— Pigmentos, EDXRF, pintores portugueses, análisis no destructivos.



1. INTRODUCCIÓN

EL desarrollo de técnicas analíticas no invasivas para el estudio de obras patrimoniales, se ha desarrollado desde las últimas décadas del siglo pasado, con el progreso de los microcomponentes, que hacen más factible el empleo de sistemas portátiles de análisis. Una de las técnicas físico-químicas que ha evolucionado en cuanto al empleo de equipos portátiles es la espectrometría de fluorescencia de rayos X dispersiva en energía (EDXRF), con el uso de fuentes de rayos X y detectores semiconductores termoeléctricamente refrigerados de pequeño formato y buenas prestaciones [1]. La importancia de realizar análisis “in situ” y sin toma de muestra, con una rápida respuesta, ha hecho que sea una técnica puntera en la caracterización multielemental de materiales pictóricos y arqueológicos.

El presente trabajo se basa en una investigación llevada a cabo por el Centro de Investigación en Ciencia y Tecnología de las Artes (CITAR) de la Universidad Católica Portuguesa (UCP), dentro del proyecto “Materiales y técnicas de los pintores del norte de Portugal” (MTPNP) [2], donde la EDXRF fue una herramienta esencial en el estudio material de varias obras patrimoniales, de carácter colectivo y privado. El proyecto contó con nueve líneas de actuación, que abarcan el estudio de colecciones públicas presentes en museos, instituciones municipales, como las de Aurelia de Sousa, Abel Salazar, Francisco José Resende y privadas localizadas en fundaciones, iglesias, galerías, casas de particulares etc., como las del Marqués de Oliveira, Júlio Pomar, Pedro Cabrita Reis, entre otras, y obras singulares como el tríptico de Pentecostés de la iglesia S. Pedro de Miragaia, que barren un amplio período de tiempo, pasando por obras renacentistas hasta obras con-

temporáneas. Uno de los objetivos fundamentales fue caracterizar por EDXRF gran parte de la paleta cromática de los pintores, conocer las tendencias de la época para obras de grande y pequeño formato de tipologías diferentes y comprender las causas del estado de alteración cromático en algunas obras. Esta técnica instrumental, de igual forma, sirvió de apoyo para la toma de micromuestras, con el fin de complementar los estudios de cargas y pigmentos de difícil caracterización.

2. DESCRIPCIÓN EXPERIMENTAL

Para la identificación de pigmentos se utilizó un espectrómetro portátil de rayos X por dispersión de energía, integrado por: un tubo de rayos X con ánodo de plata; detector Si-PIN de AMPTEK, refrigerado por efecto Peltier, área activa 7 mm², con 7 μm de espesor de ventana de berilio y 180 eV de resolución energética [FWHM]; colimador de aluminio de 5 mm de diámetro; sistema de adquisición multicanal MCA Pocket 8000^a de AMPTEK.

Casi todas las obras fueron analizadas “in situ”, siendo una de las ventajas del espectrómetro portátil, la posibilidad de desplazamiento del equipo hacia el recinto del objeto u obra de arte. Otras obras que precisaban de ser conservadas o restauradas fueron estudiadas en el Centro de Conservación y Restauración (CCR) de la UCP (Figura 1), sirviendo la FRX de base científica para una correcta intervención.

El análisis multielemental se realizó de forma cualitativa y los espectros adquiridos fueron normalizados al número total de cuentas del espectro con el fin de comparar entre obras de un mismo artista y/o época de ejecución.

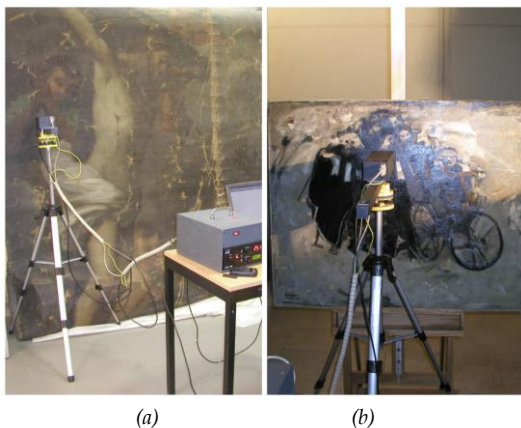


Fig. 1. Obras analizadas por EDXRF. (a) Obra de João Glama Stoberlle, pintura de altar, óleo sobre tela analizada en el CCR (b) Obra de Julio Pomar "Cegos de Madrid", óleo sobre tela 1957, analizada "in situ" Fundación Calouste Gulbenkian

3. RESULTADOS

En todas las obras se siguió la misma metodología de análisis, se seleccionaron tres áreas de un mismo color para obtener datos sobre la forma de aplicación de los pigmentos y por consiguiente poder comparar los resultados entre obras de un mismo artista, época o tendencia pictórica. Como la técnica EDXRF es superficial, debido a la atenuación que sufren los rayos X al atravesar el medio material, solo se detectan aquellos elementos que se encuentran a pocas micras de espesor (aproximadamente 30 μm), dependiendo de las características del detector y de la matriz en que se encuentran los elementos. Por esta razón la comparación entre obras de diferentes artistas se realizó solo de forma cualitativa.

La detección de los elementos químicos para la identificación de los pigmentos se efectuó partiendo de la determinación de las líneas K de fluorescencia de los elementos con número atómico superior a 16, a partir del S, siendo estos: Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, As, Se, Sr y las líneas L de fluorescencia del Ba, Pb, Cd, Hg y Sn.

Las obras pertenecientes al periodo del siglo XV al XVIII presentan los mismos pigmentos, variando en la forma de aplicación, donde algunos artistas poseen una tendencia a las mezclas de pigmentos para conferir tonos y matices variados y otros a la superposición de capas con el mismo objetivo, estas tendencias varían con la época de ejecución de las pinturas. Las obras estudiadas por orden cronológico son:

- el Tríptico del Espíritu Santo, de la iglesia de San Pedro de Miragaia, es una obra emblemática atribuida a un maestro flamenco desconocido hasta la fecha [3].
- la obra del pintor portugués Francisco Correia del siglo XVI, la cual se encuentra dispersa en gran parte del país. Las obras seleccionadas pertenecen a la Iglesia matriz de Azurara, al núcleo museológico do Baixo Tâmega en la iglesia del Monasterio de San Miguel de Refojos [4] y a la iglesia Matriz de Santo Estêvão [5].
- los techos en forma de cajones de madera de la iglesia del antiguo Convento del Salvador de Braga de 1622-1623 [6].

- Las pinturas de altares de gran formato (forman parte integral del retablo, son una forma específica de estructuras retabulares, singulares en el norte de Portugal) de Pedro Alexandrino (1729-1810) y João Glama Stoberlle (1806-1892) [7].

Los pigmentos identificados se muestran en el esquema de la Figura 2. Como se puede observar en algunos casos no ha sido posible caracterizar el tipo de pigmento que confiere el color al estrato en la obra, y sólo nos limitamos a mencionar el elemento químico que es detectado y que se relaciona con un pigmento en cuestión (teniendo en cuenta color-elemento-pigmento), es el caso del color verde donde se detectan las líneas K del Cu y dependiendo de la época de ejecución de las obras puede corresponder a la malaquita ($\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$) o al verdigrís ($\text{Cu}_3(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)(\text{OH})_2$), y del color azul donde no se detecta ningún elemento químico que confiera el color azul en la obra y por eso se hace alusión a la presencia de un azul orgánico, como el índigo, o al azul ultramar ($\text{Na}_{8-10}\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_{2-4}$). Las características técnicas del espectrómetro usado no permiten detectar elementos ligeros $Z \leq 16$, siendo esta una de las limitantes del empleo de sistemas portátiles.



Fig. 2. Esquema de los pigmentos identificados en el conjunto de obras analizadas del siglo XV al XVIII.

Los pigmentos identificados en las obras del XIX y XX fueron diferentes, se detectaron nuevos elementos en los espectros de fluorescencia, esto es debido al momento histórico crucial que tuvo en la historia el desarrollo industrial a partir de la centuria del XIX, que fue revelado también en el desarrollo comercial de materiales artísticos. Las obras estudiadas corresponden a los siguientes artistas portugueses:

- Francisco José Resende (1825-1893), artista con obras singulares de diversa naturaleza del soporte, se destacan las obras sobre soportes metálicos, fundamentalmente cobre [8].
- Marqués de Oliveira (1853-1927), fueron estudiadas obras sobre soporte celulósico (papel y cartón) [9].

- Aurelia de Sousa (1866-1922), artista versátil, dotada de gran calidad plástica, las obras estudiadas son esencialmente pinturas sobre tela [10].

- Abel Salazar (1889-1946) aficionado a la pintura, autodidacta en el arte, profesor de medicina, investigador, presenta una obra peculiar. El estudio de su obra se centró en pinturas sobre soportes rígidos (madera y derivados) [11].

- Júlio Pomar (1926) es una figura de referencia de la segunda mitad del siglo XX en Portugal, se estudió gran parte de su obra, principalmente pintura sobre tela [12].

- Albuquerque Mendes (1953) fueron estudiadas obras de diversas tipologías, donde se combina la pintura con *performances* e instalaciones [13].

- Gerardo Burmester (1953) se estudiaron obras de la época de los 80. El artista utiliza materiales de construcción civil, materiales artísticos y tintas fluorescentes [14].

- Pedro Cabrita Reis (1957) artista con una amplia y vasta obra casi siempre relacionada con materiales de construcción civil [15], se estudiaron obras de la colección privada del artista y pertenecientes a la fundación Serralves.

- Ângelo de Sousa (1938-2011) se estudiaron las obras monocromáticas compuestas por mezclas y superposición de estratos pictóricos. Artista con una técnica pictórica singular.

En las obras del siglo XIX y principios del XX están presentes pigmentos usados en siglos anteriores siendo estos: blanco de plomo, pigmentos tierras (rojos, marrones), tierra verde, bermellón y minio, y se identificaron pigmentos propios de la época (XIX y XX) como: litopón, blanco de cinc, blanco de titanio, verde esmeralda, verde de cromo, azul cobalto, azul de Prusia, violeta de cobalto, amarillo de bario, amarillo de cromo y rojo de cadmio.

4. CONCLUSIONES

A través de la EDXRF hemos podido analizar conjuntos de obras pictóricas y obras singulares de diversas tipologías pertenecientes a un recorrido histórico amplio, desde el siglo XV hasta el siglo XX. La versatilidad de esta técnica, su rápida respuesta y al ser no destructiva nos permitió realizar amplios barridos en las obras para conocer la naturaleza de los pigmentos constitutivos, estudiar la paleta de los artistas y optimizar en la toma de muestras para la realización de análisis complementarios. Esta investigación fue un trabajo pionero en el estudio de obras de artistas portugueses situadas en la región del norte del país.

AGRADECIMIENTOS

A Sandra Saraiva, investigadora que trabajó en el análisis conjunto de las obras. A los coordinadores del proyecto MIPNP (Maria Aguiar, Ana Calvo, Carolina Barata, Laura Castro, Gonzalo Vasconcelos), a los investigadores que estudiaron cada uno de los pintores abordados. A las instituciones, fundaciones, galerías, artistas que hicieron posible el acceso a las obras para ser estudiadas.

REFERENCIAS

- [1] Roldán, R. y Ferrero, J. (2008): "Análisis no destructivos. El uso de la fluorescencia de rayos X en arte y arqueología", *Método*, 56: 221-227.
- [2] Calvo, A. (2012): "Introdução Materiais e Técnicas dos Pintores do Norte de Portugal: Conhecer para Conservar" en *Através da pintura: olhares sobre a matéria*, Universidade Católica Portuguesa, Oporto: 3-14.
- [3] Roldán, C.; Ferrero, J.; Juanes, D.; Carballo, J.; Calvo, A.; Aguiar, M. (2013): "EDXRF analysis of the Pentecost Triptych from the Sao Pedro de Miragaia Church (Porto, Portugal)", *Radiation Physics and Chemistry*, 82:7-11.
- [4] Carballo, J y Santos, S. (2012): "A materialidade na obra de Francisco Correia" en *Através da pintura: olhares sobre a matéria*, Universidade Católica Portuguesa, Oporto: 59-70.
- [5] Carballo, J. (2009): "Análisis por EDXRF de cinco panels del pintor manierista portuense Francisco Correia", *VIII Congreso Ibérico de Arqueometría*, Seminario de Arqueología y Etnología Turolense, Teruel: 357-366.
- [6] Rodrigues, R. (2011): «Levantamento do estado de conservação das pinturas do tecto de caixotoes da igreja do antigo convento do Salvador», <<http://artes.ucp.pt/citar/mtppnp>>, [2012].
- [7] Tavares, C. (2011): «O estado de conservação de quatro pinturas de altar de pedro Alexandrino de Carvalho», <<http://artes.ucp.pt/citar/mtppnp>>, [2012].
- [8] Veiga, R. (2012): "A pintura a óleo sobre folha-de-flandres de Francisco José Resende" en *Através da pintura: olhares sobre a matéria*, Universidade Católica Portuguesa, Oporto: 139-151.
- [9] Lopes, A. (2011): «Marques de Oliveira e os retratos de imprensa: composição, materialidade & técnica», <<http://artes.ucp.pt/citar/mtppnp>>, [2012].
- [10] Aguiar, M., Cruz, A. J., Calvo, A., Carballo, J. (2009): "Pintura em cartao no inicio do séc. XX em Portugal: Aurélia de Sousa, uma artista esquecida num tempo de mudanças técnicas", *VIII Congreso Ibérico de Arqueometría*, Seminario de Arqueología y Etnología Turolense, Teruel: 113-122.
- [11] Brito, A. (2011): «A obra pictórica de Abel Salazar, sua técnica e materialidade», <<http://artes.ucp.pt/citar/mtppnp>>, [2012].
- [12] Cudell, A., Carballo, J., Cruz, A. J., Martins, A., Calvo, A., Saraiva, S. (2009): "Conservation of contemporary painting. Scientific analysis and intervention on a neorealist painting by Júlio Pomar" en *Art D'Aujourd'hui. Patrimoine de Derain*, 13 Journées d'études de la SFIIC. Paris: 330-331.
- [13] Cudell, A. (2011): «Estudo de materiais e procedimentos pictóricos na obra Livro de Impedimentos de Albuquerque Mendes», <<http://artes.ucp.pt/citar/mtppnp>>, [2012].
- [14] Rita, A., Cudell, A., Calvo, A., Carballo, J. (2011): "Pigmentos fluorescentes en el arte contemporáneo: utilización e impacto visual en la obra de Gerardo Burmester", *12ª Jornada de Conservación de Arte Contemporáneo*, Museo Nacional Centro de Arte Reina Sofía, Madrid.
- [15] Cudell, A., Moreira, P., Rossi, M., Martins, A., Carballo, J., Pintado, M., Calvo, A., Cruz, A.J. (2010): "Problemas de conservación en pintura contemporánea: estudio de dos pinturas de pedro Cabrita reis con contaminación por microorganismos", *11ª Jornada de Conservación de Arte Contemporáneo*, Museo Nacional Centro de Arte Reina Sofía, Madrid: 271-282.



Jorgelina Carballo, química de profesión y alumna del Máster de diagnóstico del estado de conservación del patrimonio histórico. Llevo varios años vinculada al Patrimonio y actualmente trabajo como investigadora del ICMUV, Universidad de Valencia.