

# Técnicas de análisis para la identificación de aglutinantes en la pintura de caballete

Daniel Morales Martín

**Resumen**— Los aglutinantes pictóricos en pintura de caballete presentan una compleja composición estructural. A pesar de los tratados artísticos y de otras fuentes documentales, algunos de los componentes del medio pictórico siguen siendo materiales desconocidos. Las técnicas analíticas permiten identificar gran parte de estas sustancias filmógenas, aportando la información necesaria para abordar la metodología de conservación-restauración más apropiada a cada obra en particular de acuerdo a su naturaleza.

**Palabras Claves**— Aglutinantes, Cromatografía, Ensayo de tinción, FTIR, Pintura de caballete.

## 1. INTRODUCCIÓN

La pintura de caballete es el resultado de una compleja y delicada estructura heterogénea que da lugar a una experiencia figurativa en dos dimensiones [1]. Bajo esta definición se incluye toda aquella pintura ejecutada sobre un soporte de carácter móvil como madera, tela, vidrio, planchas metálicas, piel y marfil, entre otros. La *Pintura* nace como un medio de representación y expresión gráfica que queda sujeto a la experimentación creativa de los artistas, hecho que va a permanecer ligado a su propia naturaleza desde su inicio hasta la actualidad con el Arte Contemporáneo. La constante búsqueda expresiva a través de la plasticidad de los materiales lleva a los artistas a recurrir a múltiples medios que van a determinar las características estéticas de su trabajo. Junto a los diferentes soportes y sus acabados, los aglutinantes son uno de los principales factores que intervienen en este juego y, a su vez, estos últimos van a determinar la técnica pictórica utilizada [2], [3]. Gracias a los diferentes tratados, manuales y a los catálogos de materiales para bellas artes se tiene constancia de este desarrollo técnico. No obstante, dichas fuentes siguen generando incógnitas en el ámbito práctico, ya que estos escritos no son estándares fijos, sino que las fórmulas para preparar los aglutinantes y otros medios pictóricos varían en función del artista, la época y el entorno en el que se inscribe cada obra. Este hecho constituye un punto de inflexión en la identidad, estabilidad y comportamiento de las pinturas [2]. Aquí, las técnicas de análisis adquieren un papel primordial al permitir identificar la naturaleza y composición de los ligantes empleados.

En este artículo se presentan los principales exámenes que permiten abordar de forma científica el estudio y la caracterización de los aglutinantes utilizados en pintura de caballete a lo largo de la historia. De este modo, se proporciona al lector una útil herramienta con la que obtener la información necesaria para desarrollar un criterio

y una metodología de estudio e intervención apropiados a las características técnicas de las obras; un hecho que permite minimizar el riesgo de tratamientos de restauración como la limpieza de la superficie pictórica, intervención irreversible y de alto riesgo debido al fenómeno de lixiviación, ligado a la naturaleza del aglutinante [4].

## 2. AGLUTINANTES Y MEDIOS PICTÓRICOS

El aglutinante, definido como «sustancia que mantiene las partículas tanto de los pigmentos como de las cargas inertes, unidas entre sí, cohesionadas; y con el soporte o la capa anterior» [5], es el responsable de las propiedades físicas, químicas y estéticas de los estratos pictóricos [6]. Estos aspectos varían en función de la naturaleza del ligante, lo que a su vez deriva en alteraciones características que se pueden ver acentuadas por la metodología de aplicación del medio filmógeno [2], [7].

La composición de los aglutinantes es muy compleja, teniendo en cuenta que se les puede incorporar aditivos como secativos (pigmentos secantes), retardantes (aceites esenciales) o estabilizantes (ceras y resinas), entre otros [2], [3].

De forma general, se clasifican en función de su naturaleza, diferenciando entre dos grandes grupos: aglutinantes naturales y sintéticos. Dentro del primero se cuenta con una subdivisión según su origen, que puede ser animal, vegetal o mineral. Entre los aglutinantes naturales de procedencia animal se encuentran las colas (proteínas), el huevo entero o sus partes por separado (proteínas, aceites y grasas), la caseína (proteínas), algunas ceras (ésteres de ácidos grasos saturados) tales como la china o la de abeja y ciertas resinas como la goma laca (ácido sesquiterpénico). Las gomas (polisacáridos), las dextrinas y el almidón (polisacáridos), los aceites secantes (ácidos grasos) y las resinas (compuestos terpénicos) son los principales medios pictóricos de origen vegetal. Un aglutinante de naturaleza mineral es la cera de parafina (hidrocarburos alcanos) [2], [7], [8]. Todos estos materiales pueden mezclarse formando emulsiones conocidas como temple

graso o magro, dependiendo de la fase dispersante [2]. Entre los aglutinantes sintéticos más utilizados se encuentran las resinas alquídicas (poliésteres saturados modificados con ácidos grasos), vinílicas (polivinilacetato), acrílicas (derivados del ácido acrílico o metacrílico), el látex (natural o vinílico), el esmalte nitrocelulósico (éster de celulosa) y los denominados óleos al agua (aceite secante emulsionado en agua por la acción de un tensoactivo a base de ácido graso) [2], [9]. La gran mayoría de los ligantes sintéticos se presentan en dispersión, lo que implica la incorporación de aditivos de diversa índole, en parte desconocidos, para estabilizar las emulsiones [9].

Al igual que los aglutinantes tradicionales, los contemporáneos no son sustancias puras, lo que dificulta en ambas categorías el conocimiento exacto de sus componentes [7].

### 3. TÉCNICAS DE ANÁLISIS PARA LA IDENTIFICACIÓN DE AGLUTINANTES PICTÓRICOS

La caracterización de los materiales filmógenos que componen los estratos pictóricos es fundamental para abordar tratamientos de conservación-restauración tales como la limpieza y/o la eliminación de barnices y repintes, o la consolidación. Este hecho permite seleccionar, de acuerdo a los criterios de intervención actuales, los productos de restauración más adecuados en función de su afinidad con el material original garantizando al mismo tiempo la inocuidad y la reversibilidad o la retratabilidad del proceso efectuado [10]. De igual modo, la identificación de los aglutinantes permite interpretar parte de las alteraciones sufridas en las obras y con ello buscar el criterio y ajustar la metodología de intervención más apropiados [1]. Para esta tarea contamos con varias técnicas analíticas basadas en unos fundamentos fisicoquímicos determinados. Por un lado, no todos los métodos de examen tienen un carácter versátil y universal que permita reconocer los materiales por igual, siendo algunos imperceptibles para los equipos de medida. Por otro lado, los analitos no son muestras frescas, sino envejecidas, lo que conlleva cambios en su estructura química que se han de tener en cuenta para la identificación [7] (Tabla 1).

TABLA 1  
TÉCNICAS PARA LA IDENTIFICACIÓN DE AGLUTINANTES

Técnicas de análisis	Tipo	Aplicación
Cromatografía de gases*	Cualitativo/Cuantitativo	Universal
Cromatografía líquida*	Cualitativo/Cuantitativo	Universal
Electroforesis capilar	Cualitativo/Cuantitativo	Proteínas y ácidos grasos
Espectroscopía infrarroja transformada de Fourier	Cualitativo	Universal
Espectroscopía Raman	Cualitativo	Proteínas y ácidos grasos
Ensayo de tinción	Cualitativo	Proteínas, polisacáridos y ácidos grasos
Análisis microquímico	Cualitativo	Ácidos grasos

\* Las cualidades que se presentan en las columnas contiguas dependen del tipo de detectores y de la preparación del analito.

### 3.1. Cromatografía

Las técnicas instrumentales de separación por cromatografía permiten conocer la compleja estructura de los aglutinantes a partir de una pequeña muestra de donde se liberan y separan los distintos componentes de la misma. Estos análisis se basan en las diferencias entre las propiedades de los distintos componentes del analito. En función de estas, se define el tipo de examen a realizar [11].

La cromatografía de gases (GC) es una de las metodologías de carácter universal ya que puede identificar una gran variedad de compuestos naturales y sintéticos en función de su volatilidad. El acoplamiento del espectrómetro de masas (EM) al equipo permite la cuantificación del resultado y su identificación sin necesidad de recurrir a patrones modelo. El método de preparación de la muestra puede ser la vaporización o la pirólisis, separando los componentes por la acción de un disolvente o por ruptura térmica, respectivamente [7], [11]. La siliación, método de derivación para la vaporización por inyección, proporciona de forma simultánea información sobre proteínas y grasas mezcladas en una misma muestra. Si bien la reproducibilidad del método se ve en cierta medida cuestionada por algunos aspectos derivados del proceso de siliación [12]. La GC por vaporización permite identificar lípidos, proteínas, resinas, ceras y polisacáridos, mientras que la GC pirólítica detecta macromoléculas de alto peso molecular como los aglutinantes oleosos y los de origen sintético, entre ellos los alquídicos, polivinílicos, poliacrílicos y el nitrato de celulosa [7].

La cromatografía líquida (LC) presenta diversas variantes en función de la afinidad del analito con la fase estacionaria. La cromatografía líquida en columna o de alta resolución (HPLC) es la técnica más utilizada para la caracterización de aminoácidos (colas proteicas) y ácidos grasos (aceites secantes). El uso de detectores ultravioleta-visible (derivatización de la muestra con agentes cromóforos) o de fluorescencia (modificación del analito con compuestos fluorógenos) permite realizar un análisis cuantitativo. Sin embargo, la HPLC-Fluorescencia tiene mayor sensibilidad, proporcionando una mejor resolución [7], [11]. Otros detectores como la espectroscopía de masas ofrecen un examen cuantitativo y cualitativo, además de identificar directamente, sin previa derivatización, los aminoácidos [7]. Yendo más allá, una nueva tecnología denominada nanocromatografía líquida o nanoionización por electrospray (nanoLC o nanoESI) permite identificar la especie animal de la que proceden las colas proteicas al reconocer secuencias individuales de enlaces péptidos [11]. La cromatografía de exclusión (SEC) separa los compuestos de la mezcla en función del tamaño de sus moléculas, que se filtran al pasar por la fase estacionaria. Este método permite identificar resinas acrílicas y sustancias derivadas del envejecimiento de los aceites. La cromatografía líquida en capa fina (TLC) detecta los compuestos en base al factor o índice de retención, lo que permite un análisis cualitativo de lípidos, resinas naturales, polisacáridos y proteínas, siendo necesaria la hidrólisis previa de los dos últimos [7], [11].

### 3.2. Electroseparación

La electroforesis capilar (EC), basada en un principio electroquímico (diferencia en el comportamiento de las especies iónicas ante el suministro de una corriente eléctrica), permite identificar la sustancia aglutinante de acuerdo a la separación de los iones según su relación carga-tamaño. Esta técnica de análisis instrumental requiere una reducida cantidad de muestra que ha de ser hidrolizada, salvo en el caso de las resinas. Con el previo calibrado del equipo mediante patrones se obtiene la caracterización de proteínas, gomas vegetales, ceras, resinas y aceites secantes. Los electroforegramas muestran una cuantificación de los componentes [7], [11].

### 3.3. Espectroscopía FTIR y RAMAN

Estas técnicas de análisis permiten la caracterización de los aglutinantes en base a la determinación de los grupos funcionales [11]. Ambos métodos permiten identificar el medio pictórico a través de su comparación con espectros patrón recogidos en una base de datos y que deben realizarse con los equipos utilizados para el estudio de la pintura (Fig. 1). Las bandas características de cada compuesto pueden variar en función de las propiedades del instrumento [13].

La espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) es un método de alta sensibilidad que permite realizar el análisis cualitativo de la muestra a partir de una cantidad mínima de la misma. Según las características del analito se puede recurrir a la reflectancia difusa (DRIFT), cuando se trata de muestras sólidas o pulverizadas (requieren una mínima preparación previa), o a la reflectancia total atenuada (ATR) para cualquier material (sin necesidad de preparación). Además, el modo ATR permite realizar el análisis sin proceder a la toma de muestra [14]. Cuando se trata de sustancias muy complejas la resolución del espectro resulta difícil de interpretar. No obstante, el método FTIR permite identificar cualquier tipo de aglutinante [7], [11], [14].

La espectroscopía Raman se caracteriza por ser una técnica no destructiva, acercándose más a los principios éticos actuales que rigen el análisis de las obras de arte que aquellas otras técnicas que requieren toma de muestras del material original [15], [16]. Permite obtener un análisis cualitativo de los componentes del aglutinante, siendo aplicado en la identificación de ceras naturales, proteínas, resinas y aceites secantes. Si bien los espectros pueden presentar baja resolución debido a la fluorescencia emitida por los biomateriales, aspecto que dificulta la interpretación de los resultados [7], [11] (Fig. 2).

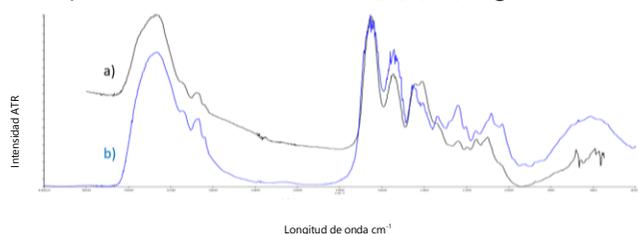


Fig. 1. Espectro FTIR-ATR de un temple magro del siglo XVI. En color negro (a) se presenta el espectro de la muestra pictórica analizada y en azul (b) el patrón de un aglutinante proteico (cola animal) (fuente propia).

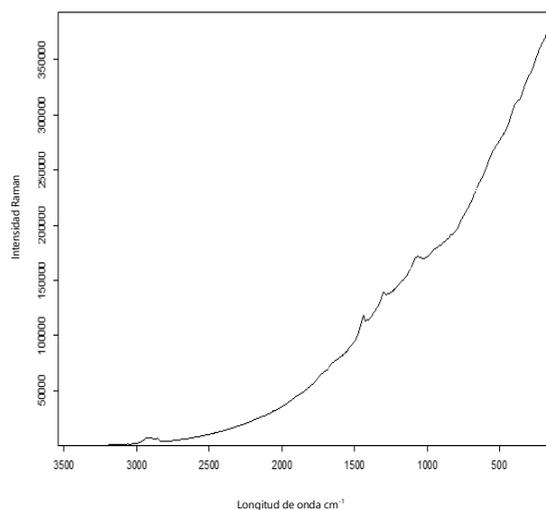


Fig. 2. Espectro Raman de una pintura al óleo del siglo XIX que presenta una baja resolución debido a la interferencia de la fluorescencia emitida por parte de los componentes de la muestra analizada (fuente propia).

### 3.4. Ensayos de Tinción

Esta técnica se basa en la interacción del aglutinante con una sustancia colorante diluida en un medio de pH ácido o básico. El ensayo, que se realiza sobre una muestra de corte transversal, cuenta con una serie de condicionantes. Estos son la pureza y la concentración del reactivo, el pH de la disolución, el tiempo de tinción y la temperatura [17].

De forma general, los principales tipos de tinción permiten identificar ligantes protéicos, lípidos y amiláceos. La determinación de los compuestos filmógenos se realiza, bajo luz visible o ultravioleta, de acuerdo a la coloración obtenida tras la aplicación del reactivo [18] (Tabla 2). La mayor o menor intensidad de la tinción es considerada como un factor para distinguir entre varios aglutinantes de un mismo grupo. Según este parámetro con la Fucsina ácida se puede diferenciar entre cola animal (color de tinción rosa intenso) y caseína o huevo (color de tinción rosa claro), y con el reactivo Aceite rojo O entre aceite (color de tinción rojo intenso) y yema o huevo entero (color de tinción rojo claro) [17]. Sin embargo, esta valoración queda sujeta a un principio subjetivo.

TABLA 2

RELACIÓN ENTRE LOS REACTIVOS DE TINCIÓN, LA COLORACIÓN RESULTANTE Y LA NATURALEZA DEL AGLUTINANTE

Reactivo de tinción	Coloración	Agglutinante
Fucsina ácida	Rosa	Proteico
Rojo Ponceau S	Naranja, rojo, rosa	Proteico
Negro de Amido AB2	Azul claro/oscur	Proteico
Rodamina B	Rojo, naranja*	Lípido
Diclorofluoresceína	Amarillo, rosa*	Lípido
Negro Sudán B	Azul claro/oscur	Lípido
Aceite rojo O	Rojo	Lípido
Lugol	Azul/violeta	Amiláceo

\* Color bajo iluminación ultravioleta.

Los ensayos de tinción son un método muy limitado, si bien permiten caracterizar la superposición de estratos cuyo material ligante es diferente, como sucede en las técnicas mixtas [17], [2] (Fig. 3).

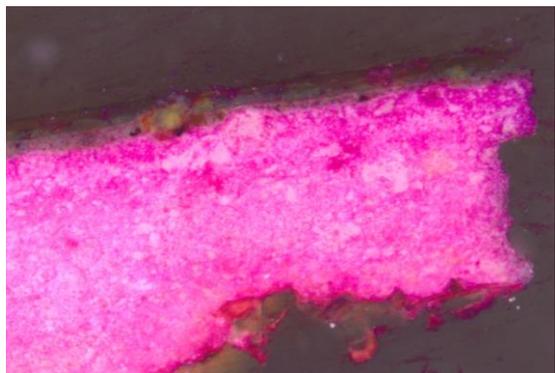


Fig. 3. Ensayo de tinción con Fucsina ácida para determinar la naturaleza del medio pictórico de una obra del siglo XX. Tras la observación (20x) se descarta la presencia de un aglutinante proteico como medio cohesivo en las capas de color (fuente propia).

### 3.5. Análisis microquímico

Este último método, prácticamente desplazado por los anteriores, identifica fundamentalmente aglutinantes grasos. La caracterización se hace en base a la reactividad de la muestra, previamente hidrolizada con una disolución de amoníaco, ante un agente oxidante (peróxido de hidrógeno). Este procedimiento genera un fenómeno efervescente al liberar oxígeno que permite determinar la presencia de un aglutinante oleoso (Fig. 4). Otros procesos metodológicos más complejos posibilitan el estudio de algunos ligantes específicos como la resina de colofonia [17].

Los principales inconvenientes de estos análisis radican en el tamaño de la muestra, la cantidad del aglutinante presente en la misma y la modificación de los parámetros de reactividad de las sustancias filmógenas a causa de su envejecimiento natural [11], [17], [19].



Fig. 4. En la imagen se muestra la caracterización de un aglutinante pictórico mediante análisis microquímico. En un recipiente se ha colocado la muestra pulverizada, se le ha añadido el agente saponificante ( $\text{NH}_3$  al 30%) y seguidamente el oxidante ( $\text{H}_2\text{O}_2$  al 30%). Al incorporar este último se ha generado una efervescencia más o menos prolongada (señalada en la fotografía con un círculo amarillo) que revela la presencia de un ligante graso (fuente propia).

## 4. CONCLUSIONES

La caracterización de los aglutinantes pictóricos es una ardua tarea debido a su compleja estructura y mezcla. Se cuenta con múltiples métodos de análisis cuantitativo y cualitativo que permiten identificar los principales componentes del medio filmógeno. Sin embargo, la completa determinación de las sustancias aglutinantes sigue siendo en parte una incertidumbre. De entre los métodos de examen analizados en el presente artículo, las técnicas cromatográficas son las que tienen mayor precisión además de tener un carácter universal. Por el contrario, las muestras han de ser previamente sometidas a un complejo proceso de preparación para conseguir su disolución y/o derivatización. La espectroscopía FTIR acoplada a un microscopio tiene, igualmente, una aplicación universal sin necesidad de preparar demasiado las muestras pictóricas, aunque la interpretación de los resultados puede verse obstaculizada cuando se trata de materiales complejos. El resto de técnicas tienen más limitaciones en cuanto a su aplicación y precisión, por lo que son utilizadas en menor medida para este tipo de ensayos.

## REFERENCIAS

- [1] C. Salas y M. Porras, *Proyecto COREMANS. Criterios de intervención en pintura de caballete*. España: Ministerio de Cultura y Deporte, 2018.
- [2] A. Villarquide, *La pintura sobre tela I. Historiografía, técnicas y materiales*. San Sebastián: Nerea, 2004.
- [3] M. Doerner. *Los materiales de pintura y su empleo en el arte*. Barcelona: Editorial Reverté, 6ª edición, 1998, (traducción de la 18ª edición alemana).
- [4] A. Sánchez, C. Muro y M. D. Gayo, "Protocolo para la evaluación del riesgo de sistemas de limpieza con disolventes orgánicos en superficies pintadas al óleo", en *13ª Jornadas de Conservación de Arte Contemporáneo*, Madrid, pp. 317-328, 2012.
- [5] A. Calvo, *Materiales, técnicas y procedimientos. De la A a la Z*. Barcelona: Serbal, pp. 16, 1997.
- [6] J. Rodríguez, M. P. Saéz, y J. A. Durán, "Evaluación experimental del comportamiento cromático de pigmentos inorgánicos en diversos aglutinantes pictóricos", *PH investigación*, nº 1, pp. 41-53, 2013. [En línea]. Disponible en: <http://www.iaph.es/revistaph/index.php/revistaph/article/view/4018>
- [7] J. Peris, "Estudio analítico de materiales empleados en barnices, aglutinantes y consolidantes en obras de arte mediante métodos cromatográficos y espectrométricos", Tesis Doctoral, Dpto. de Química analítica, Universidad de Valencia, Valencia, España, 2007. [En línea]. Disponible en: <http://roderic.uv.es/handle/10550/15821>
- [8] I. Garófano, "Materiales orgánicos naturales presentes en pinturas y policromías. Naturaleza, usos y composición química", *Revista pH*, nº 80, pp. 56-71, 2011.
- [9] V. E. Selva, *Dall'olio all'acrilico, dall'impressionismo all'arte contemporanea*. Italia: il Prato, 2015.
- [10] A. Macarrón, A. Calvo y R. Gil, *Criterios y normativas en la conservación y restauración del Patrimonio Cultural y Natural*. Madrid: Síntesis, 2018.
- [11] M. T. Doménech, *Análisis químico y examen científico de patrimonio cultural*. Madrid: Síntesis, 2018.

- [12] E. Parra y B. García, "Derivación con MTBSTFA de aminoácidos y ácidos grasos. Una determinación simultánea de aglutinantes protéicos en capas de pintura" en *Investigación en Conservación y Restauración: Segundo congreso del Grupo Español del IIC*. Barcelona: Museu Nacional d'Art de Catalunya, pp. 5-14, 2005.
- [13] P. Vandennebeele, M. Ortega, D. Tenorio y L. Moens, "Raman spectroscopic analysis of Mexican natural artists' materials", *Spectrochimica Acta Part A*, nº 68, pp. 1085-1088, ene. 2007.
- [14] A. Poliszuk and G. Ybarra, "Analysis of cultural heritage materials by infrared spectroscopy", in *Infrared Spectroscopy: Theory, Developments and Applications*, New York: Nova Science Publishers, pp. 519-536, 2014.
- [15] S. Ruiz et al, "Identificación con metodologías fotónicas no destructivas de una obra inedita de Theodor Gaspar Smitz (1635-1707)", *Unicum*, nº 10, pp. 202-204, 2011.
- [16] N. Salvadó, S. Butí y N. Oriols. *Presa de mostres de policromies, metodologia*. Barcelona: Generalitat de Catalunya Departament de Cultura i Mitjans de Comunicació, 2008.
- [17] D. J. Yusá, "Ensayos de tinción o histoquímicos. Identificación de aglutinantes tradicionales y adhesivos naturales" en *Estudio químico analítico de obras de arte. Un enfoque práctico*. Valencia: Universitat Politècnica de València, pp. 55-60, 2015.
- [18] A. Rodríguez y F. Bazeta, "Del microanálisis al macroanálisis en el bien cultural". *Estudios sobre arte actual*, nº 1, 2013.
- [19] M. Matteini y A. Moles, *Ciencia y Restauración*. San Sebastián: Nerea, 2001.



**Daniel Morales Martín** recibió el título de Graduado en Conservación y Restauración de Bienes Culturales por la Universidad de Granada en 2018. Máster en Diagnóstico del Estado de Conservación del Patrimonio Histórico por la Universidad Pablo de Olavide.