



LARCO QUÍMICA Y ARTE S.L.

Tlf y Fax 91 8162636 // Móvil 687 910312. C/. Nebli 54. 28691 Villanueva de la Cañada. Madrid. *email* larcoquimica@hotmail.com

**ANÁLISIS QUÍMICO DE LA PINTURA SOBRE SOPORTE DE
LIENZO TITULADA “BACO”. REAL ACADEMIA DE SAN
FERNANDO (MADRID). Nº INV.413**

Enrique Parra Crego
Dr. en CC. Químicas

1 de junio de 2014



ANÁLISIS QUÍMICO DE LA PINTURA SOBRE SOPORTE DE LIENZO TITULADA “BACO”. REAL ACADEMIA DE SAN FERNANDO (MADRID). Nº INV.413

1.- Introducción

Durante la restauración de esta obra se han tomado varias micromuestras para analizarlas químicamente. Este proceso se realiza como apoyo a las tareas de conservación, intentando conocer los materiales presentes, así como su disposición en capas, tanto los originales como los pertenecientes a los recubrimientos o a los repintes posteriores.

Se pretende, por lo tanto:

- Conocer la composición de la capa de preparación, en lo que se refiere a la base inorgánica y al aglutinante orgánico
- Determinar los pigmentos y aglutinantes de las capas de color originales y de los repintes
- Analizar las capas de recubrimiento presentes.

2.- Técnicas de análisis y muestras extraídas

Para este estudio se han empleado las técnicas habituales de análisis de pintura artística. Estas se enumeran a continuación:

- Microscopía óptica por reflexión y por transmisión, con luz polarizada. Esta es una técnica básica que permite el estudio de la superposición de capas pictóricas, así como el análisis preliminar de pigmentos, aglutinantes y barnices, empleando ensayos microquímicos y de coloración selectiva de capas de temple y óleo. Las microfotografías obtenidas se realizaron con luz reflejada a 300 X y con nícoles cruzados, a no ser que se especifiquen otras condiciones.
- Espectroscopía IR por transformada de Fourier. Este estudio se emplea principalmente en el análisis de las preparaciones y los componentes de recubrimientos o barnices. Los análisis, en el caso de realizarse, se llevan a cabo entre 4400 cm^{-1} y 370 cm^{-1} , en pastillas de KBr o mediante análisis superficial usando la técnica UATR (Universal Attenuated Total Reflectance)
- Microscopía electrónica de barrido/análisis elemental por energía dispersiva de rayos X (MEB/EDX). Se emplea para el análisis elemental de granos de pigmentos, con el fin de determinar de forma inequívoca la naturaleza de los mismos.
- Cromatografía en fase gaseosa, para la determinación de sustancias lipófilas, como aceites secantes, resinas y ceras; y de sustancias hidrófilas, como las proteínas y las gomas – polisacárido (goma arábiga y productos afines). Para los análisis de sustancias lipófilas, las muestras se tratan con el reactivo de metilación Meth-prep II. Para los hidratos de carbono y las proteínas se lleva a cabo una hidrólisis con HCl 6M y una derivatización con MTBSTFA en piridina de los ácidos grasos, aminoácidos y monosacáridos resultantes.



Las muestras extraídas se enumeran a continuación:

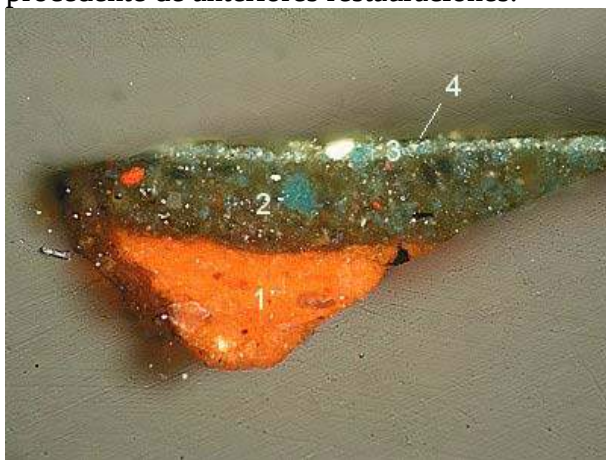
Muestra N°	Localización
BAC-1	Verde
BAC-2	Rosado
BAC-3	Anaranjado

3.- Resultados

BAC-1: Verde

Capa N°	Color	Espesor (μ)	Pigmentos	Aglutinantes
1	rojo anaranjado	180	tierra roja, calcita, albayalde (tr.), cloruro sódico (tr.), yeso (tr.)	aceite de linaza, cola animal
2	verde	120	tierra verde, verde de cobre, tierra roja (tr.), albayalde (tr.), negro carbón (tr.), cloruros (tr.)	aceite de linaza
3	verde claro	10	amarillo de plomo y estaño, verde de cobre, calcita (tr.), cloruros (tr.)	aceite de linaza
4	pardo translúcido	5	calcita, oxalatos, arcillas	aceite de linaza, resina de conífera, cola animal

De la preparación del lienzo se encuentre en esta muestra una capa roja rica en tierras con óxidos de hierro, de tipo oleoso (capa 1). La presencia de cola animal se debe al encolado de la tela. El color verde tiene dos capas. La inferior (capa 2) es rica en tierra roja y verde de cobre. La superior (capa 3) es una mezcla de amarillo de plomo y estaño y el mismo verde de cobre. El pigmento verde de cobre es artificial. La pintura se aplicó también el óleo. El análisis superficial de la pintura indica que existe aceite, resina y suciedad en forma de calcita y arcillas. Los oxalatos proceden de la oxidación del material orgánico. También hay restos de proteína parcialmente soluble en agua, que se identifica como cola animal, procedente de anteriores restauraciones.



BAC-1, 300 X

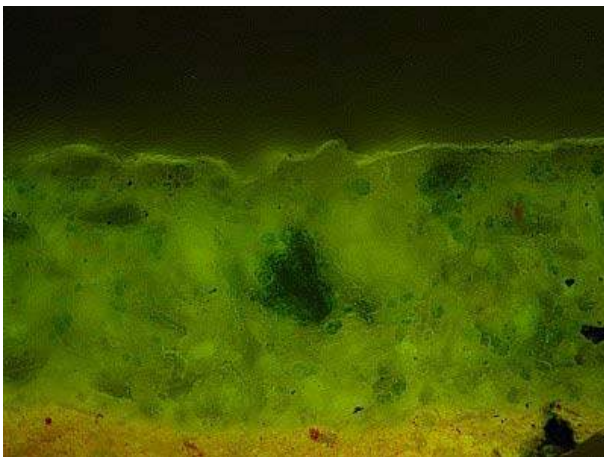


BAC-1, 500 X



LARCO QUÍMICA Y ARTE S.L.

Tlf y Fax 91 8162636 // Móvil 687 910312. C/. Nebli 54. 28691 Villanueva de la Cañada. Madrid. *email* larcoquimica@hotmail.com

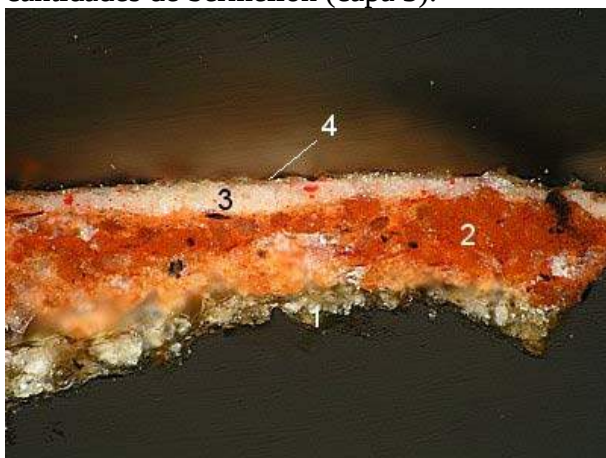


BAC-1, 500 X

**BAC-2: Rosado**

Capa N°	Color	Espesor (μ)	Pigmentos	Aglutinantes
1	marrón claro	45	calcita, arcillas (tr.)	cola animal
2	rojo parduzco	90	tierra roja, negro carbón, calcita, albayalde (tr.)	aceite de linaza
3	rosado	20	albayalde, bermellón, calcita (tr.), arcillas (tr.), amarillo de plomo y estaño (tr.)	aceite de linaza
4	translúcido	5	calcita, arcillas, oxalatos (tr.)	aceite de linaza, resina de conífera, cola animal

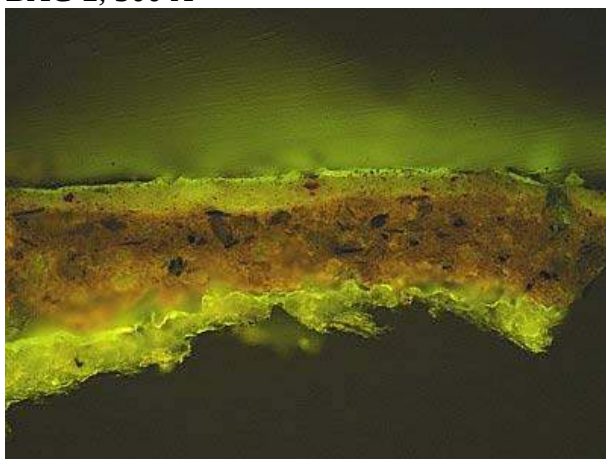
La preparación se ve completa en esta muestra. Costa de una primera capa de calcita aplicada con aglutinante de cola animal. Esta capa es irregular y sirve para nivelar la superficie de la tela. La segunda capa es la misma imprimación rojiza oleosa de la muestra anterior. El color rosado se aplicó en forma de pincelada sencilla de albayalde y pequeñas cantidades de bermellón (capa 3).



BAC-2, 300 X



BAC-2, 500 X

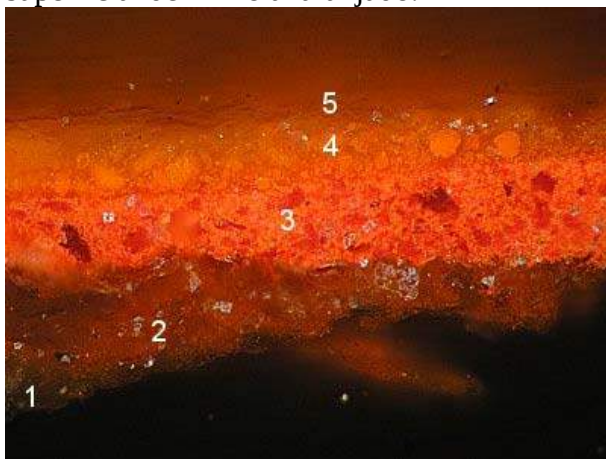


BAC-2, 300 X, luz UV

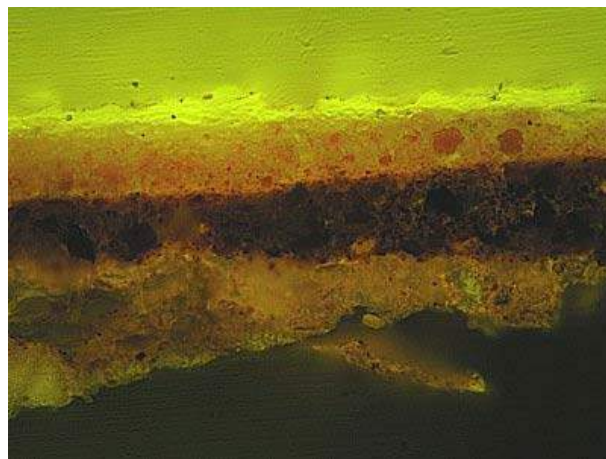
**BAC-3: Anaranjado**

Capa N°	Color	Espesor (μ)	Pigmentos	Aglutinantes
1	marrón claro	0-20	calcita, arcillas (tr.)	cola animal
2	rojo parduzco	45	tierra roja, negro carbón, calcita, albayalde (tr.)	aceite de linaza
3	rojo	40	bermellón, tierras (tr.), minio de plomo (tr.)	aceite de linaza
4	anaranjado	25	minio de plomo, tierras (tr.)	aceite de linaza
5	pardo translúcido	5	calcita, arcillas, oxalatos	aceite de linaza, resina de conífera, cola animal (tr.)

Las capas 1 y 2 forman el aparejo de preparación. La capa 1 es un resto de capa de nivelación. La capa 2 es la imprimación oleosa de color rojo. El color rojo, como el verde, consta de dos capas. La base en este caso es de bermellón, existiendo una pincelada más fina, superficial de minio anaranjado.



BAC-3, 500 X



BAC-3, 500 X, luz UV



4.- Conclusiones

PREPARACIÓN

Es una preparación doble en la que aparece una primera capa inferior de espesor variable (0-120 μ), de calcita y cola animal. Está cubierta por una segunda capa, más uniforme (40-180 μ) de tierra roja al óleo, aglutinada con aceite de linaza. Es una preparación habitual en pinturas de escuela española en el siglo XVII y parte del siglo XVIII. En particular fue usada por la escuela granadina del siglo XVII y en particular, muchos de sus representantes (Alonso Cano, Bocanegra, etc...) de manera frecuente.

CAPAS DE COLOR

Son capas al óleo. Se ha detectado principalmente aceite de linaza como aglutinante de las capas. Los pigmentos encontrados son los siguientes:

blancos:	albayalde, calcita
negros:	negro carbón
rojos:	bermellón, tierra roja
verdes:	verde de cobre artificial (verditer)
amarillos:	amarillo de plomo y estaño

En la superficie se detecta un barniz fino que contiene aceite de linaza y resina de conífera, acompañado por partículas de polvo y oxalatos. También se detectan restos de cola animal.

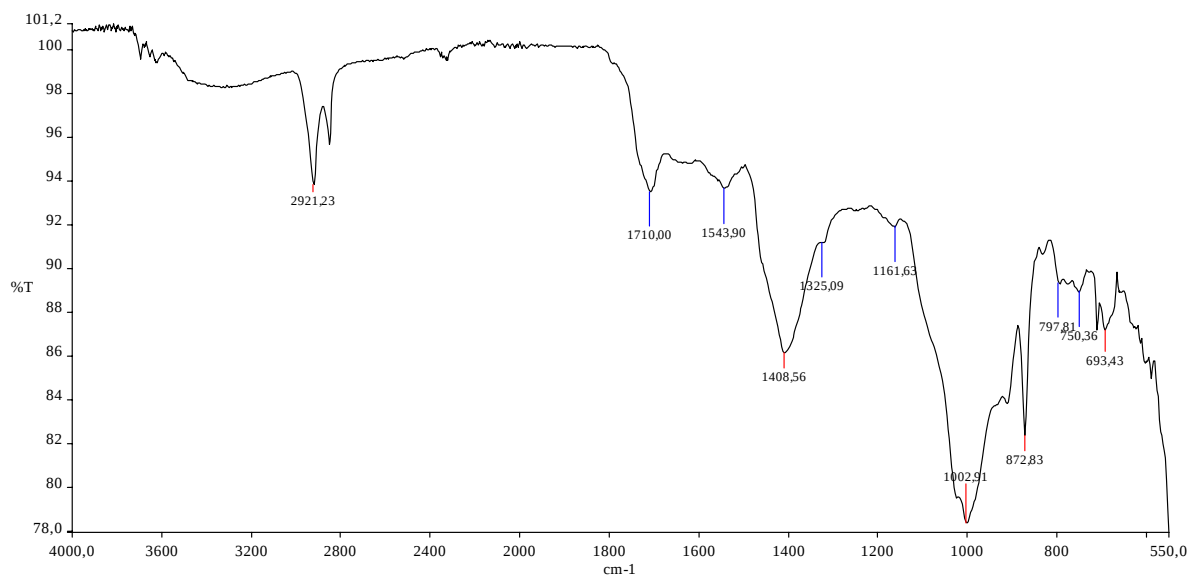
1 de junio de 2014

Fdo. Enrique Parra Crego
Dr.en CC. Químicas

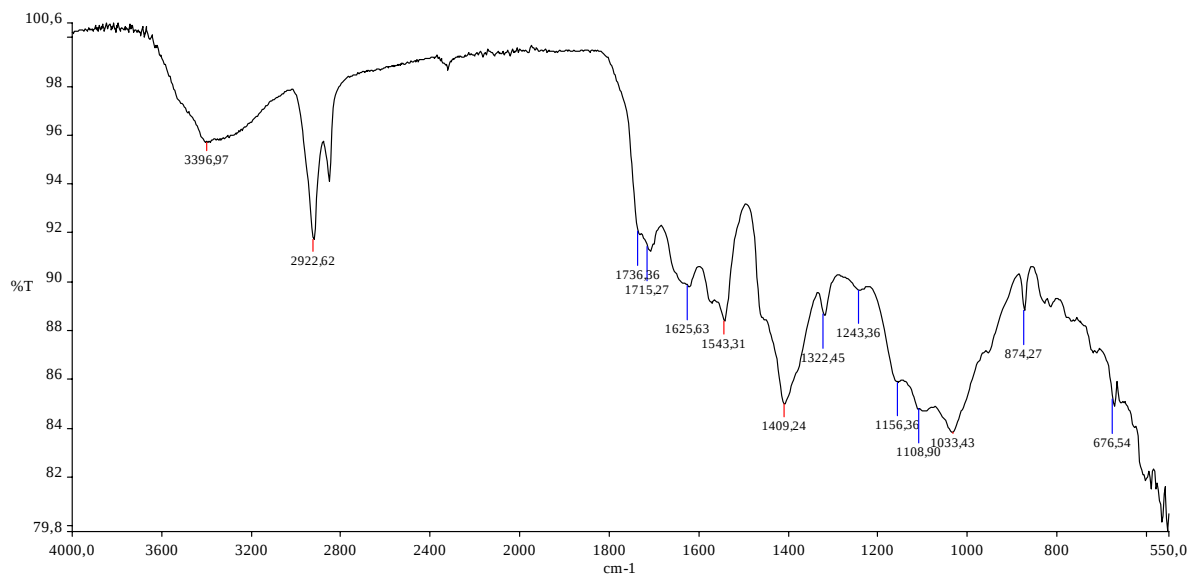


ANEXO GRÁFICO

ESPECTROSCOPIA DE IR



Preparación (capa 1), muestra BAC-2

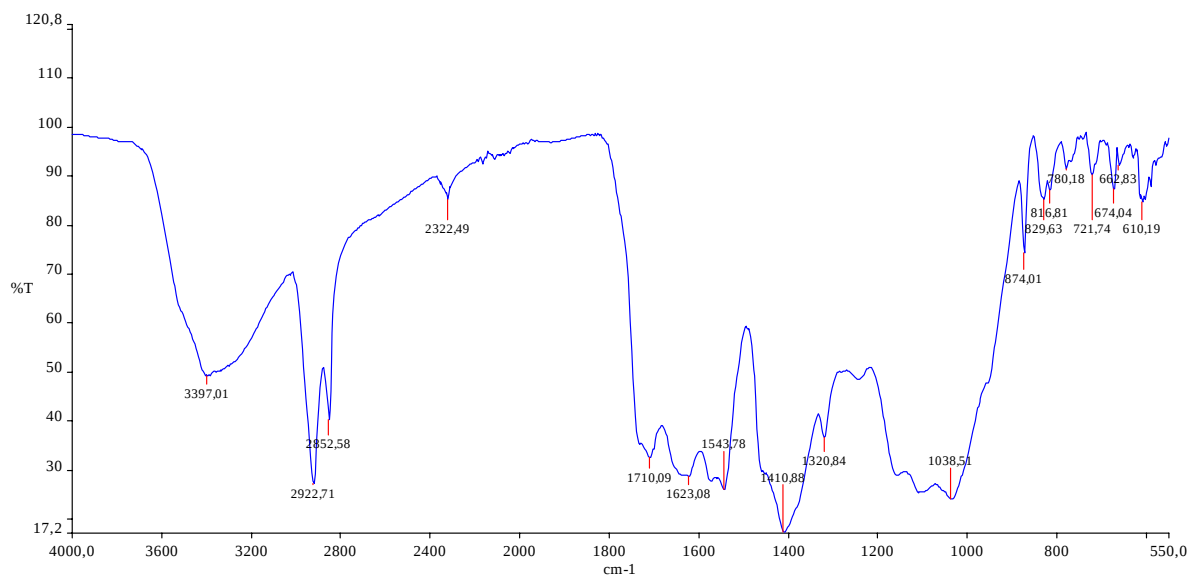


Superficie de la muestra BAC-1

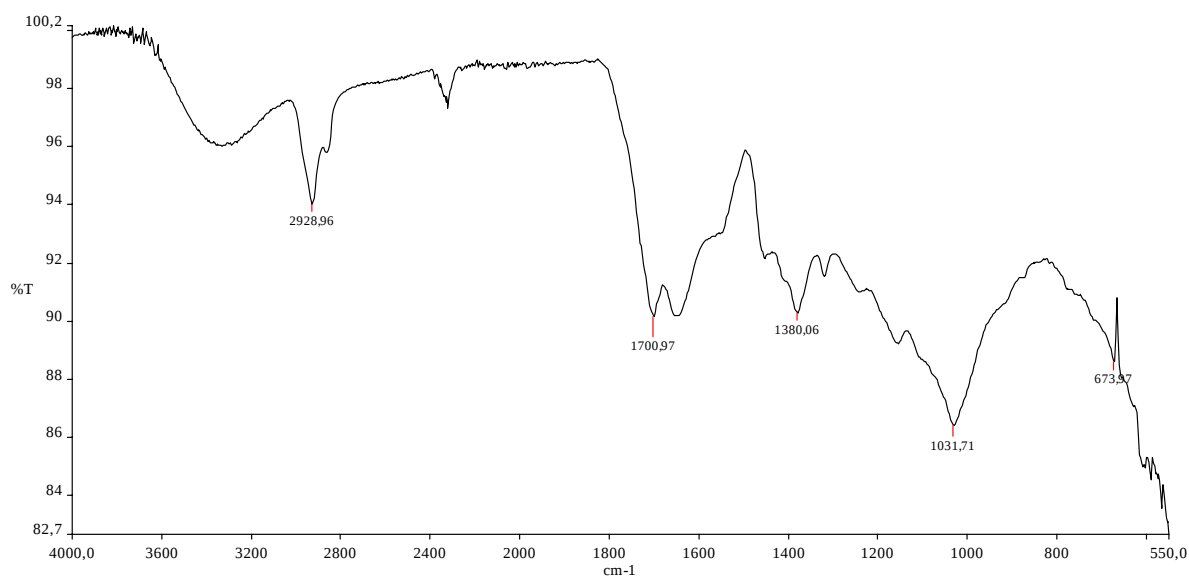


LARCO QUÍMICA Y ARTE S.L.

Tlf y Fax 91 8162636 // Móvil 687 910312. C/. Nebli 54. 28691 Villanueva de la Cañada. Madrid. *email* larcoquimica@hotmail.com



Superficie de la muestra BAC-2



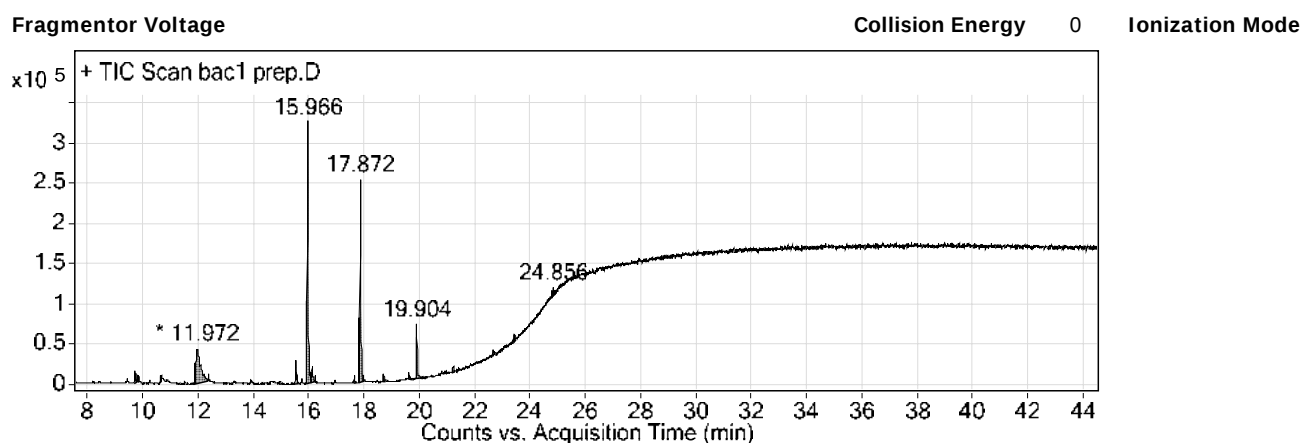
Superficie de la muestra BAC-3

CROMATOGRAFÍA DE GASES / ESPECTROMETRÍA DE MASAS

Data File	bac1 prep.D	Sample Name	bac1prep
Sample Type		Position	4
Instrument Name	GC-MS5977	User Name	
Acq Method	Acidos Grasos splitles 85_2_10_300_20.M	Acquired Time	5/27/2014 10:56:25 PM
IRM Calibration Status	Not Applicable	DA Method	nis.m
Comment			

Expected Barcode		Sample Amount	
Dual Inj Vol	3	TuneName	ATUNE.U
TunePath	D:\MassHunter\GCMS\1\5977\	MSFirmwareVersion	6.00.19

OperatorName		RunCompletedFlag	True
Acquisition SW Version	MassHunter GC/MS Acquisition B.07.00 SP2.1654 29-Aug-2013 Copyright © 1989-2013 Agilent Technologies, Inc.		



User Chromatogram Peak List

RT	Height	Height %	Area	Area %	Area Sum %	Base Peak m/z	Width
9,712	15792	4,81	52704	6,91	2,16	200	0,043
11,972	42788	13,04	524914	68,84	21,5		0,468
15,537	29664	9,04	78466	10,29	3,21	145	0,035
15,966	328129	100	762476	100	31,23	74	0,033
16,123	19143	5,83	65322	8,57	2,68	187	0,046
17,648	9778	2,98	20688	2,71	0,85	55	0,031
17,872	252259	76,88	618843	81,16	25,35	74	0,037
18,712	9246	2,82	23932	3,14	0,98	207	0,038
19,904	69396	21,15	152654	20,02	6,25	145	0,037
24,856	10176	3,1	18820	2,47	0,77	207	0,026

Compound Table

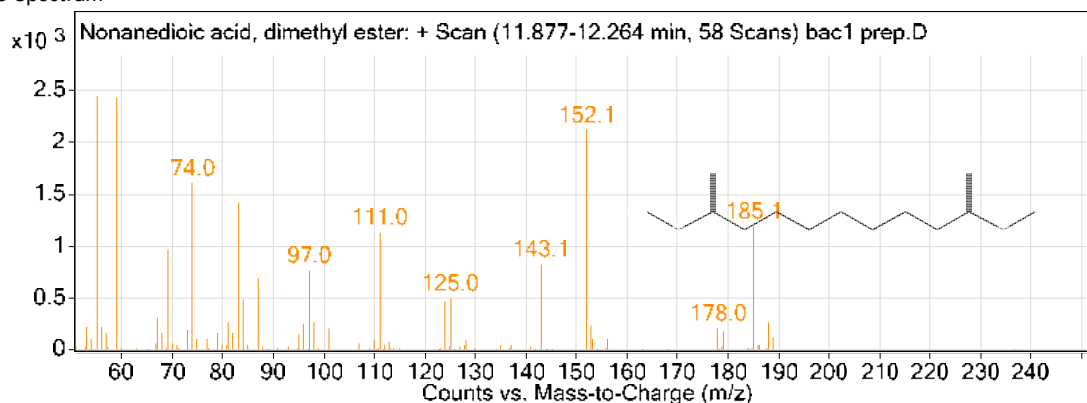
Compound Label	RT	Name	Formula	MFG Formula
11.972; Nonanedioic acid, dimethyl ester; C11H20O4	11,972	Nonanedioic acid, dimethyl ester	C11H20O4	C11H20O4



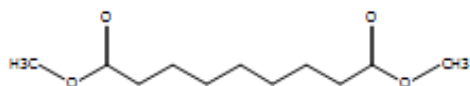
15.966; palmitic acid metil ester; C17H34O2	15,966	palmitic acid metil ester	C17H34O2	C17H34O2	
17.872; Methyl stearate; C19H38O2	17,872	Methyl stearate	C19H38O2	C19H38O2	
18.712; Cyclotrisiloxane, hexamethyl-; C6H18O3Si3	18,712	Cyclotrisiloxane, hexamethyl-	C6H18O3Si3	C6H18O3Si3	
19.904; 2,4,5-Trifluorobenzyl alcohol, methyl ether; C8H7F3O	19,904	2,4,5-Trifluorobenzyl alcohol, methyl ether	C8H7F3O	C8H7F3O	
16-Methyl-heptadecane-1,2-diol, isopropylidene derivative; C21H42O2		16-Methyl-heptadecane-1,2-diol, isopropylidene derivative	C21H42O2	C21H42O2	
Eicosanoic acid, methyl ester; C21H42O2		Eicosanoic acid, methyl ester	C21H42O2	C21H42O2	
Methyl 20-methyl-heneicosanoate; C23H46O2		Methyl 20-methyl-heneicosanoate	C23H46O2	C23H46O2	

Compound Label	Name	RT	Algorithm
11.972; Nonanedioic acid, dimethyl ester; C11H20O4	Nonanedioic acid, dimethyl ester	11,972	Spectrum Extraction

MS Spectrum



Compound Structure

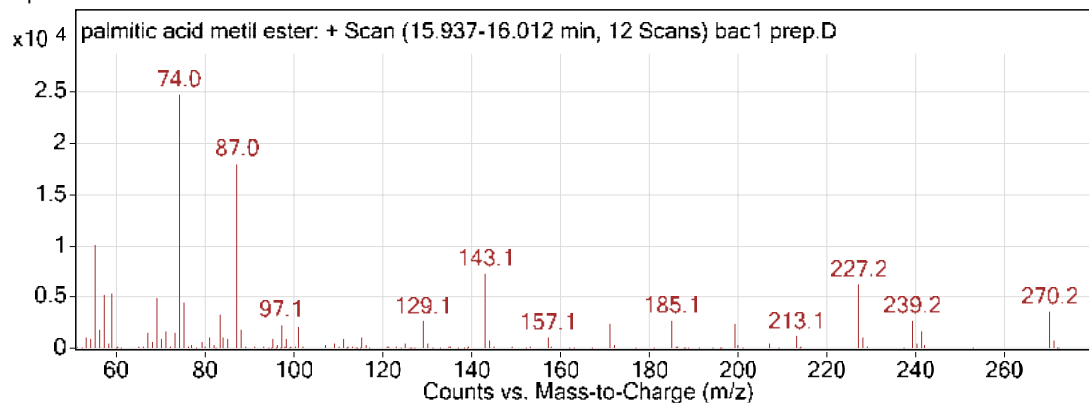


Compound Label	Name	RT	Algorithm
----------------	------	----	-----------



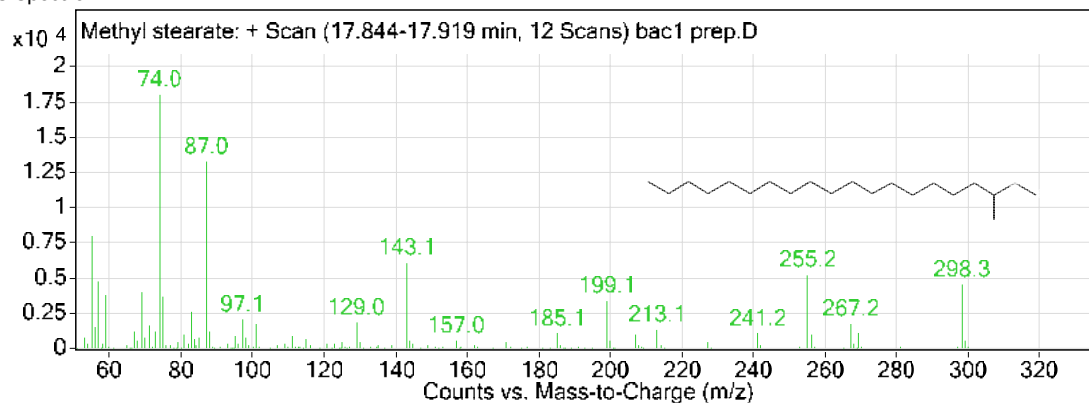
15.966; palmitic acid metil ester; C17H34O2	palmitic acid metil ester	15,966	Spectrum Extraction
---	----------------------------------	--------	---------------------

MS Spectrum

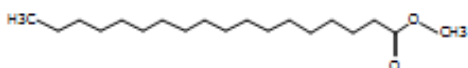


Compound Label	Name	RT	Algorithm
17.872; Methyl stearate; C19H38O2	Methyl stearate	17,872	Spectrum Extraction

MS Spectrum



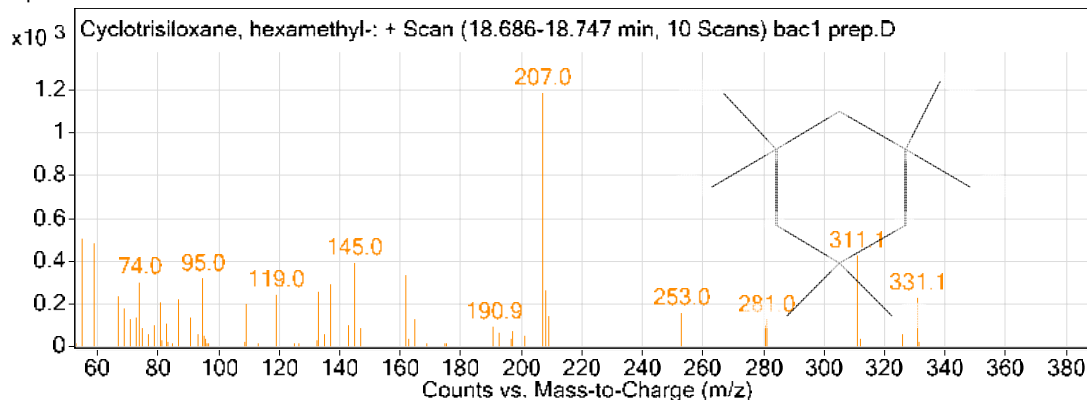
Compound Structure



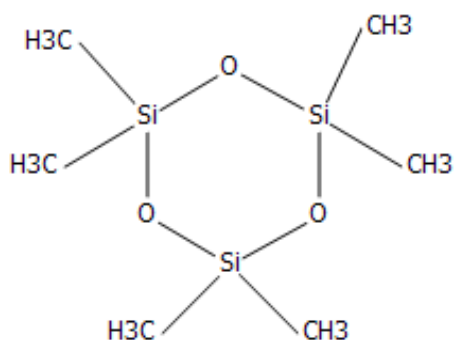


Compound Label	Name	RT	Algorithm
18.712; Cyclotrisiloxane, hexamethyl-; C ₆ H ₁₈ O ₃ Si ₃	Cyclotrisiloxane, hexamethyl-	18,712	Spectrum Extraction

MS Spectrum

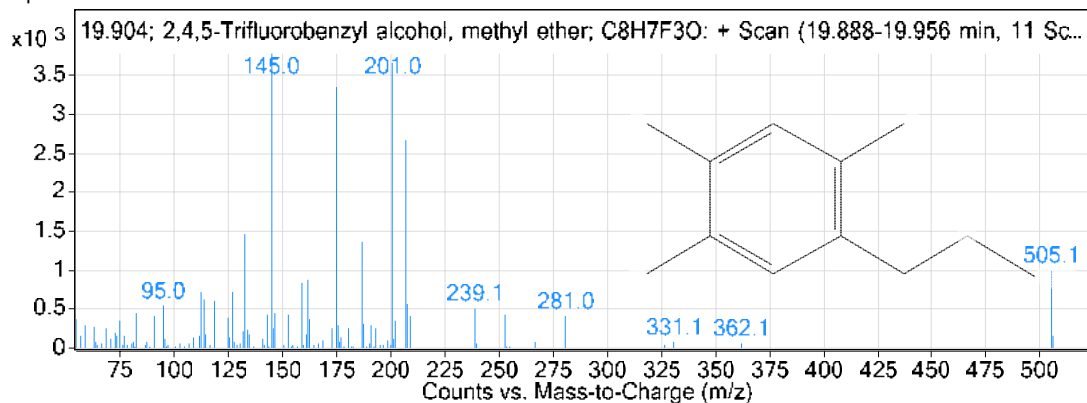


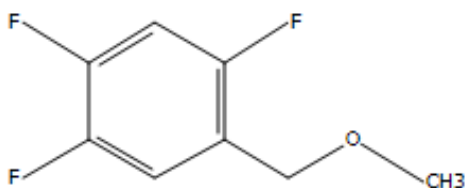
Compound Structure



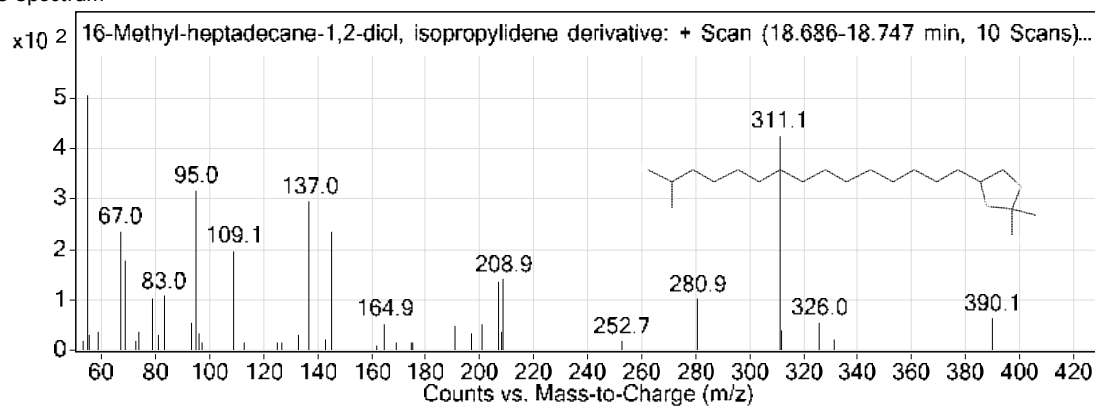
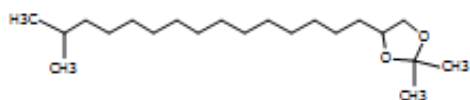
Compound Label	Name	RT	Algorithm
19.904; 2,4,5-Trifluorobenzyl alcohol, methyl ether; C ₈ H ₇ F ₃ O	2,4,5-Trifluorobenzyl alcohol, methyl ether	19,904	Spectrum Extraction

MS Spectrum



**Compound Structure**

Compound Label	Name	Algorithm
16-Methyl-heptadecane-1,2-diol, isopropylidene derivative; C ₂₁ H ₄₂ O ₂	16-Methyl-heptadecane-1,2-diol, isopropylidene derivative	Spectrum Extraction

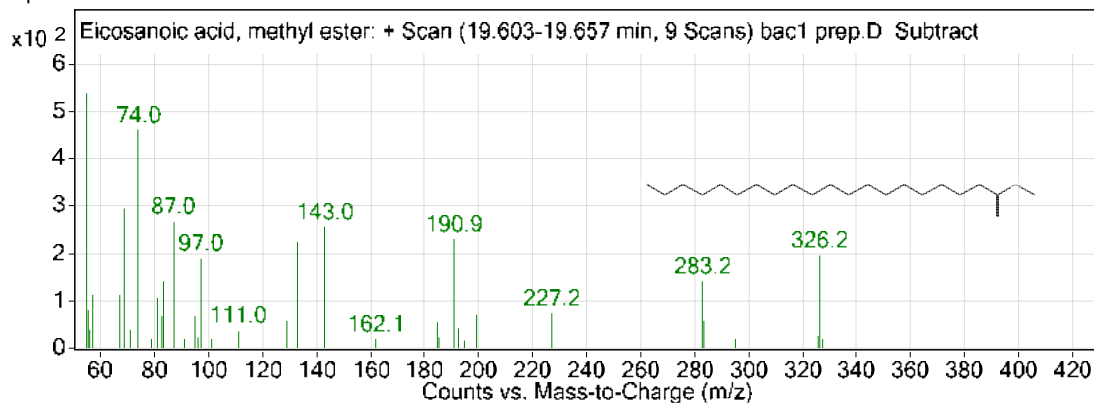
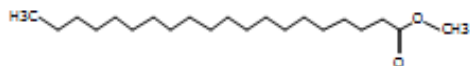
MS Spectrum**Compound Structure**

Compound Label	Name	Algorithm
----------------	------	-----------



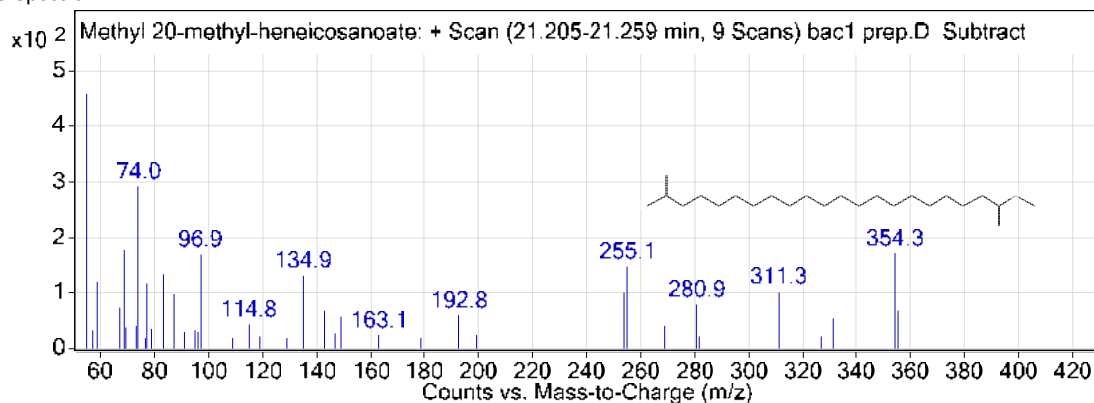
Eicosanoic acid, methyl ester; C ₂₁ H ₄₂ O ₂	Eicosanoic acid, methyl ester	Spectrum Extraction
---	--------------------------------------	---------------------

MS Spectrum

**Compound Structure**

Compound Label	Name	Algorithm
Methyl 20-methyl-heneicosanoate; C ₂₃ H ₄₆ O ₂	Methyl 20-methyl-heneicosanoate	Spectrum Extraction

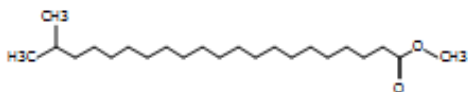
MS Spectrum

**Compound Structure**



LARCO QUÍMICA Y ARTE S.L.

Tlf y Fax 91 8162636 // Móvil 687 910312. C/. Nebli 54. 28691 Villanueva de la Cañada. Madrid. *email* larcoquimica@hotmail.com



--- End Of Report ---

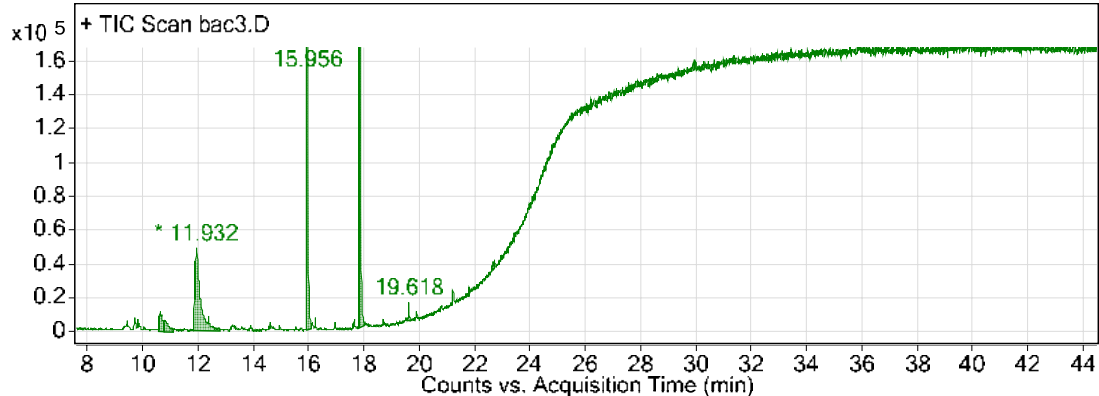


Data File bac3.D
Sample Type
Instrument Name GC-MS5977
Acq Method Acidos Grasos splitles 85_2_10_300_20.M
IRM Calibration Status Not Applicable
Comment

Sample Name bac3
Position 5
User Name
Acquired Time 5/27/2014 11:49:28 PM
DA Method nis.m

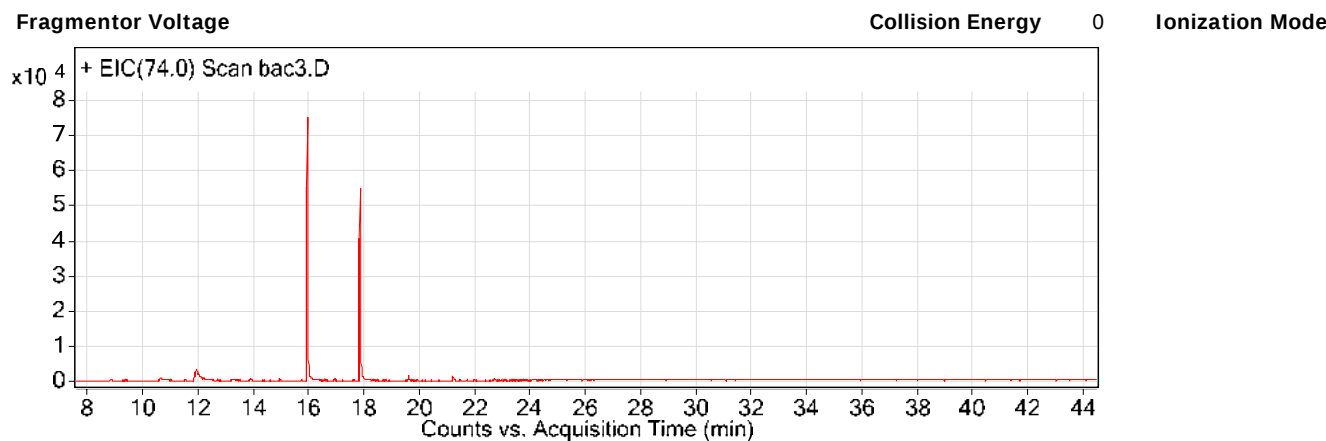
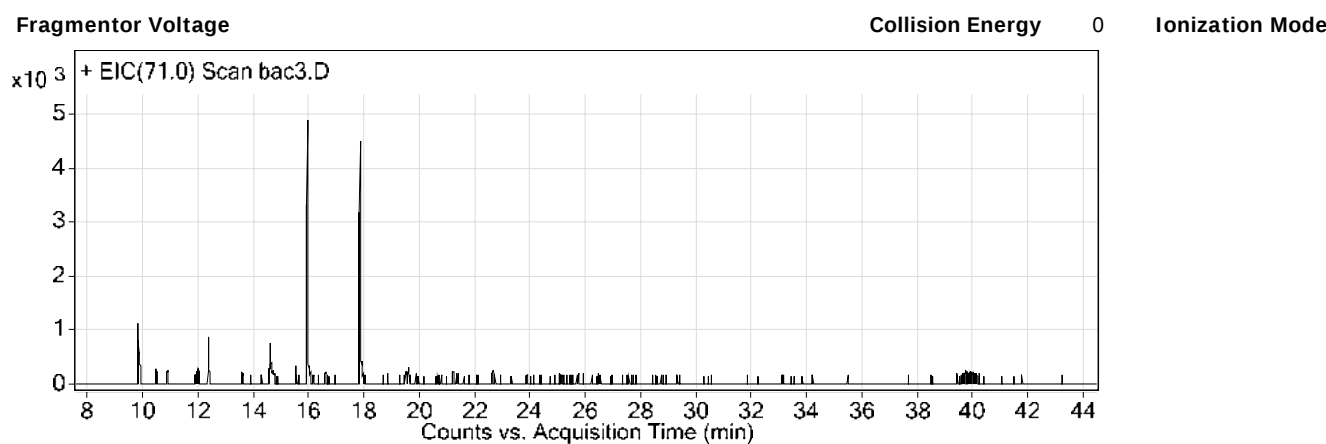
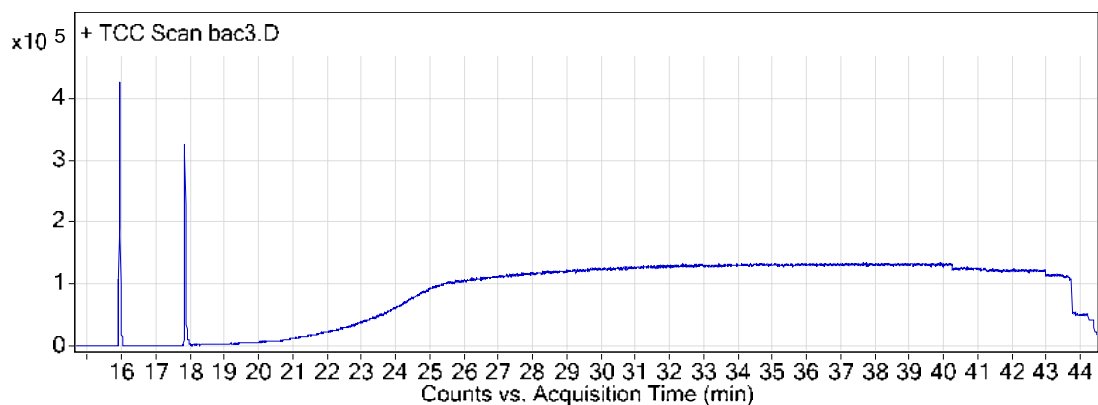
Expected Barcode**Dual Inj Vol** 3**TunePath** D:\MassHunter\GCMS\1\5977**Sample Amount****TuneName** ATUNE.U**MSFirmwareVersion** 6.00.19**OperatorName**

Acquisition SW Version MassHunter GC/MS
Acquisition B.07.00 SP2.1654
29-Aug-2013 Copyright ©
1989-2013 Agilent
Technologies, Inc.

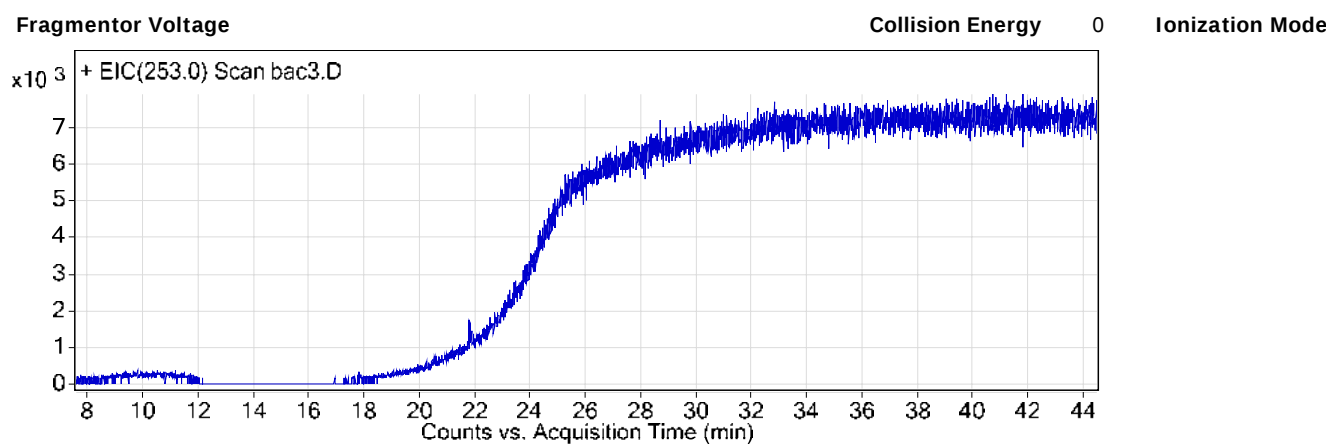
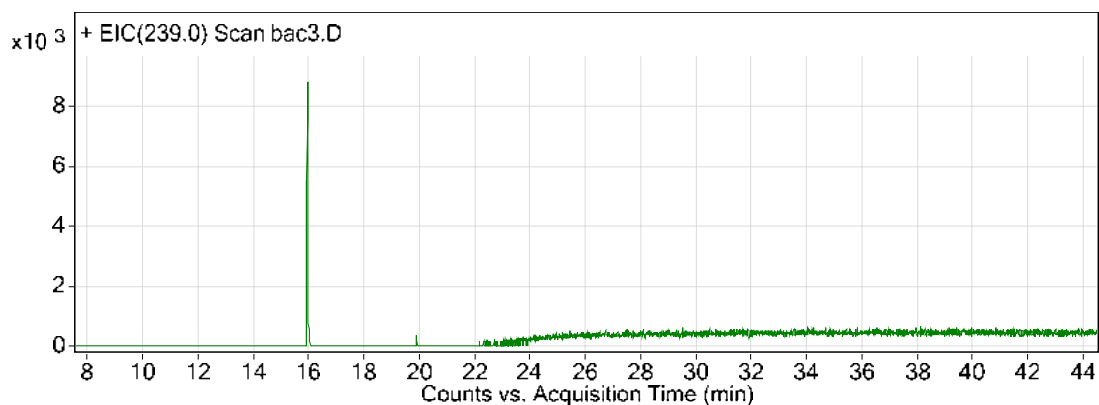
RunCompletedFlag True**Fragmentor Voltage****Collision Energy** 0**Ionization Mode****User Chromatogram Peak List**

RT	Height	Height %	Area	Area %	Area Sum %	Base Peak m/z	Width
10,628	12021	2,64	82074	8,05	3,09		0,183
10,805	6650	1,46	71298	6,99	2,69		0,319
11,932	48625	10,68	650206	63,77	24,49		0,978
15,956	455152	100	1019638	100	38,4	74	0,034
17,86	355878	78,19	810833	79,52	30,54	74	0,033
19,618	10645	2,34	20962	2,06	0,79	207	0,033

Fragmentor Voltage**Collision Energy** 0**Ionization Mode**

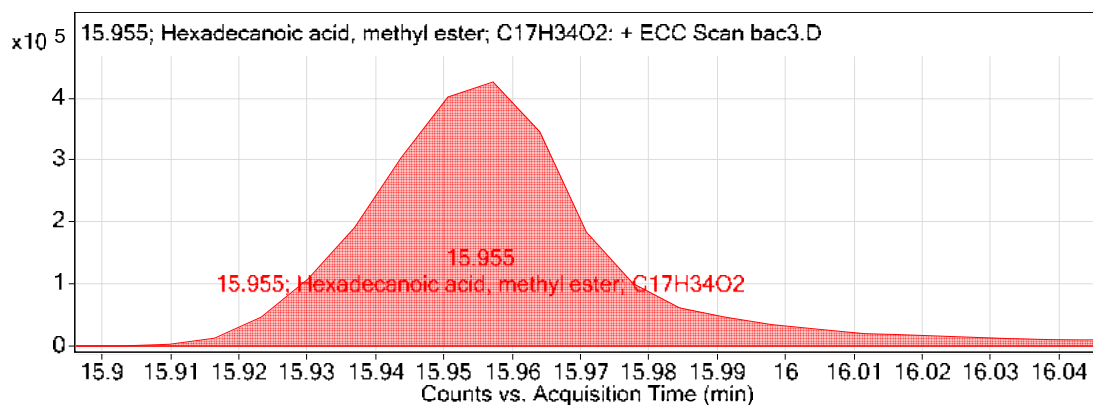


Fragmentor Voltage Collision Energy 0 Ionization Mode

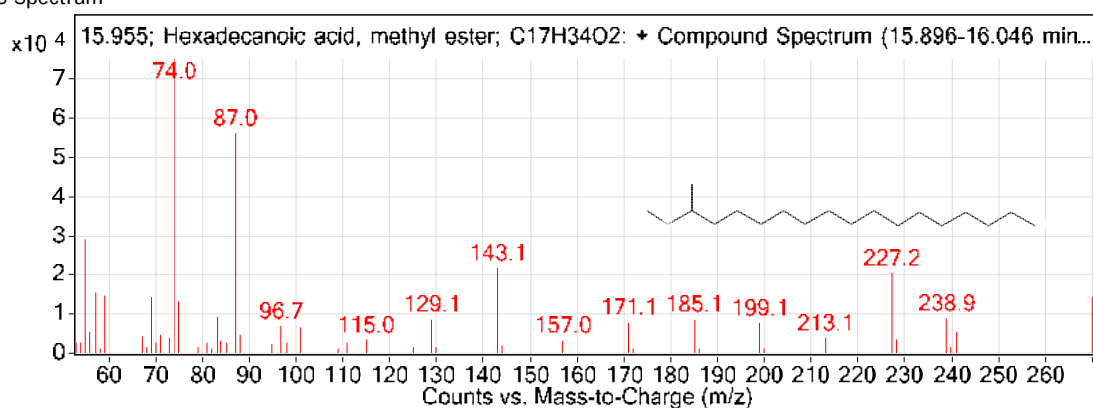
**Compound Table**

Compound Label	RT	Name	Formula	MFG Formula
15.955; Hexadecanoic acid, methyl ester; C17H34O2	15,955	Hexadecanoic acid, methyl ester	C17H34O2	C17H34O2
17.860; Methyl stearate; C19H38O2	17,86	Methyl stearate	C19H38O2	C19H38O2
Octanedioic acid, dimethyl ester; C10H18O4		Octanedioic acid, dimethyl ester	C10H18O4	C10H18O4
Octanedioic acid, dimethyl ester; C10H18O4		Octanedioic acid, dimethyl ester	C10H18O4	C10H18O4
Nonanedioic acid, dimethyl ester; C11H20O4		Nonanedioic acid, dimethyl ester	C11H20O4	C11H20O4
palmitic acid metil ester; C17H34O2		palmitic acid metil ester	C17H34O2	C17H34O2
Methyl stearate; C19H38O2		Methyl stearate	C19H38O2	C19H38O2
Eicosanoic acid, methyl ester; C21H42O2		Eicosanoic acid, methyl ester	C21H42O2	C21H42O2

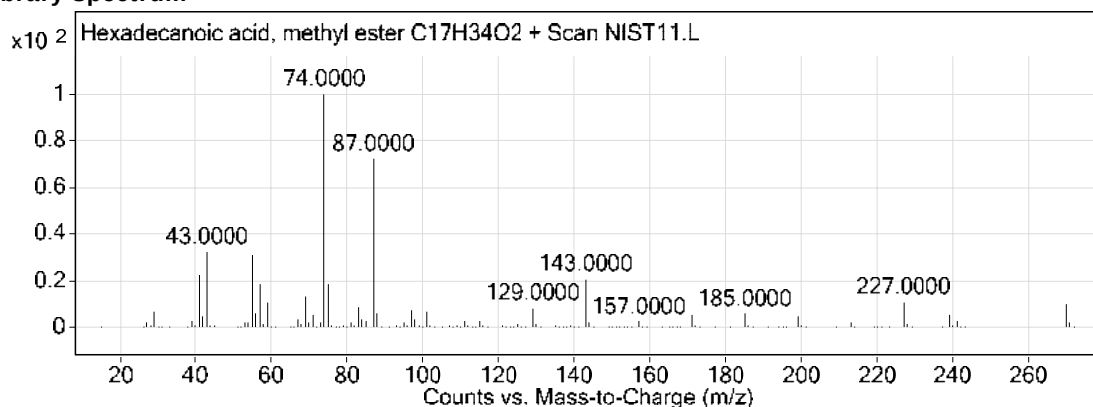
Compound Label	Name	m/z	RT	Algorithm
15.955; Hexadecanoic acid, methyl ester; C17H34O2	Hexadecanoic acid, methyl ester	74	15,955	Find by Chromatogram Deconvolution



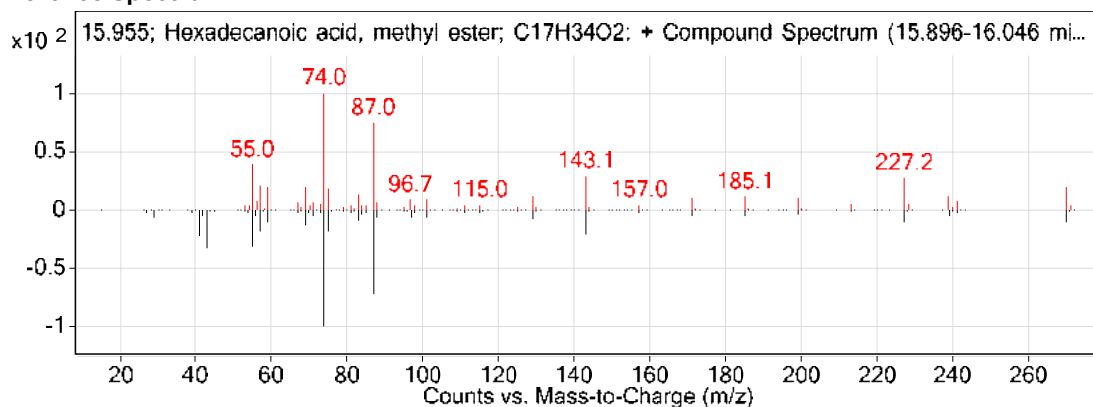
MS Spectrum

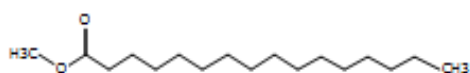


Library Spectrum

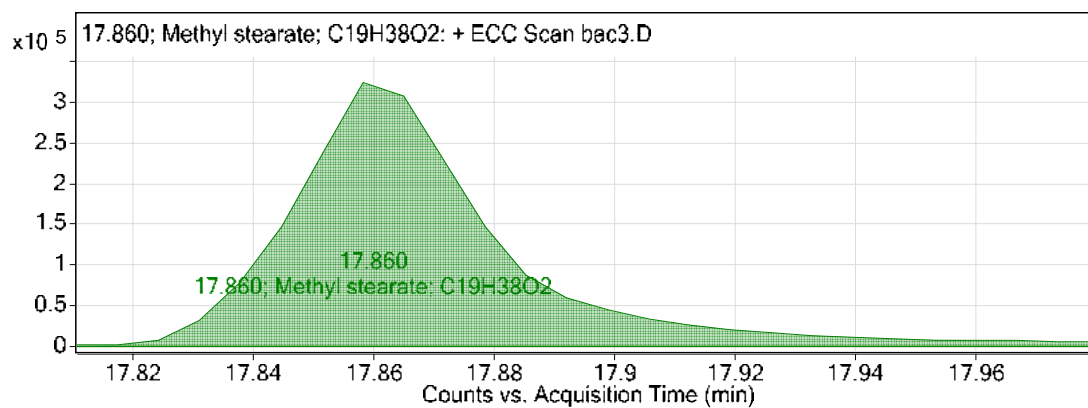


Difference Spectrum

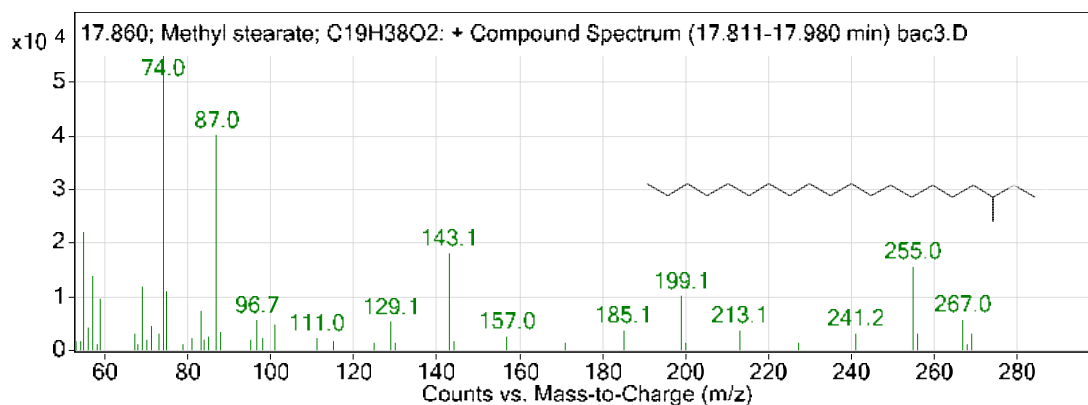


**Compound Structure**

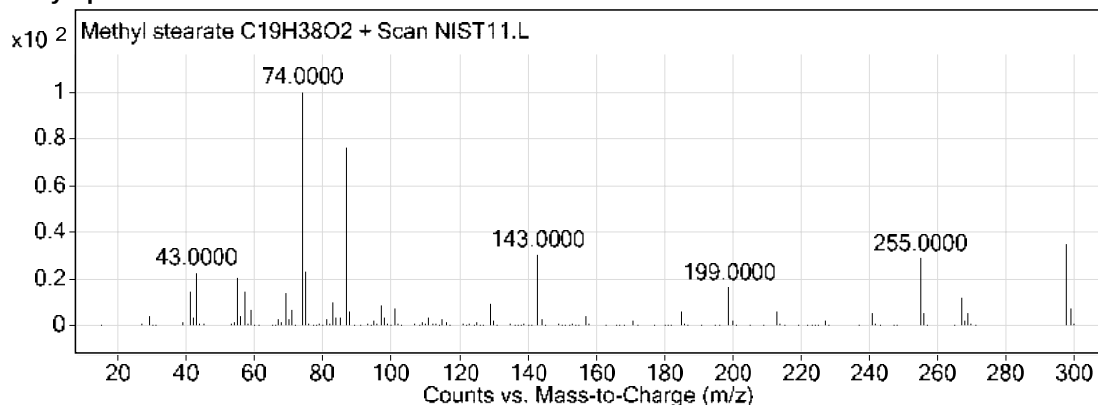
Compound Label	Name	<i>m/z</i>	RT	Algorithm
17.860; Methyl stearate; C19H38O2	Methyl stearate	74	17,86	Find by Chromatogram Deconvolution



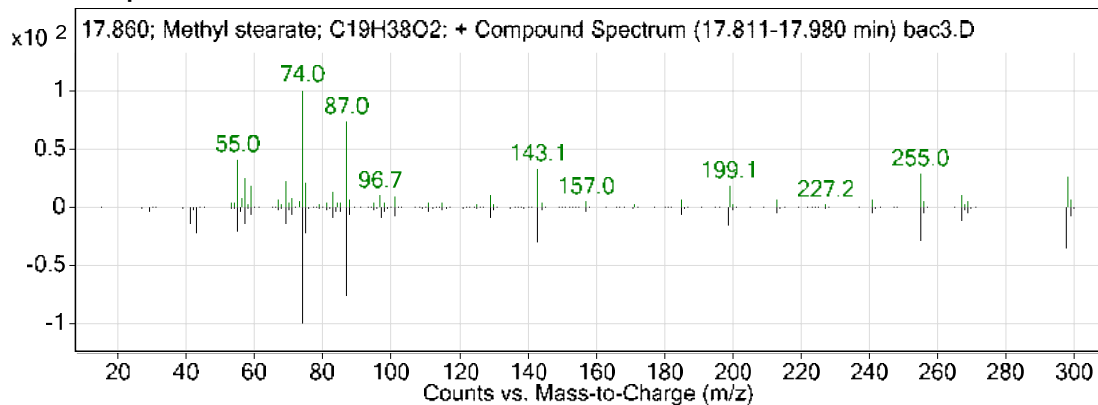
MS Spectrum



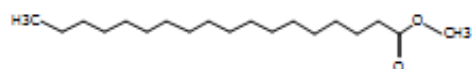
Library Spectrum



Difference Spectrum



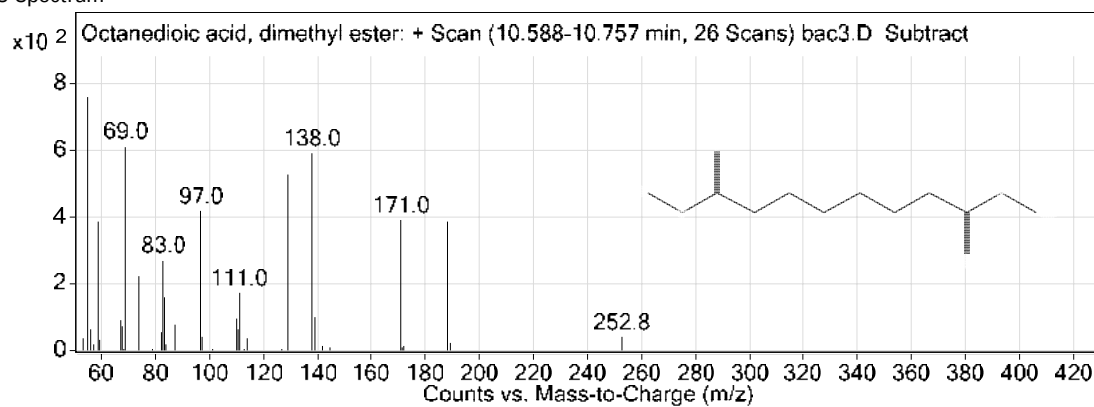
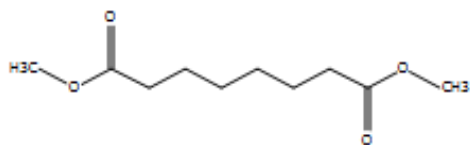
Compound Structure





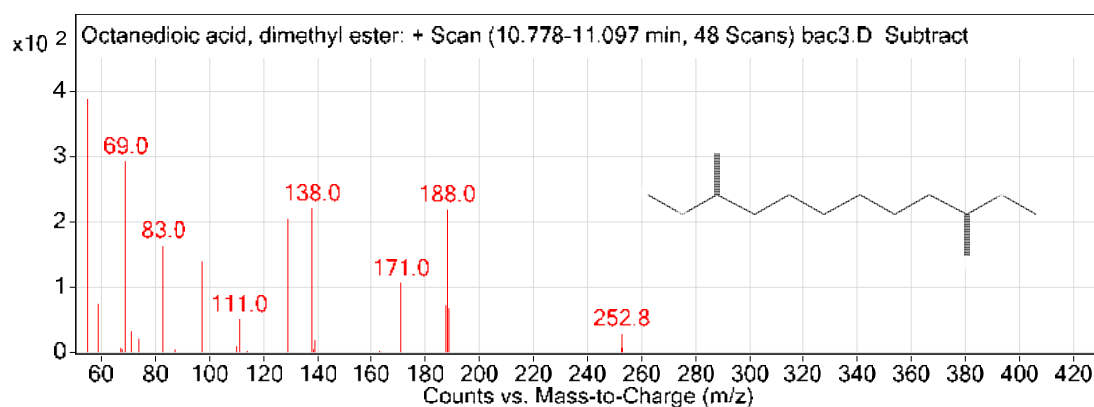
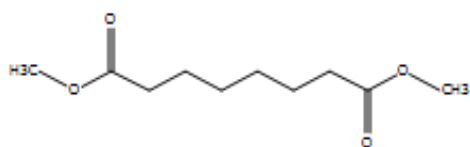
Compound Label	Name	Algorithm
Octanedioic acid, dimethyl ester; C ₁₀ H ₁₈ O ₄	Octanedioic acid, dimethyl ester	Spectrum Extraction

MS Spectrum

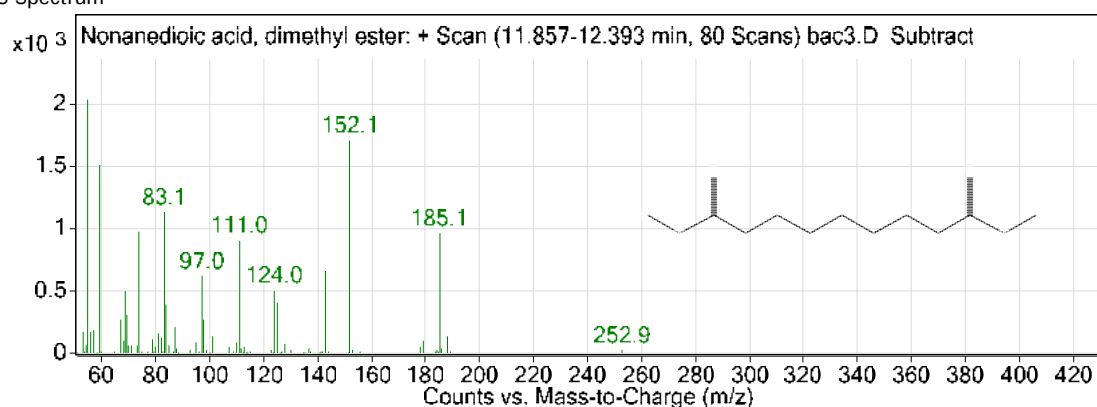
**Compound Structure**

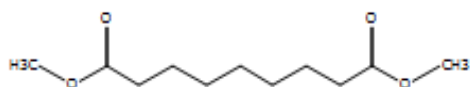
Compound Label	Name	Algorithm
Octanedioic acid, dimethyl ester; C ₁₀ H ₁₈ O ₄	Octanedioic acid, dimethyl ester	Spectrum Extraction

MS Spectrum

**Compound Structure**

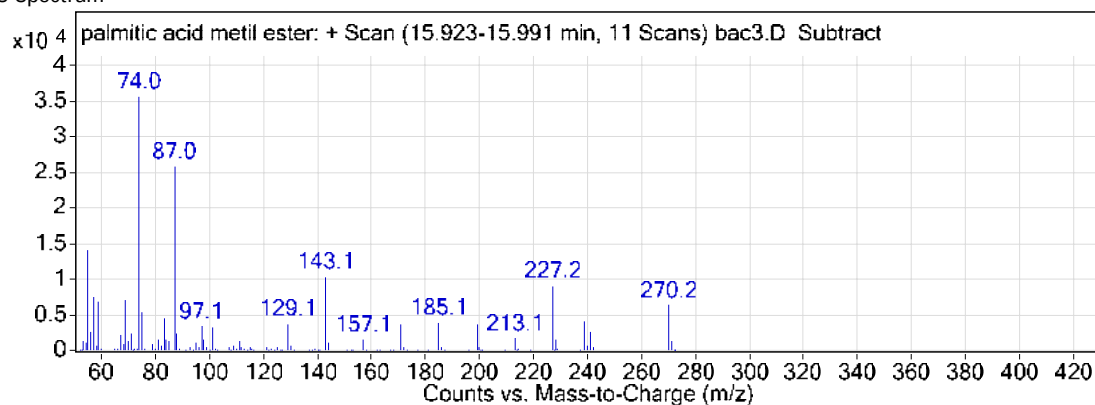
Compound Label	Name	Algorithm
Nonanedioic acid, dimethyl ester; C ₁₁ H ₂₀ O ₄	Nonanedioic acid, dimethyl ester	Spectrum Extraction

MS Spectrum**Compound Structure**



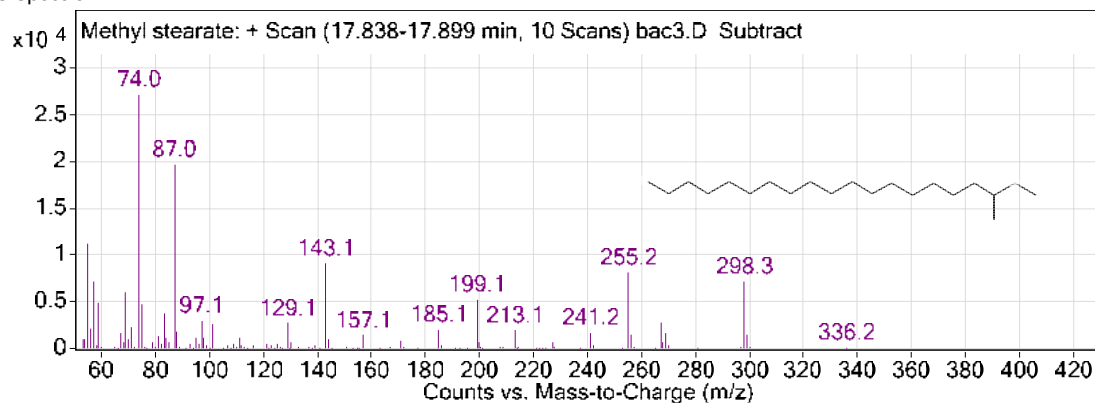
Compound Label	Name	Algorithm
palmitic acid metil ester; C17H34O2	palmitic acid metil ester	Spectrum Extraction

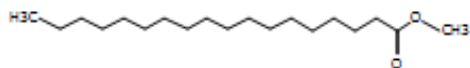
MS Spectrum



Compound Label	Name	Algorithm
Methyl stearate; C19H38O2	Methyl stearate	Spectrum Extraction

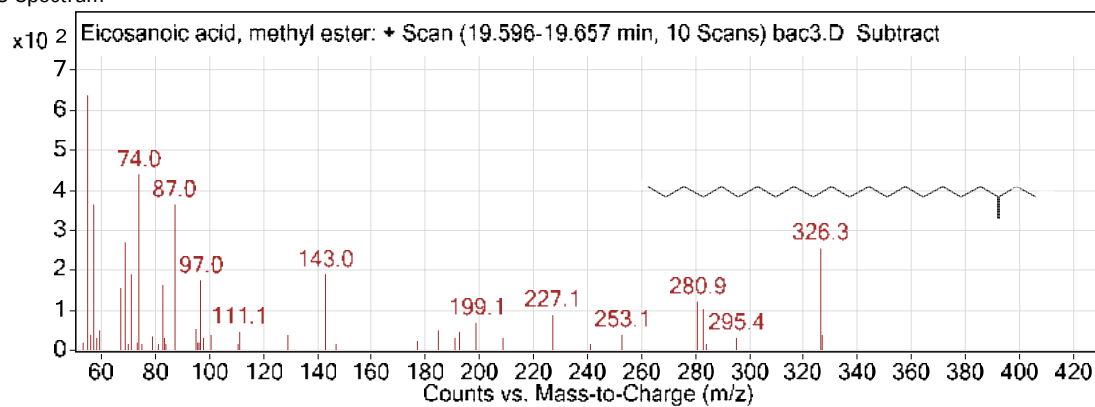
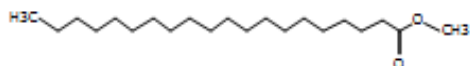
MS Spectrum



**Compound Structure**

Compound Label	Name	Algorithm
Eicosanoic acid, methyl ester; C21H42O2	Eicosanoic acid, methyl ester	Spectrum Extraction

MS Spectrum

**Compound Structure**

--- End Of Report ---



LARCO QUÍMICA Y ARTE S.L.

Tlf y Fax 91 8162636 // Móvil 687 910312. C/. Nebli 54. 28691 Villanueva de la Cañada. Madrid. *email* larcoquimica@hotmail.com

MICROANÁLISIS MEB/EDX

Los elementos entre paréntesis son minoritarios (< 10 %)

Muestra nº 1	Capa nº	Elementos
BAC-1	Capa 1	Si, Ca (Na, Mg, Al, Pb, Cl, S, K, Fe)
	Capa 2	Al, Si, Cu (Mg, Cl, K, Fe)
	Capa 3	Pb, Cu (Ca, Cl, Sn)
BAC-2	Capa 1	Ca (Pb)
	Capa 3	Pb (Hg, S, Ca, Al, Si)
BAC-3	Capa 1	Ca (Si, Pb)
	Capa 3	Hg, S (Al, Si, Pb)
	Capa 4	Pb (Al, Si)

Los datos de atribución, fecha y otros aspectos técnicos de la obra, que puedan haber sido modificados en el curso de la continua investigación de las colecciones, son los que figuraban en los archivos de la Academia en el momento de la intervención, cuya fecha aparece en el informe. Las eventuales discrepancias entre los registros publicados y los informes de restauración se deben a la incorporación continua de nuevos datos como resultado de sucesivos estudios.



Real Academia
de Bellas Artes
de San Fernando
rabasf.com