

Nº de inventario V 23
Nº de informe 276
Fecha 2006

Titulo Gladiador Borguese
Colección Velázquez
Materiales Vaciado yeso

Anexo 1
Análisis químicos
Enrique Parra Crego

**ANÁLISIS QUÍMICO DEL SOPORTE DE YESO Y LA PINTURA DE LA
COLECCIÓN DE VACIADOS DE ESCAYOLA DE LA COLECCIÓN
VELÁZQUEZ (REAL ACADEMIA DE BELLAS ARTES DE S.
FERNANDO, MADRID)**

Enrique Parra Crego

12 de febrero de 2006

Dr. en CC. Químicas

ANÁLISIS QUÍMICO DEL SOPORTE DE YESO Y LA PINTURA DE LA COLECCIÓN DE VACIADOS DE ESCAYOLA DE LA COLECCIÓN VELÁZQUEZ (REAL ACADEMIA DE BELLAS ARTES DE S. FERNANDO, MADRID)

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 ambiental/análisis elemental por energía dispersiva de rayos X (ESEM/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
ECV-1	Gladiador Borgese (3765). Torso, color gris oscuro
ECV-2	Gladiador Borgese (3765). Tronco, color gris oscuro
ECV-3	Gladiador Borgese (3765). Cabeza. Gris mate y acazuelado
ECV-4	Gladiador Borgese (3765). Brazo derecho
ECV-5	Gran Capitán (428-A), blanco
ECV-6	Germánico (268-A), blanco
ECV-7	Baco (430 J), blanco

3.- Resultados

SOPORTES DE YESO

Los soportes de yeso son todos muy similares entre sí. Contienen fundamentalmente yeso (sulfato de calcio dihidrato) y en menor medida anhidrita (sulfato de calcio anhidro) (del orden del 1-5%). Aparecen también trazas de calcita, y arcillas, así como posiblemente (también a nivel de trazas) dolomita. Sólo la muestra ECV-4 posee una traza de óxido de hierro, como elemento diferenciador, pero poco significativo. Más significativo es el hecho de que la muestra ECV-5 posee un yeso mucho más puro que todos los demás. Su color es completamente blanco y no se detectan carbonatos (calcita y dolomita) dentro del límite de detección de las técnicas utilizados. Estos análisis son, como vemos, muy similares a los descritos para informes anteriores de la misma colección.

CAPAS DE COLOR

Copiamos en este punto los tipos de pintura descritos en los informes anteriores para seguir comparando los resultados

PINTURA 1:

Es la más antigua y contiene blanco de plomo con trazas de calcita, cuarzo y yeso, aglutinados con aceite de nueces (analizado por separado en el informe anterior). Es una pintura del siglo XVII o posterior. A menudo aparece aplicada en dos fases, que corresponden a dos intervenciones en tiempos similares.

PINTURA 2:

Contiene blanco de plomo, yeso y sulfato de bario como componentes principales y luego trazas de calcita y cuarzo. En una de las muestras incorpora algunos granos aislados de azul ultramar artificial. El aglutinante es aceite de linaza. Es una pintura de la segunda mitad del siglo XIX o posterior.

PINTURA 3:

Es similar a la anterior, pero incorpora blanco de zinc en cantidades importantes. El aglutinante es aceite de linaza. Es una pintura de la segunda mitad del siglo XIX o posterior, y más moderna que la 2, pues a veces la cubre.

PINTURA 4:

Contiene esencialmente blanco de zinc, con pequeñas cantidades de blanco de plomo, sulfato de bario, trazas de calcita y cuarzo. El aglutinante es caseína acuosa, esto es, se trata de un temple o una emulsión acuosa moderna, ya que también aparece en algunos análisis aceite de linaza en su análisis.

PINTURA 5

Hay un 5º tipo de pintura que afecta a algunas de estas esculturas. Es una pintura rica en titanio y calcio, lo que indica que contiene blanco de titanio y calcita como componentes principales. De esta pintura aparecen diferentes colores, siempre en tonos claros, como el amarillo, el blanco y el rosado. Está aglutinada con aceite de nueces, resina de conífera y cera de parafina.

Ninguna de ellas, si comparamos estas muestras con las del informe de mayo de 2004, es original.

ECV-1: Gladiador Borgese (3765). Torso, color gris oscuro

Capa Nº	Color	Espesor (μ)	Pigmentos	Aglutinantes
1	marrón	220	yeso, anhidrita, calcita (tr.), arcillas (tr.), dolomita (tr.)?	cola animal, aceite de linaza, resina de conífera (tr.)
2	rosado claro	80	albayalde, calcita (tr.), hematites (tr.), negro carbón (tr.) (PINTURA 1)	aceite de linaza
3	pardo translúcido	<5	-	aceite de linaza
4	blanco	25	albayalde, cuarzo, calcita (tr.) (PINTURA 1B)	aceite de linaza

5	gris translúcido irregular	0-15	negro carbón (tr.)	aceite de linaza
6	gris	65	calcita, blanco de titanio, tierras, negro carbón, dolomita (tr.) (PINTURA 5)	aceite de nueces, resina de conífera (tr.), cera de parafina

tr.: trazas

El soporte de yeso tiene color marrón porque está impregnado con aceite y resina, probablemente como base o capa aislante de la pintura al óleo que se aplica sobre el yeso con posterioridad a su creación. En esta muestra vemos tres capas de pintura. Las dos inferiores han de estar enmarcadas entre los siglos XVII y XVIII ya que no poseen pigmentos más modernos (esto es del s. XIX o el s. XX). La capa superior es posterior a 1920 por la presencia de blanco de titanio. Entre cada una de las capas de pintura se aprecia un recubrimiento orgánico sucio, probablemente procedente de la decantación de la pintura durante su secado.

Como vemos en la tabla, la primera capa de pintura corresponde a la llamada PINTURA 1. La segunda capa, mucho más blanca, es similar a la PINTURA 1 y por eso la llamamos PINTURA 1B.

ECV-2: Gladiador Borgese (3765). Tronco, color gris oscuro

Capa Nº	Color	Espesor (μ)	Pigmentos	Aglutinantes
1	pardo claro	330	yeso, anhidrita, calcita (tr.), arcillas (tr.), dolomita (tr.)?	cola animal, aceite de linaza, resina de conífera (tr.)
2	blanco – pardo (dos capas)	85	PINTURA 1	aceite de linaza
3	negro	10	negro carbón	aceite de linaza
4	gris	15	PINTURA 5	aceite de nueces, resina de conífera (tr.), cera de parafina

tr.: trazas

En esta muestra sólo se aprecian las capas de PINTURA 1 Y 5. Las capas de la PINTURA 1 están repetidas, esto es, se han aplicado dos manos de pintura blanca.

ECV-3: Gladiador Borgese (3765). Cabeza. Gris mate y acazuelado

Capa Nº	Color	Espesor (μ)	Pigmentos	Aglutinantes
1	marrón	20	yeso, anhidrita, calcita (tr.), arcillas (tr.), dolomita (tr.)?	cola animal, aceite de linaza, resina de conífera (tr.)
2	rosado claro	55	albayalde, calcita (tr.), hematites (tr.), negro carbón (tr.) (PINTURA 1)	aceite de linaza
3	pardo translúcido	5-10	-	aceite de linaza
4	blanco	60	albayalde, cuarzo, calcita (tr.) (PINTURA 1B)	aceite de linaza
5	gris translúcido irregular	15	negro carbón (tr.)	aceite de linaza
6	gris	55	calcita, blanco de titanio, tierras, negro carbón, dolomita (tr.), verde de cromo (tr.)? (PINTURA 5)	aceite de nueces, resina de conífera (tr.), cera de parafina
7	pardo oscuro translúcido	0-15	pardo orgánico	aceite de linaza
8	gris claro	50-75	calcita, blanco de titanio, tierras, negro carbón, dolomita (tr.) (PINTURA 5B)	emulsión acrílica

tr.: trazas

Vemos una secuencia muy similar a la de la muestra nº 1, pero aparece una pintura adicional en la superficie, de sección irregular. El análisis de la superficie mediante espectroscopía de IR indica que junto a los componentes céreos y óleo resinosos de la capa nº 6 aparece una banda nueva a 1200 cm^{-1} que corresponde a un adhesivo o aglutinante acrílico.

Es esta capa la que produce la escamación de la superficie con la característica formación de “cazuelas” o “conchas” que se observan en la muestra.

ECV-4: Gladiador Borgese (3765). Brazo derecho

Capa Nº	Color	Espesor (μ)	Pigmentos	Aglutinantes
1	marrón	620	yeso, anhidrita, calcita (tr.), arcillas (tr.), dolomita (tr.)?	cola animal, aceite de linaza, resina de conífera (tr.)
2	rosado claro	60	albayalde, calcita (tr.), hematites (tr.), negro carbón (tr.) (PINTURA 1)	aceite de linaza
3	pardo translúcido	<5	-	aceite de linaza
4	blanco	60	albayalde, cuarzo, calcita (tr.) (PINTURA 1B)	aceite de linaza
5	gris translúcido irregular	5	negro carbón (tr.)	aceite de linaza
6	gris	75	calcita, blanco de titanio, tierras, negro carbón, dolomita (tr.) (PINTURA 5)	aceite de nueces, resina de conífera (tr.), cera de parafina

tr.: trazas

Esta muestra es muy similar a la muestra nº 1. Sólo se diferencia en un ligerísimo cambio de espesor de las capas.

ECV-5: Gran Capitán (428-A), blanco parduzco

Capa Nº	Color	Espesor (μ)	Pigmentos	Aglutinantes
1	blanco	850	yeso, arcillas (tr.), negro carbón (tr.)	cola animal (tr.)
2	blanco	30	yeso, arcillas (tr.)	cola animal (tr.)
3	blanco	5	yeso, calcita (tr.), tierras (tr.), oxalato de calcio	cola animal
4	ocre claro	5	tierras, yeso, calcita, oxalato de calcio	cola animal

tr.: trazas

En esta muestra se aprecian varias diferencias importantes. La primera, el yeso es mucho más puro (si cabe) que en el resto de muestras analizadas hasta ahora. No aparece calcita detectable, sólo trazas de arcilla y algún grano disperso y muy pequeño de negro carbón. En esta

muestra se aprecia además la capa superficial de yeso, que en el resto de las muestras analizadas hasta ahora no hemos podido ver. Tampoco hay capa de impregnación superficial de material óleo – resinoso. La pintura tiene dos capas, una base de color blanco y un remate color ocre claro ambas ejecutadas al temple de cola animal.

ECV-6: Germánico (268-A), blanco parduzco

Capa Nº	Color	Espesor (μ)	Pigmentos	Aglutinantes
1	marrón claro	400	yeso, anhidrita, calcita (tr.), arcillas (tr.), dolomita (tr.)?	cola animal, aceite de linaza, resina de conífera (tr.)
2	marrón oscuro	10	pardo orgánico, arcillas, calcita, dolomita (tr.), blanco de plomo (tr.), rutilo (tr.)	aceite de linaza, resina de coníferas (tr.)
3	pardo claro (dos capas)	75	albayalde, tierras, blanco de bario, yeso, óxidos de hierro (tr.) (PINTURA 2)	aceite de linaza, resina de conífera (tr.)

tr.: trazas

El yeso no tiene características especiales a diferencia de la muestra anterior. Sobre el yeso hay una primera capa marrón, procedente de un barniz pigmentado antiguo. La presencia de dióxido de titanio (rutilo) en este nivel sólo puede explicarse como de origen natural, acompañando a las arcillas añadidas en el propio barniz. La pintura superficial es del tipo PINTURA 2, ya descrita en informes anteriores.

ECV-7: Baco (430 J), blanco parduzco

Capa Nº	Color	Espesor (μ)	Pigmentos	Aglutinantes
1	marrón claro	650	yeso, anhidrita, calcita (tr.), arcillas (tr.), dolomita (tr.)?	cola animal, aceite de linaza, resina de conífera (tr.)
2	blanco	85	albayalde, calcita (tr.), tierras (tr.), azurita (tr.) (PINTURA 1)	aceite de linaza
3	translúcido parduzco	5-10	-	cera de abeja, resina de conífera

tr.: trazas

La única pintura encontrada en esta muestra es la blanca tipo PINTURA 1. No es como la PINTURA 1 B ya que tiene tierras y calcita que son características de la PINTURA 1. En esta muestra, además se ha encontrado un grano de azurita, que bien puede ser una contaminación accidental, pero nos recuerda el hecho de que en muchas ocasiones se añaden trazas de pigmentos azules a los blancos para contrarrestar el amarilleo. No ha sido así en este caso, pero no por el

amarilleo de la capa de pintura sino por el ensuciamiento y oxidación de un recubrimiento final de tipo céreo, distinto de lo encontrado en esta serie de esculturas.

4.- Conclusiones

SOPORTES DE YESO

Los soportes de yeso son todos muy similares entre sí. Contienen fundamentalmente yeso (sulfato de calcio dihidrato) y en menor medida anhidrita (sulfato de calcio anhidro) (del orden del 1-5%). Aparecen también trazas de calcita, y arcillas, así como posiblemente (también a nivel de trazas) dolomita. Sólo la muestra ECV-4 posee una traza de óxido de hierro, como elemento diferenciador, pero poco significativo. Más significativo es el hecho de que la muestra ECV-5 posee un yeso mucho más puro que todos los demás. Su color es completamente blanco y no se detectan carbonatos (calcita y dolomita) dentro del límite de detección de las técnicas utilizados. Estos análisis son, como vemos, muy similares a los descritos para informes anteriores de la misma colección.

CAPAS DE PINTURA

Lo mismo que en informes anteriores, aparecen diferentes capas de pintura, la mayoría de ellos similares o análogos a los ya encontrados en otros vaciados. Así podemos describir para cada muestra la aparición de las siguientes capas de pintura:

Muestras ECV-1 y ECV-4: pintura tipo 1, 1B y 5. La pintura 1B es una capa blanca de albayalde y una traza de cuarzo, al óleo de aceite de linaza

Muestra ECV-2: Pintura tipo 1 y 5

Muestra ECV-3: Pintura de tipo 1, 1B, 5 y 5B. La pintura 5B es similar a la 5 en cuanto a pigmentos, pero en este caso se trata de una emulsión acrílica.

Muestra ECV-5: temple de tierras y calcita. No tiene ninguna otra

Muestra ECV-6: pintura tipo 2

Muestra ECV-7: pintura tipo 1 con recubrimiento final rico en cera de abeja oxidado y sucio.

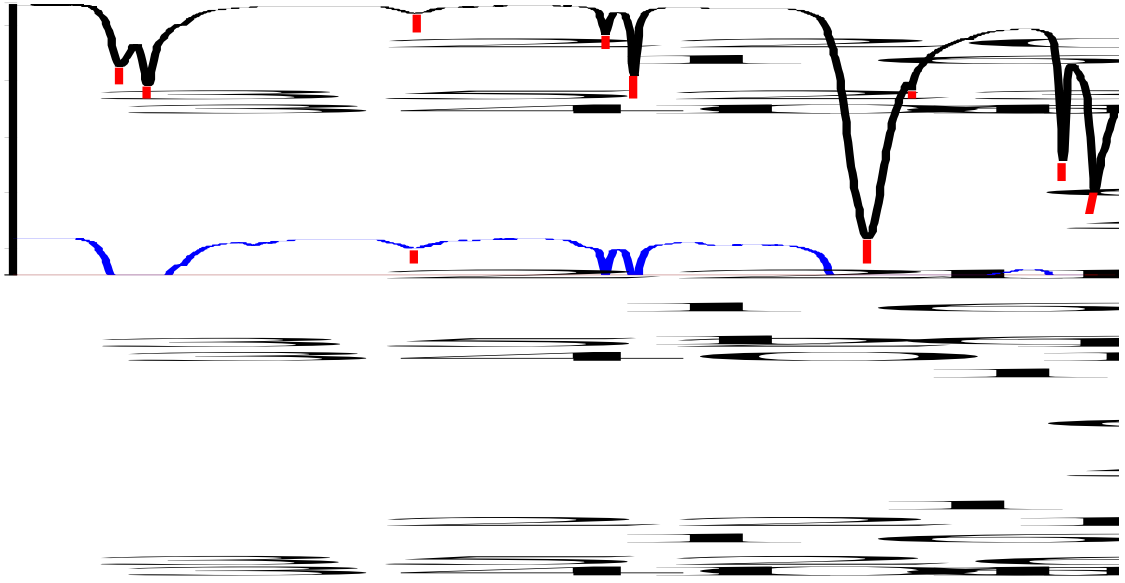
12 de febrero de 2006

Fdo. Enrique Parra Crego

Dr. en CC. Químicas

ANEXO GRÁFICO

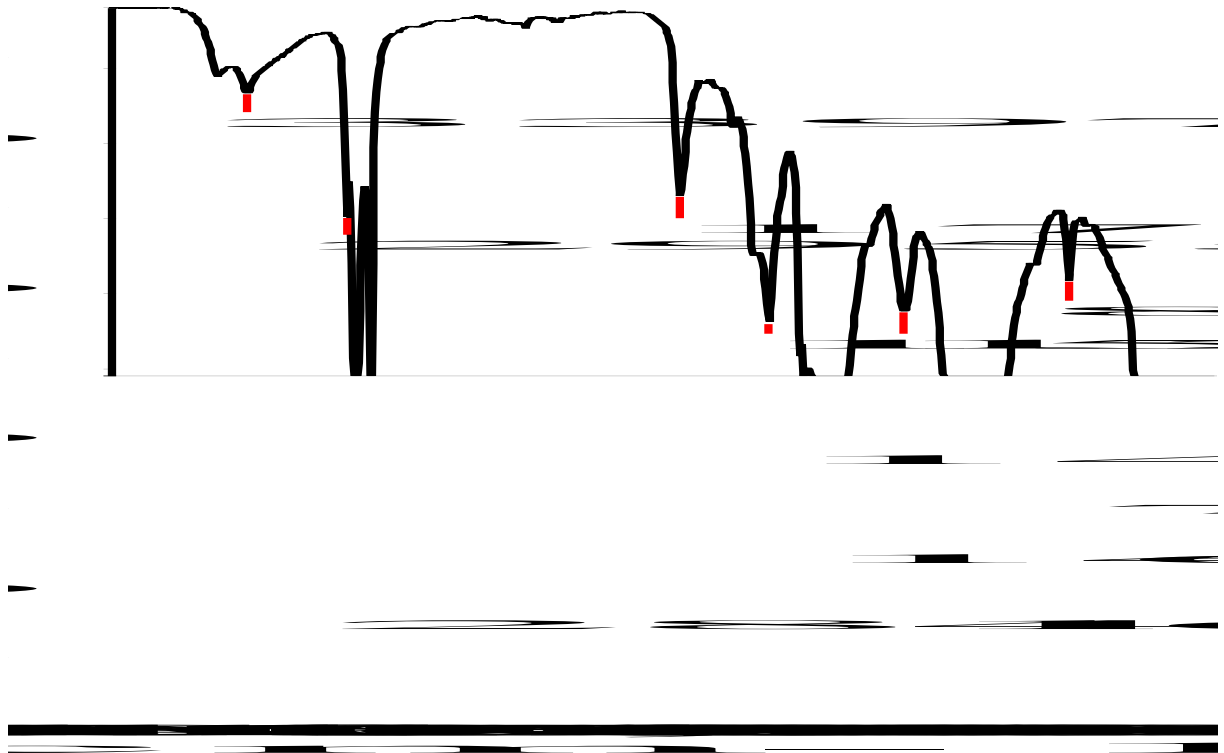
ESPECTROSCOPIA DE IR



Espectros comparados de las muestras ECV-2, ECV-4 y ECV-5



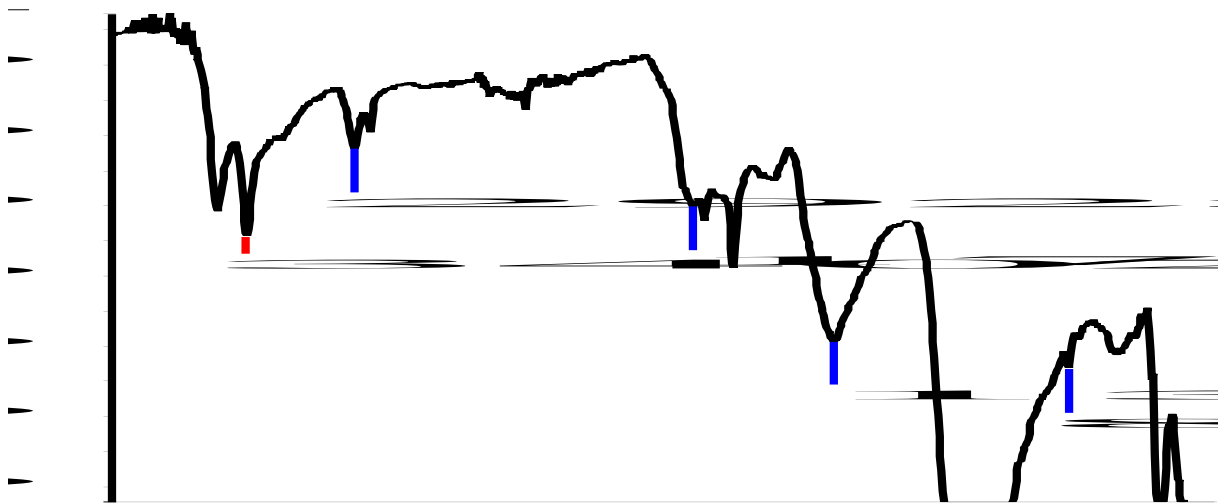
Pintura gris superficial, muestra ECV-1



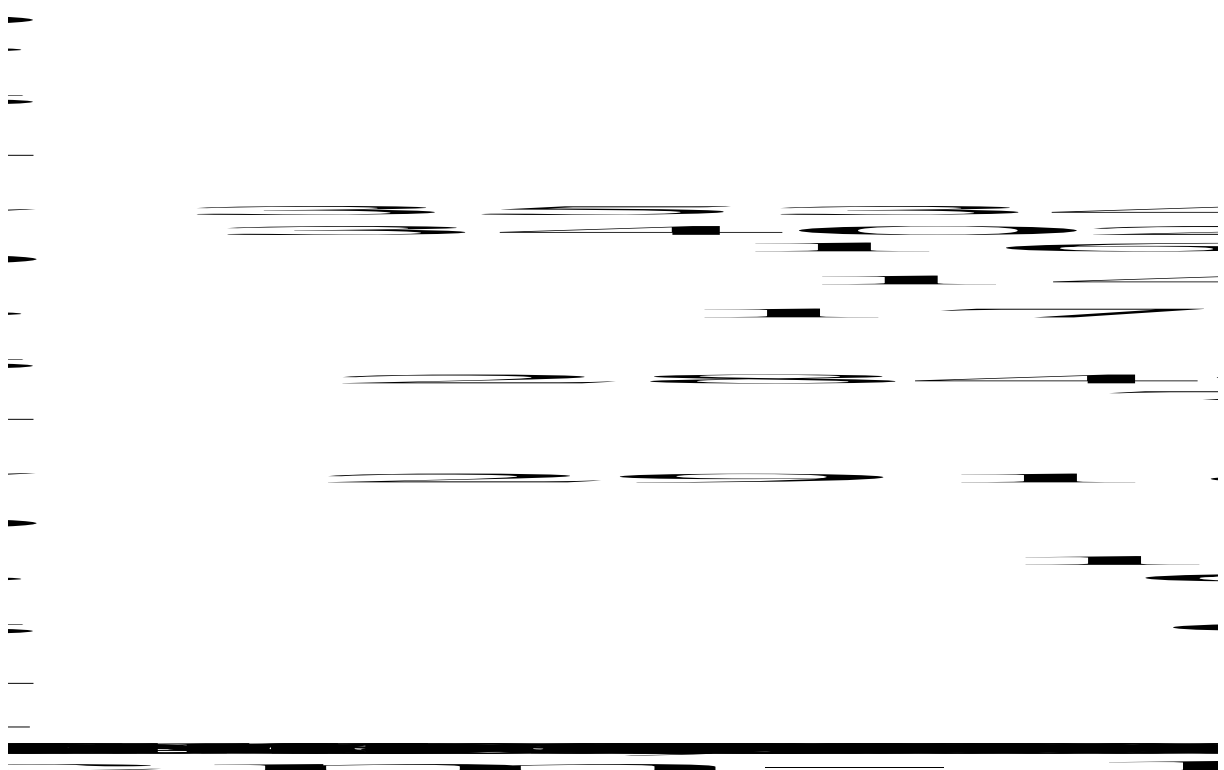
Pintura gris superficial, muestra ECV-3



Superficie de la muestra ECV-5

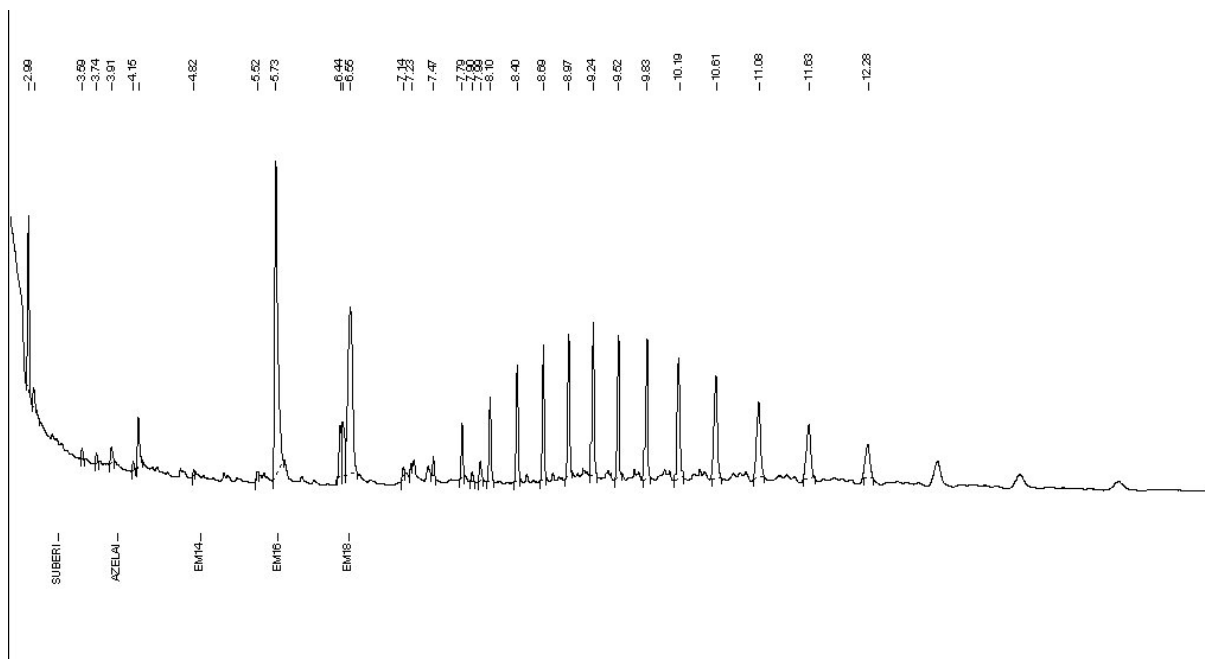


Superficie de la muestra ECV-6

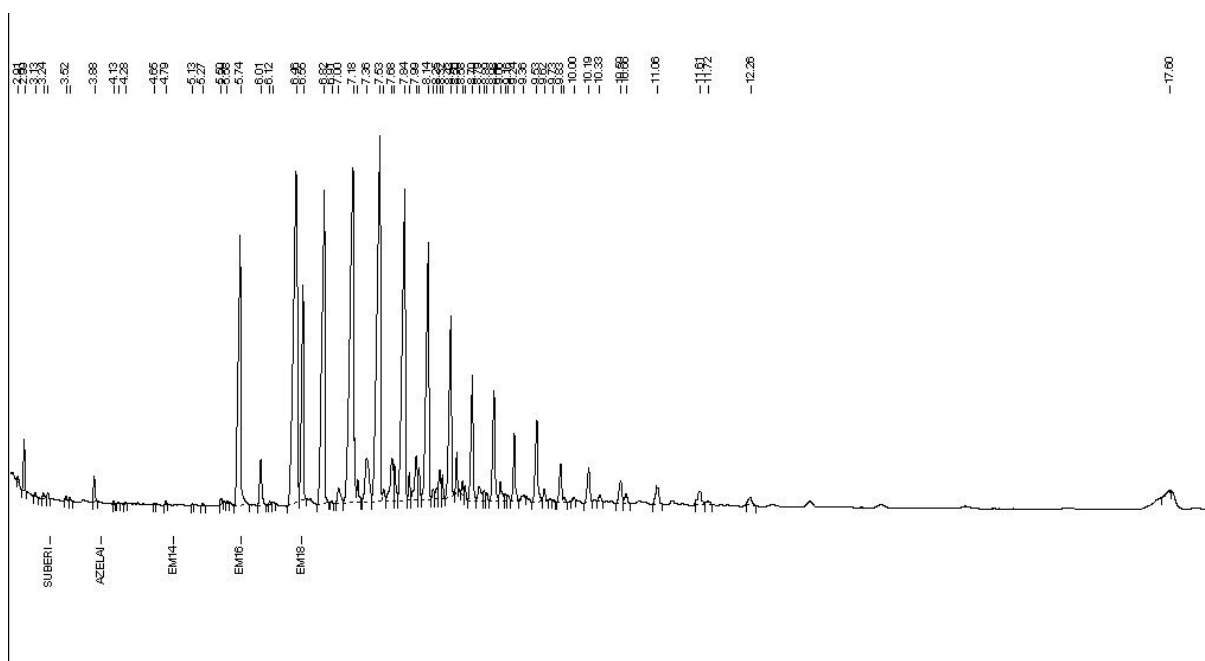


Superficie de la muestra ECV-7

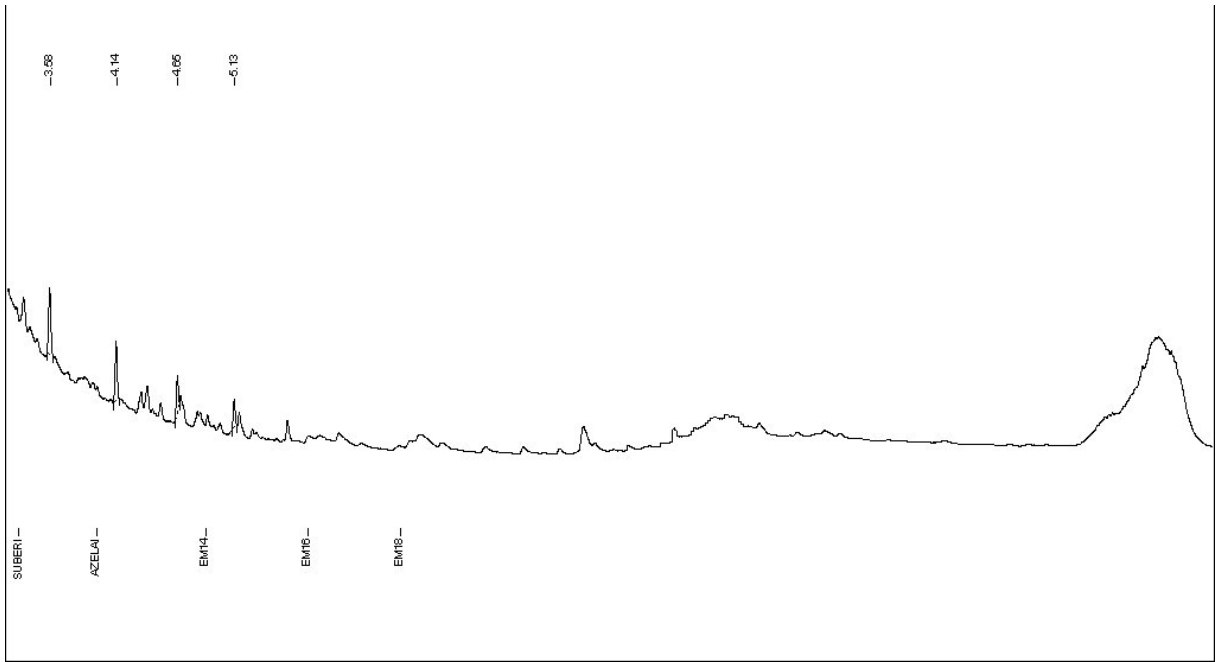
CROMATOGRAFÍA DE GASES



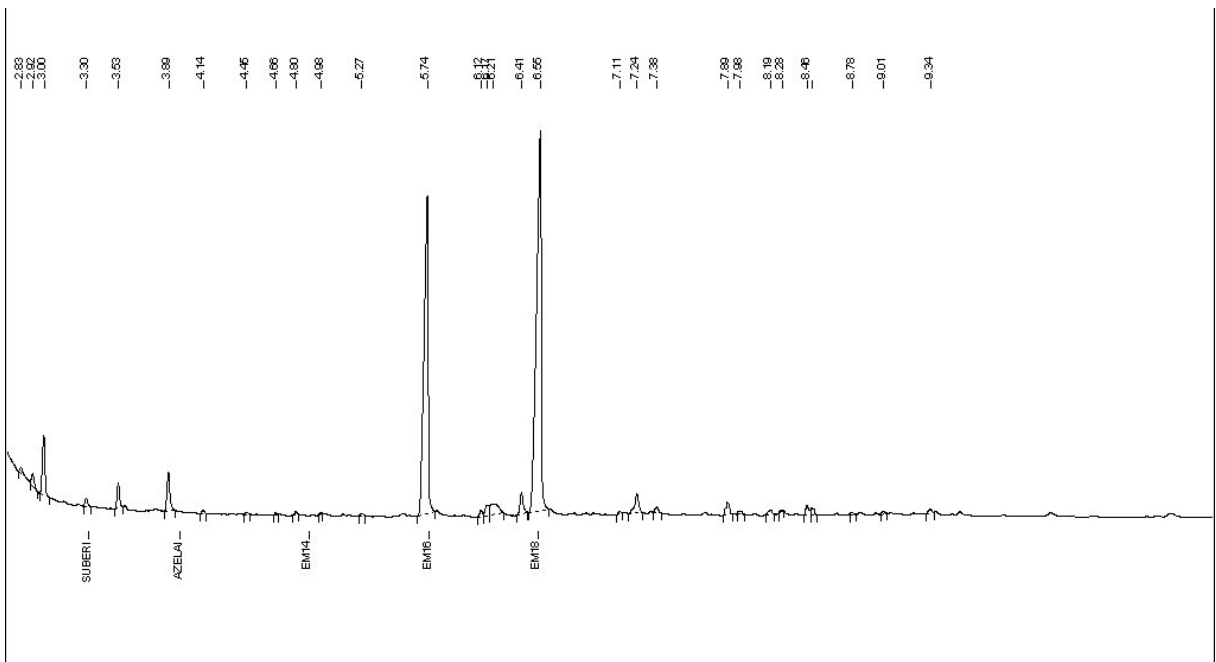
Cromatograma de la muestra completa ECV-1



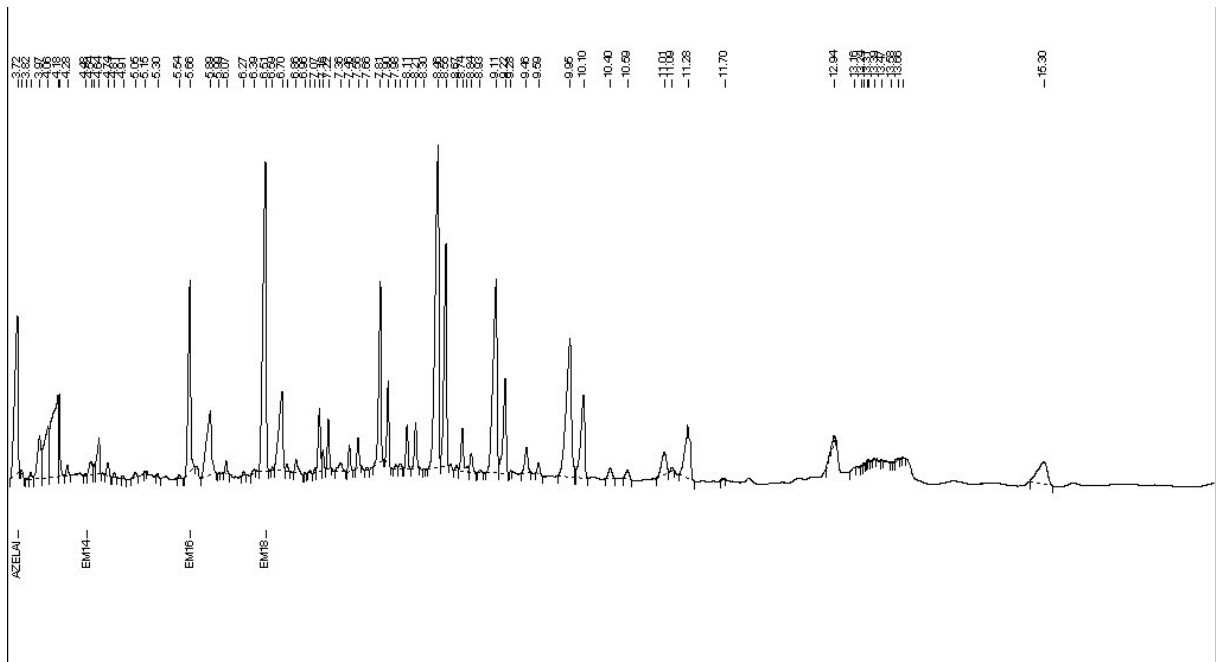
Muestra completa ECV-3



Muestra completa ECV-5



ECV-6



ECV-7

MICROANÁLISIS MEB/EDX

Los elementos entre paréntesis son minoritarios:

Muestra nº	Capa/color	Elementos
ECV-1	Capa 1(yeso)	Ca, S (Al, Si, Mg, K)
ECV-1	Capa 2(pintura 1)	Pb (Ca, Fe, Si, Al)
ECV-1	Capa 4 (pintura 1B)	Pb (Si)
ECV-1	Capa 6 (pintura 5)	Ca, Ti, Si, Al (Mg, K, Fe)
ECV-2	Capa 2 (pintura 1)	Pb, (Ca, Fe, Si)
ECV-3	Capa 8 (pintura 5B)	Ca, Ti, Si, Al (Mg, Na, K, Fe, S)
ECV-4	Capa 1 (yeso)	Ca, S (Si, Al, Mg, K, Fe)
ECV-5	Capa 1(yeso)	Ca, S (Si)
ECV-5	Capa 3 (blanco)	Ca, S (Si, Al, Mg, K)
ECV-5	Capa 4 (ocre)	Si, Ca, S (Al, K, Fe, Cl)
ECV-6	Capa 1(yeso)	Ca, S (Si, Al, Mg, K)
ECV-6	Capa 2 (marrón oscuro)	Si, Al, Ca (Mg, Pb, Ti, K, Fe)
ECV-6	Capa 3 (marrón claro)	Pb, Ba, S, Si (Ca, Al, K, Fe)

ECV-7	Capa 1 (yeso)	Ca, S (Si, Al, Mg, K)
-------	---------------	-----------------------

ANEXO FOTOGRAFICO



ECV-1



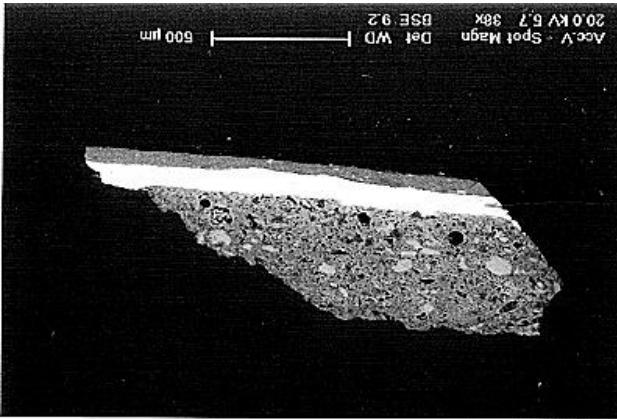
ECV-2, 150 X



ECV-3



ECV-4



ECV-4, foto MEB



ECV-5, 75 X



ECV-5



ECV-6, 150 X



ECV-6



ECV-7