

Técnicas de caracterización de materiales en el Patrimonio Cultural: Análisis en la obra de Pere Mates

Patricia Giménez Barrera

José Francisco García, Eva Marín, Ana Linares.

Abstract— Material characterization of Cultural Heritage is an important complement of artistic and historical studies. It includes the determination about the structure (global analysis) and the composition of the materials that constitutes (specific analysis). The global analysis gives us the determination of the structure which analyzes the distribution of materials that can be associated with layers or activities in the creative process, not visible on the surface. Moreover, the specific analysis provides us the composition, which can we identify the pigments and binders used in each artwork and relate them to the author, to the historic time or the restoration interventions suffered.

This study is based on the characterization of materials used by the artist Pere Mates, active in the area of Girona during the s. XVI. Among his works, it is selected *The Preaching of San Pedro* (*La Predicación de San Pedro*), belonging to the altarpiece of Montagut. Additionally, it will be examined an artwork with a temporary assignment to the same artist, to be compared and placing in its historical context. Both techniques will be used, global and analytical, with certain selected applications for the characterization of materials.

Index Terms— Analysis techniques, Cultural Heritage, Material characterization, Pigments.

I. INTRODUCCIÓN

La caracterización de materiales es un gran complemento para los historiadores ya que proporciona datos sobre su atribución, localización geográfica y relaciones físicas con el medio que lo ha rodeado, y estas interpretaciones nos permiten entender la función del objeto en un contexto determinado. En definitiva se realiza una cooperación multidisciplinar entre las Ciencias Humanísticas y las Ciencias Experimentales.

En el ámbito de las Ciencias Experimentales, se realizan dos tipos de análisis para caracterizar las materias que componen el objeto. En primera instancia, se realizan exámenes que pueden hacerse desde varios puntos de vista; a partir de una contemplación sobre la obra y la valoración del estilo y disposición de colores, así como vinculación con los artistas posibles de la época atribuida y sus consideraciones históricas. [14] Con los análisis globales se realizan técnicas de diagnóstico por imagen a diferentes frecuencias, mediante las

que se obtiene información sobre el conjunto y la distribución de los materiales que la conforman, asociada con del proceso creativo de la obra. Por otro lado, los análisis puntuales nos proporcionan una información compositiva de la obra, sobre los materiales empleados. Esto puede ayudar a situar a la obra en un contexto histórico puntual, tanto por la disposición de los pigmentos o aglutinantes, las técnicas de elaboración, como por la composición de las mismas. Éstas técnicas pueden ser destructivas (en el caso de requerir la toma de muestra) o no destructivas. Las más empleadas en el estudio en el estudio del patrimonio son la microscopía visible, la electrónica o la espectroscopia de infrarrojos.

A. Caso de investigación

Una obra de Pere Mates ha sido seleccionada como objeto de estudio y caracterización, con el fin de ser analizada mediante ciertas técnicas científicas. Adicionalmente se examinará una obra con atribución temporal a Pere Mates, por tal de ser comparada y situarla en el contexto histórico perteneciente. Hasta la actualidad no se han realizado análisis químicos sobre las obras de dicho autor, y por ello en la bibliografía solo encontramos información a nivel estilístico y en general sobre la composición de los materiales artísticos del período. De este modo, el presente estudio se centrará en las principales técnicas analíticas mediante la espectroscopia infrarroja a nivel global y puntual tanto en el medio como en el lejano, y serán complementadas por el uso de la microscopía óptica y la microscopía electrónica para obtener una aproximación más detallada sobre la caracterización de los materiales.

B. Objetivos

- Revisar la documentación existente sobre las obras de Pere Mates seleccionadas para el estudio propuesto. Dicha información no solo nos dará a conocer la vida y trabajo del artista, sino también sus vinculaciones en la época histórica. Por ello, será necesario también el conocimiento de las materias artísticas empleadas en el siglo XVI con el fin de poder situar las obras en un período concreto del tiempo.

- Realización previa de una base de datos de espectros de pigmentos puros y mezclados en óleo, para su comparación con muestras reales y facilitar la identificación.

- Realizar los análisis globales sobre las obras seleccionadas, mediante fotografía visible y reflectometría de infrarrojo. El estudio incluirá la adquisición de las imágenes parciales y el ensamblado de las imágenes conjuntas de cada obra.

- Análisis puntuales mediante la extracción de ciertas muestras en las obras seleccionadas con el fin de determinar la composición de los pigmentos concretos y poder acotar las materias en un espacio del tiempo determinado

C. Antecedentes históricos y bibliografía de Pere Mates

El siglo XVI se conoce a día de hoy, como una era en la que se produjo más emigración de artistas de españoles, hecho que incrementó los intercambios comerciales. Por lo menos, los datos que se recogen sobre el transporte de materiales, sirven para conocer los más utilizados dentro del contexto en la Península Ibérica. [5]

Por otra parte, cabe destacar que muchos pigmentos eran producidos en diferentes países europeos y éstos se intercambiaron según la demanda de los artistas en cada uno de ellos. [1] Ejemplos de territorios donde la producción de pigmentos utilizados en la Península fue de suma relevancia para su exportación por Europa, fueron Italia y Francia, en particular Venecia y Amberes. Los pigmentos que destacaron en la época, fueron el blanco de plomo, el verdigris, las tierras verdes, el bermellón, el minio, las tierras rojas, el sulfuro de arsénico, la azurita, el esmalte de vidrio y el lapislázuli. [1]

[2] En cuanto al artista en cuestión, Pere Mates fue un pintor renacentista reconocido des del 1512 hasta el 1558 aproximadamente, activo principalmente en Girona, Besalú i la Garrotxa. Sus obras conservadas en la actualidad se sitúan en el museo de Arte de Girona. El estilo de sus obras es figurativo de aire naturalista, y tradicionalmente empleó la pintura sobre tabla como base a sus trabajos. [8] Por un lado, el artista mantiene una concepción del cuadro así como ciertas influencias de las tradiciones autóctonas de la época, pero por otro, recibió influencia italiana que se refleja en la incorporación de métodos de perspectiva propuestos por Filippo Brunelleschi y Leon Batista Albertis (del primer tercio del Cuatrocento), así como también se perciben bases estereométricas de Alberto Durero en las figuras artísticas. [4] En este contexto también se generalizó el uso del grabado para la geometría espacial en el cual a menudo se empleaba un patrón de otros autores.

No obstante, Pere Mates se distingue por crear sus propios fondos arquitectónicos, bastante estáticos y repetitivos, a pesar de inspirarse en otros. [3] Sus representaciones se basan en la simplificación de edificios y objetos de matriz geométrica,

pero sin llegar a la esquematización característica de los demás pintores de la época. [7] Este hecho limitó mucho sus recursos expresivos y por ello se trata de un artista bastante equilibrado y uniforme, tal y como se muestra en muchas de las composiciones. [6] Por ello, el conocimiento de su trayectoria artística representa un reto para los historiadores, dado que la atribución de las obras al artista Pere Mates puede ser confusa. Se sabe que existieron más artistas Mates, difíciles de identificar específicamente. Por el hecho de no estar documentadas en mayoría, muchas de las obras son confundibles y no existe aún una atribución definida hacia el artista Pere Mates en particular.

II. EXPERIMENTAL

A. Obras y muestras analizadas

En dicho estudio se ha analizado la obra de *La Predicación de San Pedro*, perteneciente al retablo de Montagut. Actualmente se sitúa en el Museo de Arte de Girona, localizada en la sala 12 (arte gótico/renacentista). En segundo lugar, se ha analizado la obra de *La Predicación*, perteneciente al retablo de San Juan Bautista con una atribución temporal al mismo artista.

Una serie de muestras representativas se tomaron de las dos obras in situ y fueron transportadas al Departamento de Analítica de la Facultad de Química (UB) con la intención de ser analizadas posteriormente:

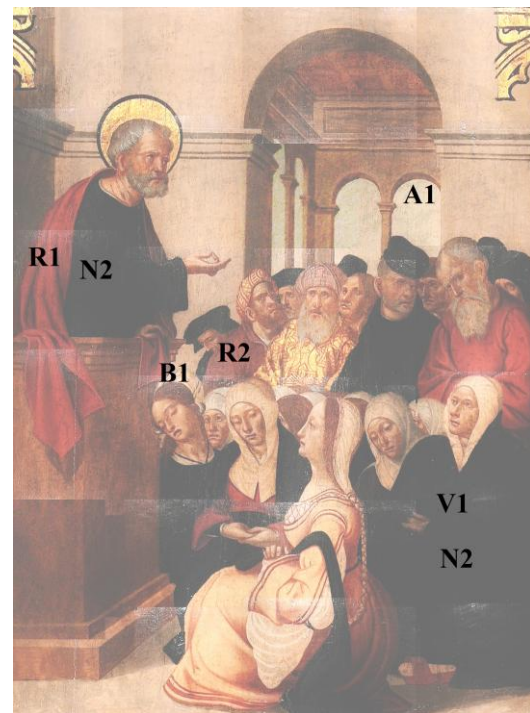


Fig. 1. Obra de "La Predicación de San Pedro", retablo de Montagut, Pere Mates (siglo XVI). Muestras: M1R1 (rojo1), M1R2 (rojo2), M1N1 (negro1), M1N2 (negro2), M1B1 (blanco1), M1V1 (verde1), M1A1 (azul1).

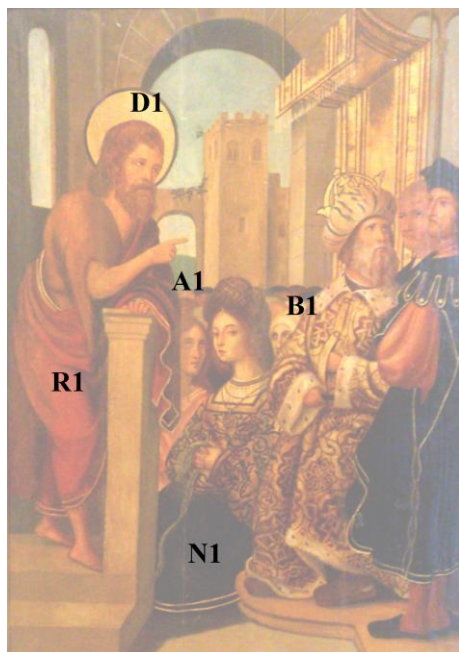


Fig2. Obra de "La Predicación", retablo de San Juan Bautista. Atribución temporal a Pere Mates. Muestras: SB1R1 (rojo1), SB1N1 (negro1), SB1D1 (dorado1), SB1B1 (blanco1), SB1A1 (azul1).

B. Preparación de las muestras

Una de las partes más importantes del estudio es la toma de muestras extraídas manualmente mediante un bisturí nuevo (no contaminado y afilado) o una aguja de tungsteno limpia. Resulta necesaria la mínima intervención sobre la obra y por ello, los fragmentos no superan el milímetro. De cada fragmento se han podido obtener incluso dos muestras dividiéndolas en dos con el fin de apreciar y estudiar distintos detalles. La preparación de muestras se ha basado en la realización de "secciones estratigráficas", a modo que se puedan examinar las distintas capas que conforman la obra, mediante los siguientes materiales e instrumentos:

- Molde de silicona "cubitera".
- Resina 2S (Styrene Styrol) y catalizador 2S (peróxido de metiltilcetona) poliéster, de color transparente.
- Sierra de diamante de 0,3 mm con ISOMET (low speed saw BUEHLER).
- Lupa Olympus SZX12.
- Papel de vidrio P400 y a continuación con P800.
- Emulsión de diamante monocristalina (40-6534. Meta Di. BUEHLER) de 15 micras y de 1 micra.

En primer lugar se mezcla la resina con el catalizador (1ml de resina / 1 gota de catalizador). Bajo extracción de aire se mezcla en un vial con una cantidad necesaria para llenar la mitad de los cubos del molde. La polimerización se obtiene en frío a 20°C en 90 minutos aproximadamente. Una vez secos, extraer los dados de polímero y rebajar los bordes para eliminar la forma cóncava que se produce durante el secado y volverlos a introducir en el molde. A continuación se añade la muestra extraída sobre la superficie de cada cubo y se adhiere nuevamente con una gota de resina y catalizador.

Volver a preparar suficiente resina para cubrir todos los cubos a la mitad restante, recubriendo la muestra completamente. Una vez secos, extraerlos del molde y proceder a cortar situando la muestra en la mitad o perímetro de la sierra de diamante para obtener la sección estratigráfica al descubierto. Durante el proceso se aplica agua destilada en una cubeta situada en la parte inferior a la sierra para refrigerar la muestra evitando su calentamiento por fricción y facilitar el corte a su vez. Las muestras ya cortadas deberán pulirse en primer lugar con papel de vidrio P400 y a continuación con P800 para rebajar la capa de polímero que posiblemente haya quedado sobre la muestra y nos impida su lectura posterior. Para optimizar el análisis se acabaron de pulir con la emulsión de diamante monocristalina de 15 micras y finalmente de 1 micra. Se irá trabajando bajo la lupa de aumento durante todo el proceso de preparación cuando sea necesario.

C. Instrumentación analítica

Todas las técnicas de análisis empleadas, fueron complementarias entre sí con la intención de acercarnos más hacia la naturaleza química de los materiales empleados en las obras, especialmente los pigmentos, y de este modo obtener información histórica sobre dichas pinturas de atribución gótica / renacentista.

- Para obtener una primera información en detalles sobre el estado de conservación de las obras y facilitar la decisión de toma de muestra, se utilizó un Microscopio digital Discovery VEHO VMS-004, a un aumento de 400x con luz visible añadida en el dispositivo conectado a monitor para obtener imágenes mediante el Software.

- La observación y caracterización de las secciones estratigráficas en luz visible se realizaron mediante el Microscopio óptico por reflexión Olympus BH2-UMA conectado a cámara digital Nikon D70, en aumentos de x20, x40 y x60 dependiendo de la muestra en cuestión. Las fotografías obtenidas se ajustaron a una exposición y gamma intermedias con la mínima ganancia posible, para favorecer su lectura.

- Para el estudio de las capas subyacentes se empleó el equipo comercial Forth Photonics Instruments con un sistema MUSIS (Multispectral Imaging System, 2007). La luz fue captada por una cámara sensible al IR conectada a la pantalla de un monitor para obtener las imágenes en intervalos de frecuencia de infrarrojo cercano (NIR2 950-1150 nm). En adición, el equipo también tiene un dispositivo luz visible (700-400 nm) con el que se examinó la obra en aumento. Los análisis se realizaron sobre las obras in situ, colocadas en los caballetes lo más perpendicular posible a la cámara. Al tratarse de un campo de cámara bastante limitado, las imágenes se tomaron por partes, y se ensamblaron manualmente para obtener una única imagen.

- La morfología, tamaño y composición elemental, fueron medidos mediante el microscopio electrónico de barrido SEM Quanta 200. Se analizaron dos tipos de muestra; las partículas enteras y las secciones estratigráficas preparadas anteriormente para obtener más información en comparación. Todas las muestras se aplicaron sobre un *stubb* como base con adhesivo en doble cara, y fueron recubiertas en carbono mediante pulverización catódica para hacerlas conductoras.

- Para analizar la composición de las muestras se empleó el equipo Thermo SCIENTIFIC NICOLET iN10 MX (detector MCT) mediante IR por transmisión en celda de diamante y obtener espectros mediante las siguientes condiciones: apertura de 100 micras, número de acumulación de escaneos 64, resolución espectral de 4 cm^{-1} , y un rango espectral de 4000 a 675 cm^{-1} . El programa empleado para la obtención de los espectros fue el programa OMNIC™ Series Software, Thermo Scientific.

- Se utilizó el equipo Thermo Scientific Nicolet iZ10 Fourier Transform Infrared equipado con diamante ATR (Attenuated Total Reflectance) y el detector Deuterated Triglycerine Sulfate (DTGS) (ATR diamond/DTGS detector) para el estudio de las muestras en el infrarrojo lejano. [12] Se empleó con las siguientes condiciones: número de acumulación de escaneos 32, resolución espectral de 1 cm^{-1} y rango espectral entre 4000 y 200 cm^{-1} . [15] Para tomar las medidas, las muestras fueron añadidas directamente sobre el cristal de diamante y presionadas mecánicamente para facilitar el paso de la radiación a través de la materia. [23] El programa empleado para la obtención de los espectros fue el Spectrum Two IR Spectrometers (PerkinElmer).

III. RESULTADOS OBTENIDOS E INTERPRETACIÓN

D. Análisis global (la Predicación de San Pedro, Pere Mates)

Inspección en el visible: El primer estudio se dedujo desde los aportes bibliográficos la técnica empleada por el artista. Se trata de una pintura sobre madera preparada mediante varias tablas cortadas en formas que determinan su permanencia y estabilidad. La madera presenta un antiguo ataque de xilófagos o coleópteros. Según describe el restaurador Juan Sutrá, la destrucción se inició en toda la madera de la ornamentación, que pasó y atacó la tabla del lado exterior correspondiente a la Epístola y de forma especial en su parte inferior. En cuanto a la capa pictórica, los negros, pardos y rojos destacan en la paleta del artista. La capa pictórica mantiene la legibilidad del grupo figurativo. También se observa un craquelado leve y generalizado por toda la superficie. Salvo dichos aspectos de envejecimiento, la obra en general se mantiene en un buen estado de conservación. Según artículos del restaurador Sutrá, la obra no estuvo expuesta en sala con exceso de humo por los candelabros, en las que acostumbran a permanecer los retablos de la época.

Observación con luz ultravioleta: El examen nos indica principalmente una gran cantidad de retoques pequeños extendidos por toda la superficie. Estas reintegraciones están realizadas mediante la técnica ilusionista, por lo que a luz visible son difíciles de distinguir.

Adquisición de los reflectogramas en el infrarrojo: Para obtener más información, especialmente sobre aquellas capas subyacentes invisibles al ojo humano, se realizó el análisis mediante reflectometría de infrarrojo. Se pudo observar el dibujo preparatorio de la obra, en el que se determinan los trazos del dibujo preparatorio especialmente en los rostros de las figuras con detalle. Cuando los dibujos subyacentes están realizados en un medio líquido, el trazo acostumbra a ser más homogéneo y con un acabado perfilado. No obstante, en los dibujos de Pere Matas, los trazos simulan una aplicación en seco por su discontinuidad, directamente sobre la capa de imprimación ya que no se muestran signos de calco o traspaso del dibujo mediante los métodos tradicionales.

El dibujo del artista mantiene cierta calidad destacable en la proporcionalidad de las figuras. Según la bibliografía, la fragmentación y composición de la obra por montajes de agregados espaciales es un rasgo característico de los pintores del siglo XVI (no exclusivamente en Catalunya). Como se menciona en los datos bibliográficos, Pere Mates se distingue del resto porque crea sus propios fondos arquitectónicos de sus escenas, y como mucho se inspira en algún grabado, interpretando y simplificando, en vez de utilizar un patrón previo. En cuanto a los materiales empleados, pudo haber utilizado carboncillo o lápiz, dado que materiales como la sanguina, lápiz rojo, tierras ocre o tintas ferrogálicas, no absorben a los infrarrojos y por tanto no tienen respuesta.

No se muestran arrepentimientos por parte del autor, aunque el área de la mano de la figura anterior presenta un detalle que puede saltar a la vista. Pudo haber sido retocada posteriormente, posiblemente por el mismo artista, dado que un restaurador debe conferir integridad a la obra sin modificar el contenido artístico. No obstante, se han dado casos en que sí que ha podido suceder principalmente por motivos simbólicos.

Por otro lado, se han podido hallar algunas de las zonas repintadas a causa de las diferentes respuestas de los materiales frente al infrarrojo.



Fig. 3- Amplificación de repinte. Se observa una diferencia de respuesta de color. La zona impermeable al infrarrojo pertenece a una tonalidad verde, mientras que el resto del ropaje presenta una capa pictórica adyacente negra

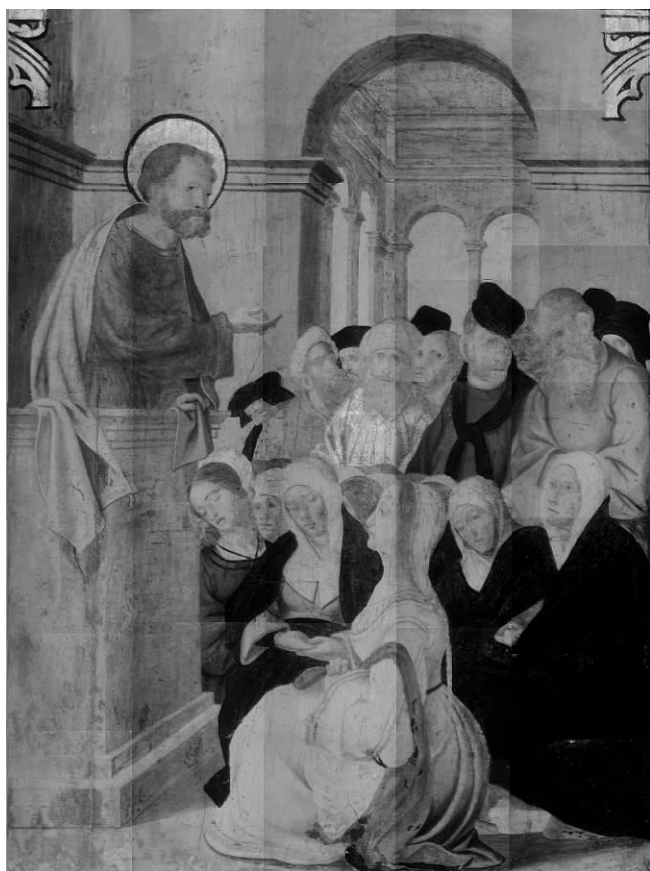
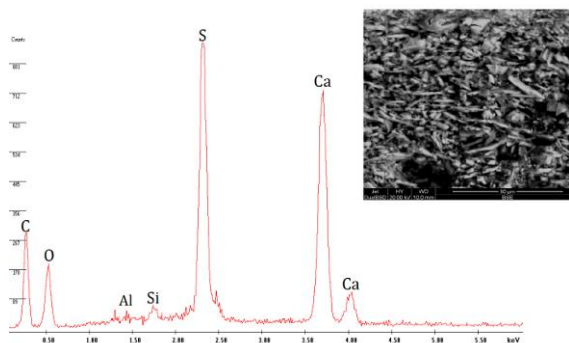


Fig. 4. y Fig 5. Dibujo subyacente (La Predicación de S. Pedro)

A. Análisis puntual (la Predicación de San Pedro, Pere Mates)

Las preparaciones estratigráficas no solo han permitido ser examinadas mediante microscopía óptica, sino también para realizar un examen concreto sobre las diferentes capas que componen las obras y de este modo, complementar las muestras para analizar por FTIR lejano.

Capa de preparación: Las partículas del carbonato cálcico son esféricas y las de sulfato cálcico son ligeramente alargadas. Los resultados presentan sulfato cálcico en todas las muestras, lo que nos confirma que la capa matriz está hecha de yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), así como Al y Si en bajas cantidades. La capa parece estar mezclada con una cola proteica (animal).



Capa de imprimación: En todas las muestras se ha encontrado una capa de imprimación de menos de 2 micras en la que aparece el Pb como elemento destacable en bandas intensas, que designa al albayalde, hecho a partir de carbonato básico de plomo II ($\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$).

Capa pictórica: Según un aporte bibliográfico realizado por Juan Sutrá, el óleo secante empleado en la capa de imprimación y pictórica corresponde al aceite de linaza. Esto representa una innovación respecto a la tradición gótica catalana en la que se utilizaba la técnica del temple al huevo.

[13] Las reacciones químicas producidas a lo largo de todo el proceso de polimerización del óleo son lentas, y aún más cuánto más endurece la película, pero no llegan a detenerse totalmente. Esta continua polimerización es el envejecimiento natural que da lugar con el paso de los años, a una pintura mucho más rompediza y con ello la aparición de cuarteados en toda la superficie pictórica.

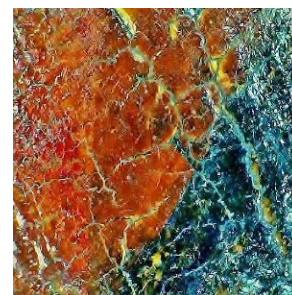


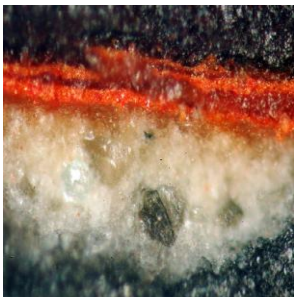
Fig. 6. Cuarteado por envejecimiento extendido por toda la capa pictórica de la obra.

[11] Este apartado se organiza por muestras donde se ha examinado en primera instancia con especial interés, los rojos y negros como colores más representativos de la obra de Pere Mates.

ROJOS:

M1R1:

Tabla 1: Muestra M1R1 (Rojo1)

Capa	Composición	Imagen (m. óptico)
Pictórica 1	*S, Hg. **Aceite.	
Imprimación	*Pb, Ca, Si, Al. **Albayalde.	
Preparación	*S, Ca, Si, Al. **Yeso.	

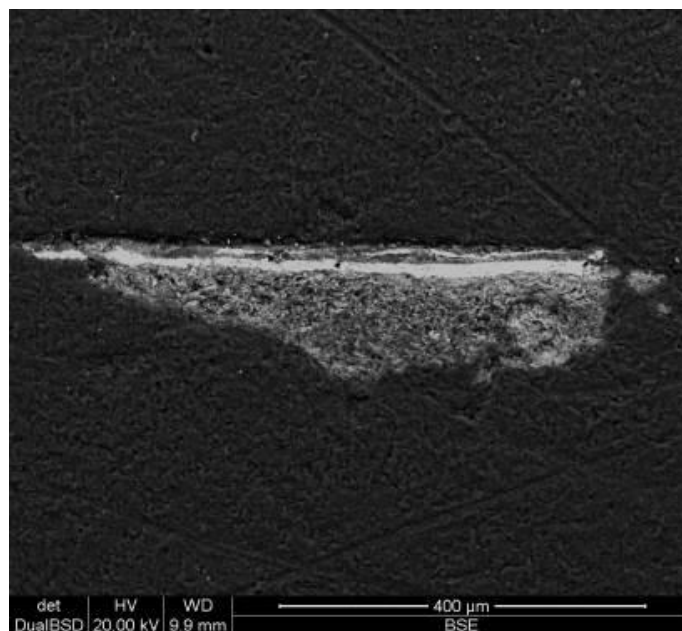


Fig.7 Imagen de la estratigrafía M1R1, tomada desde el microscopio electrónico de barrido por retrodispersados a 400x.

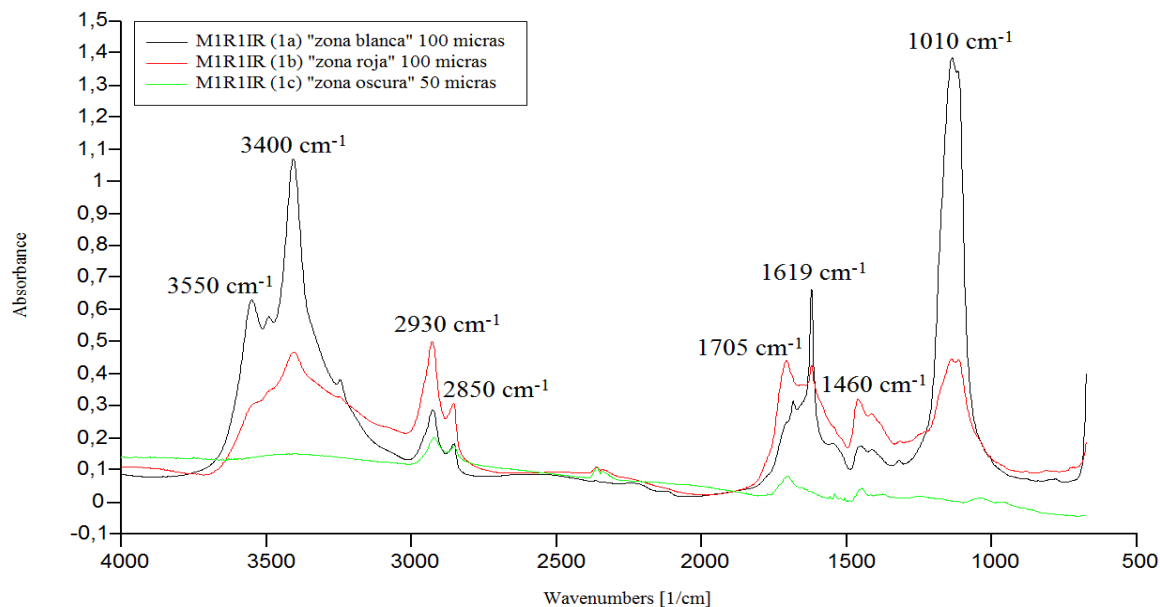
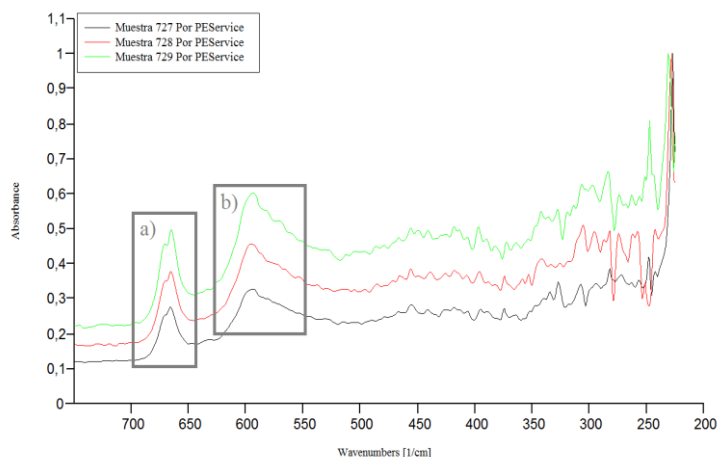


Fig.8 Espectros de diferentes áreas de la muestra M1R1IR

En la capa pictórica aparece S y Hg como elementos destacables. Este hecho podría atribuirse al pigmento de bermellón. Por ello, se realizó una mezcla del mismo con aceite a fin de ser comparado con el espectro obtenido mediante el MidIR. [16] Se realizó el examen en distintas áreas de la muestra extraída a fin de ser comparadas. El blanco de plomo de la capa de imprimación se solapa con el sulfato de calcio que corresponde a la capa de preparación, con picos: 1010 cm^{-1} , 1619 cm^{-1} , 1683 cm^{-1} , 3400 cm^{-1} , 3508 cm^{-1} . La primera banda aparece más intensa dado que las otras se solapan con la parte orgánica dificultando su lectura

La cola animal perteneciente a la composición de la capa de preparación podría estar directamente relacionada con el espectro de la parte orgánica, así como el aceite de la capa pictórica que se solapa con el anterior. Según el espectro de referencia, el aceite corresponde a las bandas situadas a 1750 cm^{-1} (solapada con la del sulfato de calcio), 2930 cm^{-1} y 2850 cm^{-1} localizadas también en los espectros de la muestra M1R1.



En el examen por el FarIR se observan dos picos característicos: a) podría corresponder al plomo dado que en la base de datos se comparan dos picos similares en las bandas 670 cm^{-1} y 666 cm^{-1} , b) podría corresponder al bermellón, en la posición 590 cm^{-1} - 600 cm^{-1} , pero se solapa con otras bandas el plomo en la misma área. Por otra parte, las bandas aparecen bastante desplazadas en comparación con los patrones de referencia del cinabrio (composición del bermellón).

Fig.9. Espectros recogidos de la muestra M1R1 por el FarIR.

M1R2:

Tabla 2: Muestra M1R2 (Rojo2)

Capa	Composición	Imagen (m. óptico)
Pictórica 2	* S, Cd, Ba, Si, Al ** Aceite	
Pictórica 1	*Al, Pb, S, Ca.	
Imprimación	*Pb, Ca, Si, Al. **Albayalde.	
Preparación	*S, Ca, Si, Al. **Yeso.	

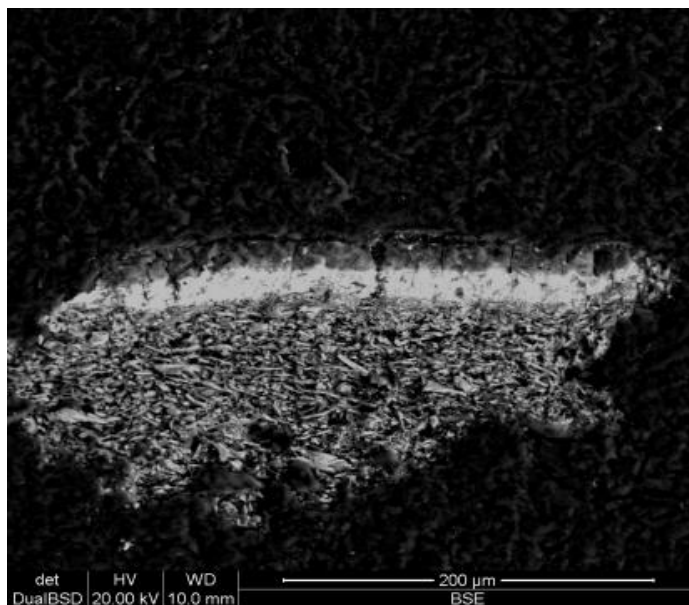


Fig.10 Imagen de la estratigrafía M1R2, tomada desde el microscopio electrónico de barrido por retrodispersados a 200x.

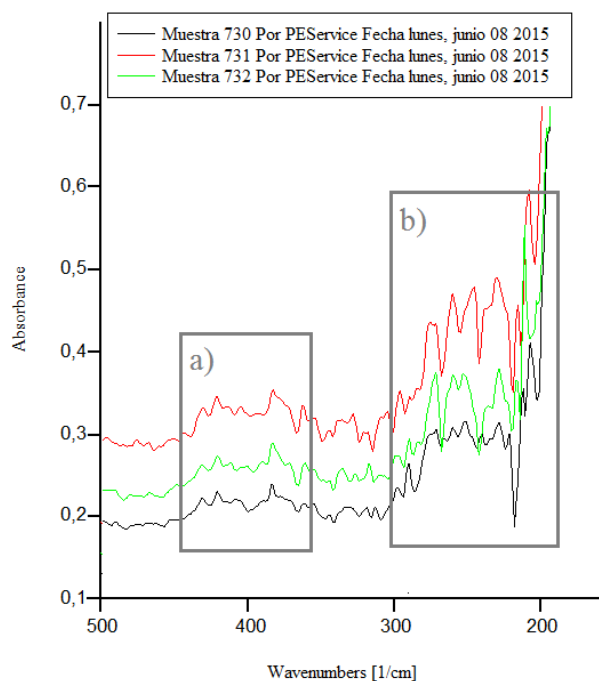
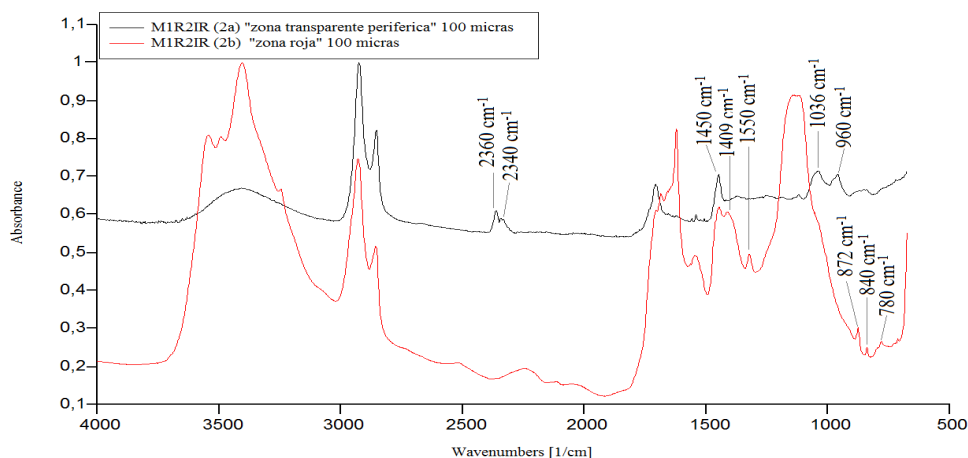


Fig.10. Espectros recogidos de la muestra M1R2 por el FarIR.

En la capa pictórica1 aparece Al y Pb como elementos destacables, así como S y Ca en bajas cantidades (yeso). La presencia de estos dos elementos en gran cantidad sin el indicativo de otro elemento relacionado con algún pigmento rojo, es un indicio de tratarse de una laca. Las lacas no aparecen en el SEM, pero si sus aditivos añadidos como carga, en este caso estos elementos utilizados para dar consistencia y opacidad a la capa pictórica. En la capa pictórica2 aparecen una serie de elementos: S, Cd, Se, Ba, Si, Al. Esto nos indica que se trata de una mezcla de compuestos y no un solo pigmento.

El hecho de que haya más Cd que azufre en el análisis del SEM, es un indicativo de que una parte del pigmento es sulfuro de Cadmio y otra pertenece al Selenio como seleniuro de Cadmio. [20] En el examen mediante el FarIR, los picos del Bario corresponden a 418 cm^{-1} , 391 cm^{-1} , 374 cm^{-1} , 336 cm^{-1} y 238 cm^{-1} , pudiéndose hallar en la zona a), mientras que los del Cadmio corresponderían a 261 cm^{-1} y 247 cm^{-1} , en la zona b). No obstante la absorbancia es muy baja dada la alta cantidad de compuestos pertenecientes al aglutinante como a la capa de preparación presentes en la muestra.



Se distinguen los carbonilos en la banda 1715 cm^{-1} dentro de la banda del sulfato. Los oxalatos aparecen desplazados hacia 1300 cm^{-1} (normalmente están a 1500 cm^{-1}). Hacia el área de 1700 cm^{-1} aparece la presencia de resina en gran intensidad.

Fig.11. Espectros recogidos de la muestra M1R2 por el MidIR.

NEGROS:

M1N1:

Tabla 3: Muestra M1N1 (Negro1)

Capa	Composición	Imagen (m. óptico)
Pictórica 2	*P, Ca. **Aceite.	
Imprimación	*Pb, Ca, Si, Al. **Albayalde.	
Preparación	*S, Ca, Si, Al. **Yeso.	

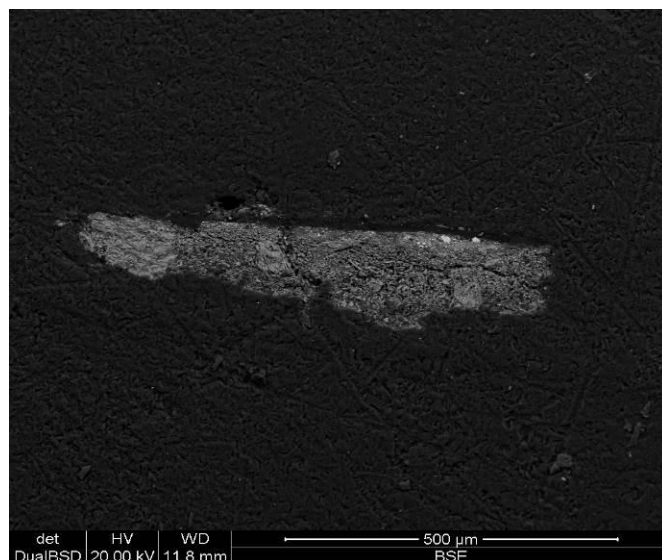


Fig.12 Imagen de la estratigrafía M1N1, tomada desde el microscopio electrónico de barrido por retrodispersados a 300x.

La composición elemental mediante el SEM nos confirma la presencia de negro Ivory (negro de huesos), por la presencia de P y Ca (sulfato de calcio). No hay indicios de otro pigmento en mezcla. En el MidIR se observan los picos del sulfato de calcio con gran intensidad. No hay indicios de otro pigmento en mezcla. En el examen por FarIR, se ha comparado el negro Ivory puro (abajo) con el espectro obtenido por la muestra real (arriba). En este espectro se pueden distinguir claramente los picos característicos con el espectro del pigmento puro como referencia. No obstante se observa un desplazamiento en las posiciones.

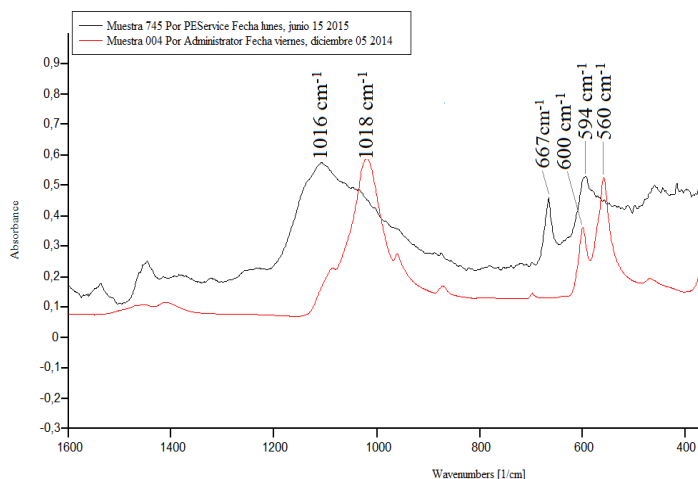


Fig.13. Detalle de espectros recogidos de la muestra M1N1 por el MidIR.

M1N2:

Tabla 4: Muestra M1N2 (Negro 2)

Capa	Composición	Imagen (m. óptico)
Pictórica 2	* **Aceite	
Pictórica 1	*Ca, S. *Aceite	
Imprimación	*Pb, Ca, Si, Al. **Albayalde.	
Preparación	*S, Ca, Si, Al. **Yeso.	

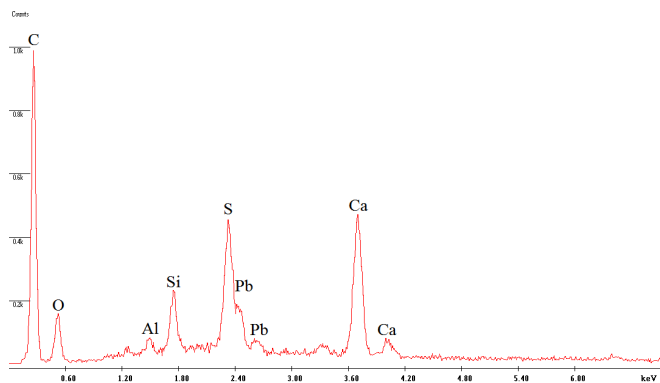
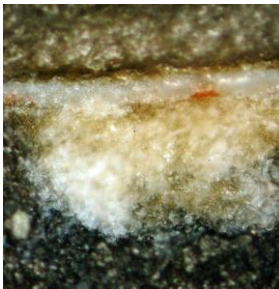


Fig.15. Resultados muestra M1N2 por SEM-EDX.

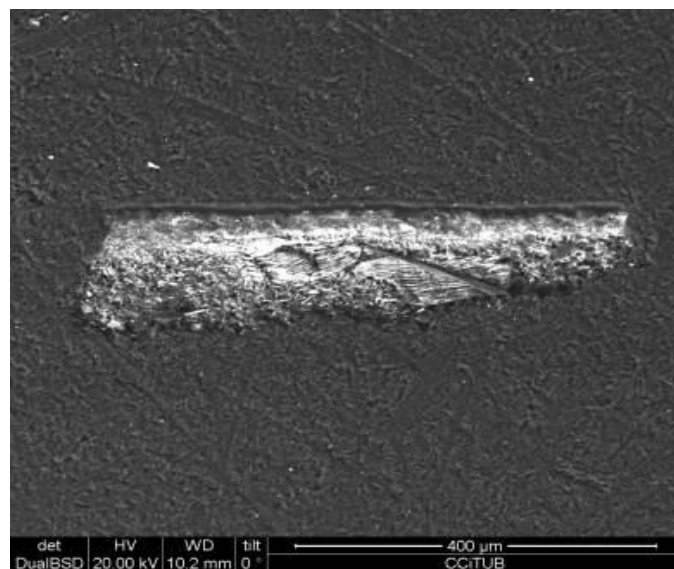
BLANCO**M1B1:**

Tabla 5: Muestra M1B1 (Blanco1)

Capa	Composición	Imagen (m. óptico)
Pictórica 1	*P, Ca, Si, Al. **Aceite.	
Imprimación	*Pb, Ca, Si, Al. **Albayalde.	
Preparación	*S, Ca, Si, Al. **Yeso.	

En la primera muestra analizada (M1B1), la capa pictórica también está formada por blanco de plomo. La mayoría de pigmentos mantienen su tonalidad, pero el blanco se muestra amarillado a causa de una reacción con el aceite. El proceso natural del secado hace aumentar este efecto con el tiempo, debido a las reacciones de polimerización oxidativa que depende del porcentaje de ácidos grasos del aceite.

Fig.14 Imagen de la estratigrafía M1N2, tomada desde el microscopio



electrónico de barrido por retrodispersados a 400x.

La muestra está compuesta por dos capas pictóricas; en la primera aparece Ca y S, posiblemente tratándose de un negro carbón mezclado con algo de yeso. [27] La capa pictórica2, no da señal en el SEM ni en el FarIR, indicio característico de un negro de humo.

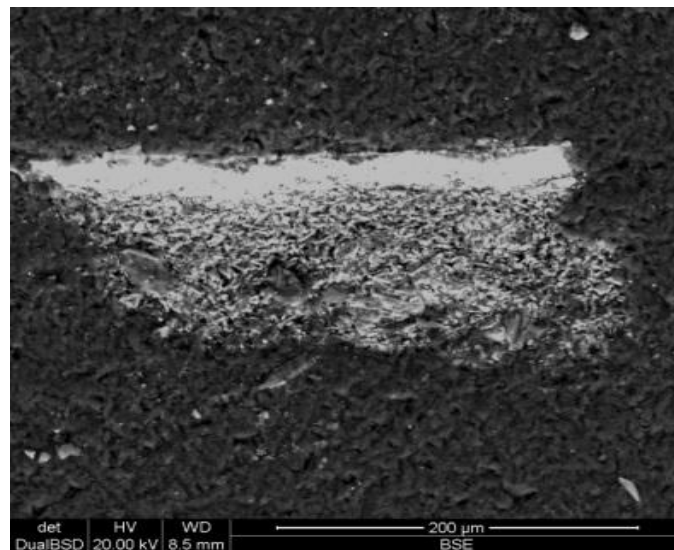


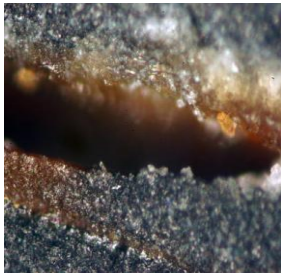
Fig.16 Imagen de la estratigrafía M1B1, tomada desde el microscopio electrónico de barrido por retrodispersados a 400x.

En otros casos, la molécula de hidróxido del carbono de plomo puede saponificar en contacto con el aceite de linaza, formando un jabón de plomo llamado “linoleato de plomo”. Por ello se puede observar una película de pintura fina y semitransparente en algunas zonas, de consistencia dura e insensible a la humedad. Esta capa se observa en algunos repintes que posteriormente se realizaron al restaurar la obra.

DORADO:

M1D1:

Tabla 6: Muestra M1D1 (Dorado1)

Capa	Composición	Imagen (m. óptico)
Pictórica/metálica	*Au, Cu. **Aceite.	
Imprimación	*Pb, Ca, Si, Al. **Albayalde.	
Preparación	*S, Ca, Si, Al. **Yeso.	

La capa metálica presenta Au en gran cantidad y Cu en baja cantidad. Por lo tanto, se puede deducir que efectivamente la capa dorada es pan de oro, dado que bajo microscopio digital se observa la rugosidad propia de la lámina metálica adherida en la superficie. Normalmente se realizaban aleaciones de Au con pequeñas cantidades de otros metales para dar cuerpo y dureza a la lámina. La capa de imprimación subyacente está dividida en dos partes. La primera está hecha de albayalde como el resto de la obra entera, mientras que en la segunda podría existir la presencia de un bol (presencia de Si y Al).

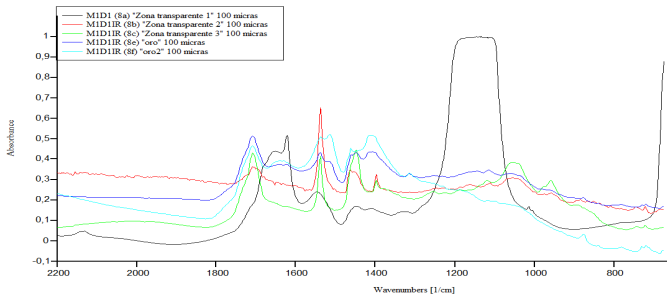
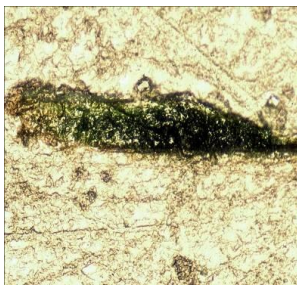


Fig. Detalle del MidIR en el rango $2000\text{ cm}^{-1} - 500\text{ cm}^{-1}$. La mezcla de compuestos dificulta la lectura de cada uno por la presencia de solapamientos, así como desplazamientos de bandas características.

VERDE:

M1V1:

Tabla 7: Muestra M1V1 (Verde1)

Capa	Composición	Imagen (m. óptico)
Pictórica 1	*Cu, Si, Al. **Aceite.	
Imprimación	*Pb, Ca, Si, Al. **Albayalde.	
Preparación	*S, Ca, Si, Al. **Yeso.	

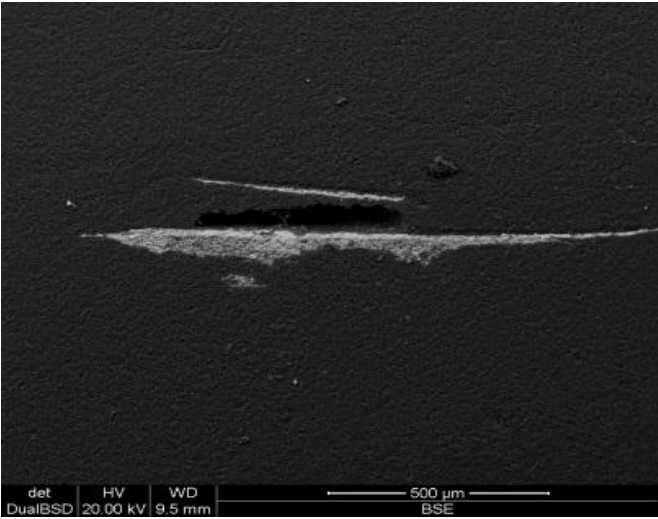


Fig.17 Imagen de la estratigrafía M1D1, tomada desde el microscopio electrónico de barrido por retrodispersados a 400x.

Bajo el examen por el MidIR, se ha observado la presencia de un nuevo compuesto orgánico (posiblemente el mixtión con el que se adhirió la lámina metálica sobre el bol). Los espectros tomados en diferentes áreas de la partícula indican la diversidad de materiales presentes. El aglutinante de la capa de preparación, el aceite y el mixtión podrían ser los tres compuestos orgánicos presentes en el espectro pero se debe profundizar en el estudio.

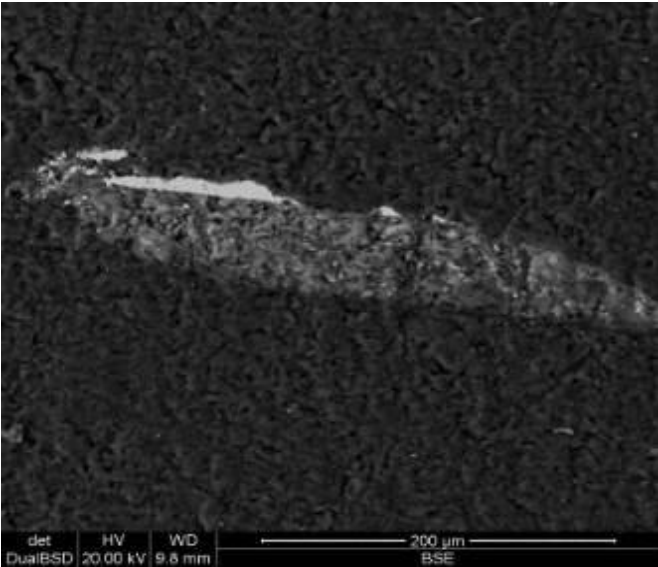


Fig.18 Imagen de la estratigrafía M1V1, tomada desde el microscopio electrónico de barrido por retrodispersados a 800x.

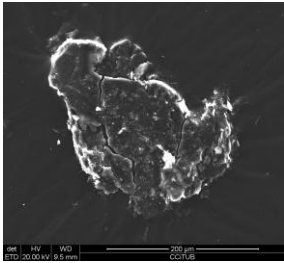
La presencia de cobre puede indicar la presencia del pigmento Verdigris o Malaquita., [21] pero no se ha podido identificar por infrarrojos dada la baja cantidad de capa pictórica de la muestra.

AZUL:

M1A1:

Tabla 8: Muestra M1A1 (Azul1)

Capa	Composición
Pictórica 1	*Na, Al, Si, Ca, K. **Aceite.
Imprimación	*Pb, Ca, Si, Al. **Albayalde.
Preparación	*S, Ca, Si, Al. **Yeso.



Las propiedades mecánicas de los materiales compositivos en general se muestran frágiles y pulverulentas, y por ello la extracción de muestra resultó ser más complicada en algunas áreas de la obra, especialmente en el azul. Se decidió retirar una partícula muy superficial de capa pictórica azul y examinarla directamente por el SEM. Por la composición e intensidades obtenidas en los resultados, se podría atribuir a un azul ultramar ($3\text{Na}_2\text{O} + 3\text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{SiO}_2$), pero la baja cantidad de muestra impide la lectura correctamente, ya que podría estar mezclado con otros pigmentos.

B. Análisis global (la Predicación, atribución a Pere Mates)

Inspección en el visible: No mantiene aportes bibliográficos, pero por la apariencia parece tratarse de un óleo sobre tabla. La madera, en comparación con la anterior obra, presenta una tonalidad más clara, posiblemente de otra naturaleza, y también está preparada con varias tablas unidas. No obstante, ésta no presenta indicios de ataques biológicos anteriores. También destacan las tonalidades cálidas en la capa pictórica, a pesar de que el autor o restaurador, aplicó una capa de barniz amarillenta por toda la superficie. El cuarteado que se observa en este caso, no parece de envejecimiento, sino por algún efecto físico prematuro. Se muestra en forma de grietas repartidas por zonas concretas, mientras que en otras la pintura se mantiene lisa.

Observación con luz ultravioleta: En la luz ultravioleta también se observan muchos repintes, pero esta vez de un modo más heterogéneo por la superficie y de dimensiones mayores.



Adquisición de los reflectogramas en el infrarrojo: Se observa con más claridad el dibujo subyacente, aunque en este caso no se muestran detalles minuciosos como en el anterior. La línea del dibujo preliminar es más ancha y muy homogénea, lo que podría resultar ser carbón diluido o alguna tinta similar. Por otra parte, en cuanto al estilo del dibujo, no presenta un dibujo de calidad, a causa de la falta de proporcionalidad en algunas figuras, tal y como se puede observar en algunos detalles como los pies o las manos, dibujados de un modo menos detallado. En constantes ocasiones encontramos diferencias en las composiciones de las figuras, sobre todo en las expresiones, cuyo dibujo preliminar mantiene diferencias con la capa pictórica final.

Fig.19 y 20. Dibujo subyacente (La Predicación)



C. Análisis puntual (la Predicación, atribución a Pere Mates)

Capa de preparación: Del mismo modo que en el caso anterior, los resultados mediante el SEM confirman la presencia de una capa de preparación realizada con yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). En este caso aparecen picos característicos de una resina, y de no de una proteína, por lo tanto la cola animal podría ser descartada. No obstante no se ha podido ser identificar el compuesto en concreto, dado que existe una multitud de resinas con la misma estructura molecular.

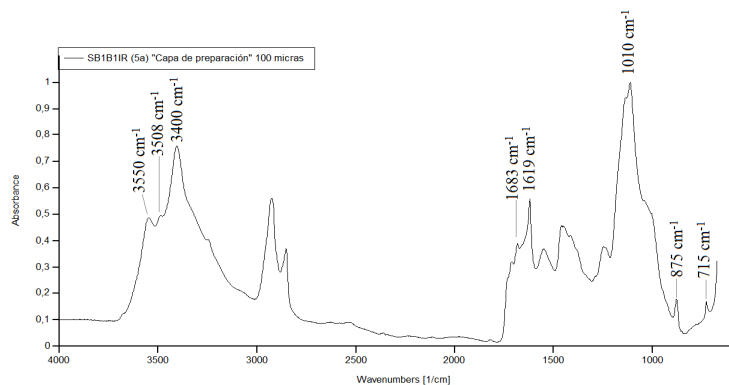
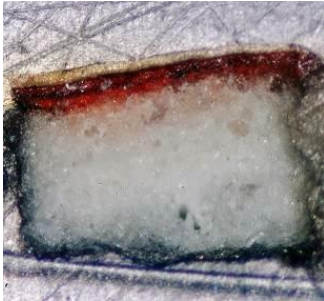


Fig. 21 Espectro de la capa de preparación e imprimación (y compuestos orgánicos), recogido de la muestra SB1B1.

ROJO:

SB1R1:

Tabla 9: Muestra SB1R1:

Capa	Composición	Imagen (m. óptico)
Pictórica 2	* S, Cd, Ba, Si, Al ** Aceite.	
Pictórica 1	* Al, Pb, S, Ca. *	
Imprimación	* Pb, Ca, Si, Al. ** Albayalde.	
Preparación	* S, Ca, Si, Al. ** Yeso.	

En este caso el rojo presenta dos capas pictóricas. La capa pictórica1 está formada por S, Ba, Fe, así como Al y Si en bajas cantidades. Esto caracteriza la presencia de hematitas (óxido de hierro) con alguna posible laca en mezcla. El sulfato de Bario se asocia como una carga opacificante. La capa pictórica2 está formada por S, Ba, Cd, Fe, Se y Zn. [18] En esta capa el cadmio es muy abundante, la cual se relaciona con el Seleniuro de Cadmio y el Sulfato de Cadmio.

Capa de imprimación: En la capa de preparación aparece S, y Ca como elementos principales, pero Ca en mayor cantidad que en la capa de preparación. Esto explicaría que en la inspección de una muestra por MidIR aparezca una pequeña cantidad de carbonato cálcico (CaCO_3), correspondiente a los picos 875 cm^{-1} y 715 cm^{-1} (el resto de picos señalados son del yeso). También se ha detectado mediante el SEM, la presencia de S, Ba, Zn y Ti en bajas cantidades, así como Al y Si. La combinación de sulfato de bario y sulfuro de zinc (ZnS) es el pigmento inorgánico llamado litopón.

Medio aglutinante: En el examen del MidIR, se observa la banda a 1715 cm^{-1} , característica del aceite secante, por lo que se deduce que la pintura está hecha en un medió al óleo. [17]

Capa pictórica: [26] En comparación con la partícula dorada de la obra anterior, las propiedades mecánicas de las capas en general, son compactas y duras, por lo que las muestras no resultaban desmoronadas

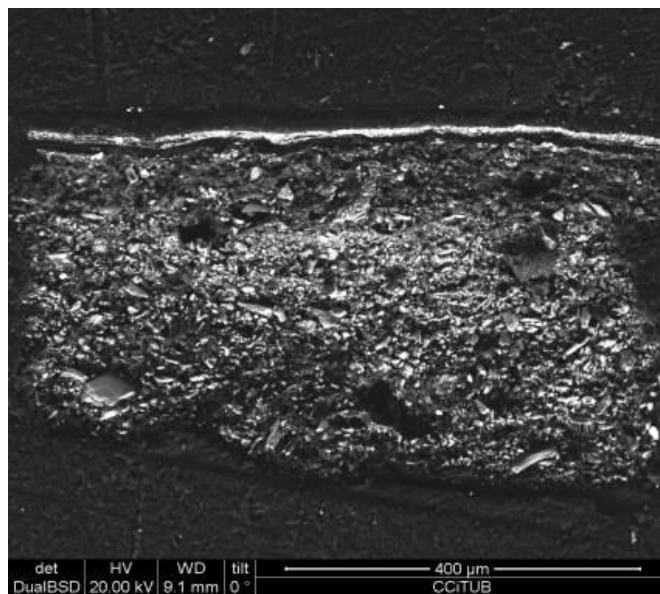


Fig. 22 Imagen de la estratigrafía SB1R1, tomada desde el microscopio electrónico de barrido por retrodispersados a 400x.

El análisis por MidIR determina la presencia de una resina, más posiblemente se trata del barniz superficial que se observa en una capa de bastante grosor mediante el microscopio óptico. Dada la cantidad de metales presentes en la mezcla, la lectura en el FarIR es confusa.

NEGRO:

SB1N1:

Tabla 10: Muestra SB1N1 (Negro1)

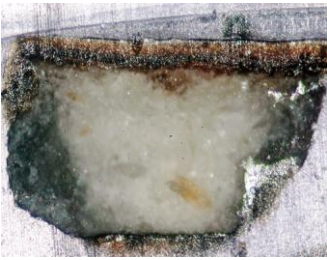
Capa	Composición	Imagen (m. óptico)
Pictórica 2	* **Aceite.	
Pictórica 1	* **Aceite	
Imprimación	*Pb, Ca, Si, Al. **Albayalde.	
Preparación	*S, Ca, Si, Al. **Yeso.	

La muestra negra parece presentar dos capas pictóricas. Ambas son invisibles al SEM, por lo que se relacionan con el negro carbón o vegetal, pero se pueden ver los aditivos añadidos para opacificar o dar consistencia (aluminio y sulfato de bario). [24]

DORADO:

SB1D1:

Tabla 11: Muestra SB1D1(Dorado1)

Capa	Composición	Imagen (m. óptico)
Pictórica 1	* Al, Si, S, Cu, Cd. **Aceite.	
Imprimación	*Pb, Ca, Si, Al. **Albayalde.	
Preparación	*S, Ca, Si, Al. **Yeso.	

En este caso se trata de un oro falso realizado a partir de un amarillo de cadmio con bajas cantidades cobre. También presenta mucha intensidad en las bandas de Al y Si. La muestra fue analizada mediante MidIR, pudiéndose hallar bandas características de la goma laca. [22] La resina está extendida por toda la superficie de la obra.

Fig.25 Espectros MidIR (SB1D1)

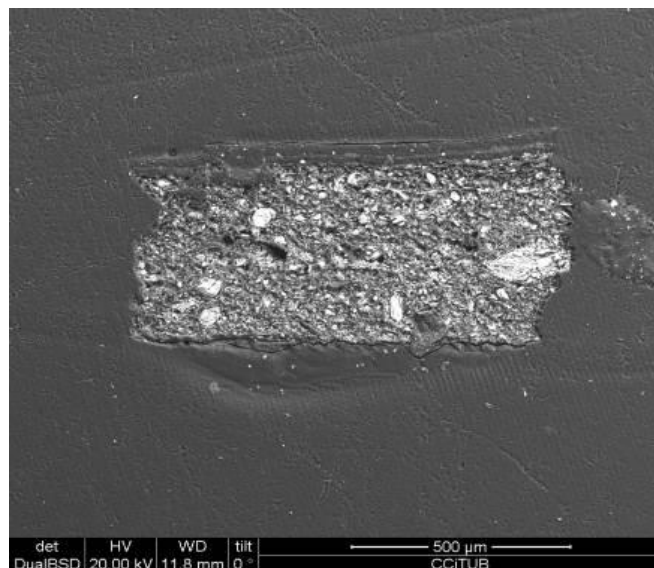
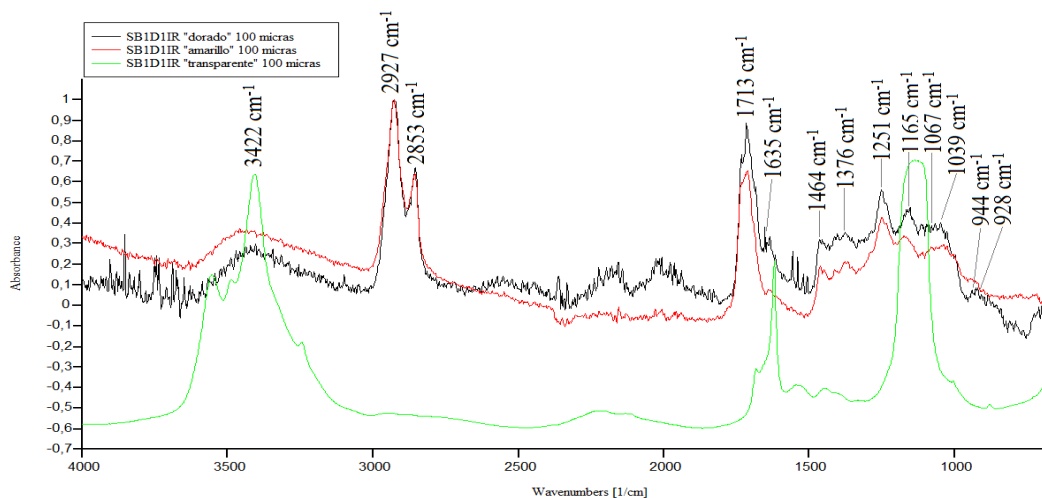


Fig.23 Imagen de la estratigrafía SB1N1, tomada desde el microscopio electrónico de barrido por retrodispersados a 400x.

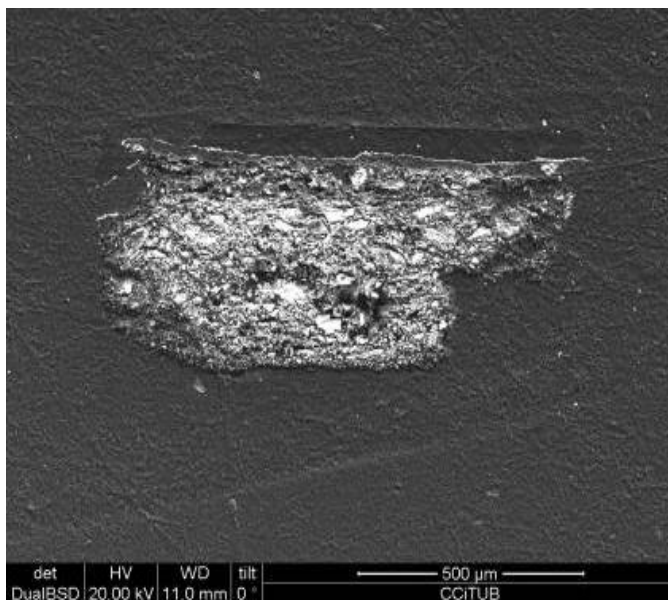
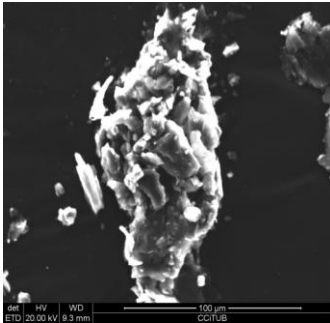


Fig.24 Imagen de la estratigrafía SB1D1, tomada desde el microscopio electrónico de barrido por retrodispersados a 400x.

BLANCO:

SB1B1:

Tabla 12: Muestra SB1B1 (Blanco1)

Capa	Composición	Imagen (SEM-EDX)
Pictórica 1	* Si, Na, Mg, Al, Cl, K, Ca. **Aceite.	
Imprimación	*Pb, Ca, Si, Al. **Albayalde.	
Preparación	*S, Ca, Si, Al. **Yeso.	

Del blanco se extrajo una partícula para ser analizada directamente en el microscopio electrónico. El resultado contiene una gran cantidad de aluminio. Se examinó otra partícula blanca por MidIR para comparar resultados y efectivamente, el compuesto contiene una laca en su mayor medida. No obstante no ha podido ser identificada.

IV. COMPARACIÓN

- Los dibujos preparatorios obtenidos por reflectometría de infrarrojo, se diferencian en el estilo, así como la técnica empleada en su aplicación. Mientras que la obra de Pere Mates presenta una buena proporcionalidad espacial y figurativa de la composición, la segunda obra muestra un dibujo subyacente con ciertos trazos singulares que no logran caracterizar la mano del artista en cuestión. Por otra parte, a diferencia de la obra de Montagut, tiene la apariencia de ser un trazo homogéneo propio del empleo de una técnica líquida.

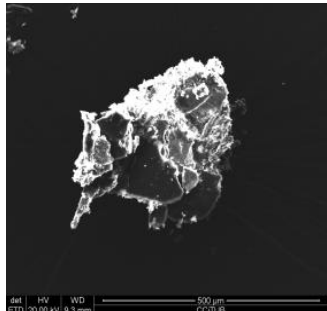
- En cuanto a los resultados obtenidos por el análisis puntual en el visible, se ha observado que la obra de Pere Mates tiene un craquelado extendido por toda la superficie, propio del envejecimiento de los materiales compositivos. La segunda obra analizada, presenta en cambio, un cuarteado heterogéneo propio de una reacción selectiva por zonas. Esto podría tener relación con la preparación u aplicación de los materiales.

- Atendiendo a la tradición artística sobre los materiales empleados para la aplicación de capas de preparación, en el norte de Europa se acostumbraba emplear el carbonato cálcico (CaCO_3) mientras que en las capas de preparación del sur de Europa predominaba el uso del sulfato cálcico (CaSO_4) ambos en mezcla con una cola animal (de conejo).

AZUL:

SB1A1:

Tabla 13: Muestra SB1A1 (Azul1)

Capa	Composición	Imagen (SEM-EDX)
Pictórica 1	* Al, Si, K, Ca, S, Na. **Aceite.	
Imprimación	*Pb, Ca, Si, Al. **Albayalde.	
Preparación	*S, Ca, Si, Al. **Yeso.	

También se extrajo una partícula de la capa pictórica con azul para ser examinada en el SEM. La intensidad de los elementos obtenidos se puede relacionar con el pigmento lapislázuli ($\text{Na, Ca } 8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{S, SO}_4)$).

La capa de preparación correspondiente a la obra del retablo de Montagut, está hecha a partir de una única carga, sulfato de calcio. La de la obra del retablo de San Juan Bautista, también es de sulfato de calcio, pero aparecen pequeñas bandas de carbonato cálcico en el espectro del MidIR, como mezcla de carga. Acerca de la capa de imprimación, en la obra del retablo de Montagut, se utiliza el blanco de plomo, mientras que en la otra, los resultados parecen indicar la presencia del blanco de Zinc, comercializado a partir del XIX.

- En obra del retablo de Montagut, los pigmentos originales pertenecen al siglo XVI. [10] Algunos de ellos, ya no se comercializan actualmente como materiales artísticos por la elevada toxicidad, como en el caso del mercurio presente en el bermellón o el plomo en el albayalde. No obstante, la obra presenta signos de restauración posteriores evidentes en la capa pictórica2 de la muestra M1R2, en la que aparecen sulfato de bario y cadmio como repinte sobre la capa original. La barita fue diferenciada de la cal (óxido de calcio) en 1774 y su comercialización se generalizó en el siglo XIX. El cadmio, fue descubierto en Alemania en el 1817, separándolo del zinc por precipitado con sulfatos o mediante destilación. El cuanto a los negros, la capa pictórica2 de la muestra M1N2, pertenece posiblemente de humo, así como también el repinte de la muestra SB1N1. Los demás pigmentos de la obra de San Juan Bautista, no parecen corresponder a los característicos del siglo XVI o no han podido ser identificados.

- En comparación con el dorado del retablo de Montagut perteneciente a un pan de oro con una pequeña cantidad de cobre, el dorado de la obra de San Juan Baptista, únicamente se identifica una pequeña cantidad de cobre y un pigmento de cadmio, además de otros compuestos para imitar el efecto de oro.

- La muestra SBD1 en el Mid, podría responder a una goma laca como capa superficial, comercializada durante la primera mitad del siglo XX. A diferencia de la obra de Montagut, sin capas superficiales a identificar ni en el visible, la obra de San Juan Baptista presenta una gruesa capa de la resina extendida por toda la superficie de la obra, especialmente en las zonas doradas. Es posible que los espectros de Cd que aparecen en algunos análisis adyacentes a la capa pictórica, pertenezcan a la mezcla con la resina para dar el acabado cálido a la obra.

V. CONCLUSIONES

- Se han identificado algunos compuestos principales y se ha podido comparar la obra de Pere Mates con la obra de atribución temporal. Tanto el estilo como los materiales empleados, no parecen corresponder con el artista original. [9] Los materiales podrían formar parte o de la obra original, o añadidos en restauraciones posteriores. Existe también la posibilidad de que la restauración realizada en ambas, esté emparentada, dado que se han empleado materiales muy similares. Esto es visible en la composición de los repintes de las muestras correspondientes a los rojos y negros en ambas obras.

- Muchos materiales, especialmente orgánicos, no han podido ser identificados, así como algunos inorgánicos por FarInfr a causa del gran solapamiento de bandas entre los distintos compuestos. A pesar de emplear patrones como referencia para identificar los picos característicos, la heterogeneidad que se presenta la muestra en una área tan pequeña, dificulta la legibilidad y con ello la interpretación de los resultados.

- Por otra parte las reacciones de polimerización del aceite junto con los elementos metálicos, así como los factores de envejecimiento naturales, han provocado en gran mayoría un desplazamiento de las bandas, a pesar de que algunas se puedan identificar con la ayuda de un patrón. Esto es observable no solo en las muestras reales en comparación a los espectros puros; en los patrones realizados con aceite, presentan bandas desplazadas una vez han sido mezclados con el aceite.

- En resumen, de acuerdo con los objetivos propuestos, se han establecido las obras con métodos globales y puntuales, a fin de poder continuar con este estudio y profundizar en aspectos analíticos.

VI. AGRADECIMIENTOS

Agradezco la colaboración por parte del Museo de Arte de Gerona, lugar donde se tomó en rigor la labor de este estudio, por la decisión de la conservadora del museo Elena Boix, la directora Carme Clusellas y el historiador Toni Monturiol. Se agradece también a los compañeros de laboratorio del Departamento de Analítica (UB); Eva Marín, Clarimma Sessa y Anna Linares, y en especial mención a mi tutor José Francisco García por su apoyo personal y dedicación.

VII. REFERENCIAS

- [1] M. D. Quiñones, "Pigmentos enviados a América (XVI)."
- [2] P. Joan and S. Vivas, "Dos retauls catalans," *DOS RETAULES CATALANS*, p. 19.
- [3] J. G. Riera, "La geometría espacial de pere mates," vol. XXXIII, no. 1973, pp. 111–119, 1994.
- [4] T. Borchert, "flamencos : artistas , contextos , audiencias flamencos : artistas ," pp. 1–23.
- [5] J. C. Mart, "La EDXRF, caracterización de pigmentos presentes en obras pictóricas desde el siglo XVI hasta el XX."
- [6] J. S. Vinas, A. Srta, and C. Mateu, "Contribucion al estudio de la obra de un pintor renacentista," vol. 511, no. Barcelona 1937.
- [7] F. Sarri, Estudio de la técnica pictórica y materiales en la obra de Pere Llembrí a través del proceso de restauración de su obra.
- [8] M. de Cultura, "La pintura europea sobre tabla."
- [9] F. C. de Cáceres, "Pintura sobre tabla XVI.pdf."
- [10] M. Marisol and Z. Cabello, "TESIS: La paleta del pintor novohispano. Los pigmentos y la representación del color," 2013.
- [11] C. M. Pigments and I. Techniques, "I. Introduction," pp. 1–17.
- [12] V. Oosten, "Materiales sintéticos utilizados en la manipulación , exposición y almacena-miento de obras de arte y bienes culturales . Caracterización por espectroscopia FTIR – ATR," 2008.
- [13] Culturales, and Tratamiento, "IDENTIFICACIÓN DE PATOLOGÍAS CAUSADAS POR EL PVAc EN BIENES CULTURALES," 2009.
- [14] G. Barja-becker, S. Ruiz-moreno, A. López-gil, R. Pérez-pueyo, and M. J. S. Ferrando, "Análisis no destructivo de obras de arte."
- [15] Ricerca, Transmission and Reflection (ATR) Far-Infrared Spectroscopy Applied in the Analysis of Cultural Heritage Materials. 2009.
- [16] G. Bitossi, R. Giorgi, M. Mauro, B. Salvadori, and L. Dei, "Spectroscopic Techniques in Cultural Heritage Conservation: A Survey," *Appl. Spectrosc. Rev.*, vol. 40, no. 3, pp. 187–228, Aug. 2005.
- [17] C. Date, "102CS Master of Arts (Cultural Material Conservation)," pp. 2013–2014, 2014.
- [18] D. Hradil, T. Grygar, J. Hradilová, and P. Bezdička, "Clay and iron oxide pigments in the history of painting," *Appl. Clay Sci.*, vol. 22, no. 5, pp. 223–236, Apr. 2003.
- [19] L. Espectroscop, B. Descripci, D. E. L. Efecto, R. El, and C. V. Raman, "Capítulo 1: FUNDAMENTOS DE ESPECTROSCOPIA RAMAN," pp. 10–34, 1930.
- [20] F. R. Spectroscopy, "Identifying Pigments," pp. 46–49, 2004.
- [21] E. Joseph, "Application of FTIR Microscopy To Cultural Heritage Materials," Thesis, 2009.
- [22] "Cuenta de pigmentos y aglutinantes," pp. 1–2.
- [23] M. Derrick, "Fourier Transform Infrared Spectral Analysis of Natural Resins Used in Furniture Finishes," 1979.
- [24] M. S. Andrés, N. Sancho, and M. De, "Historia de la Química Alquimia : Pigmentos y colorantes históricos," vol. 106, no. 1, pp. 58–65, 2010.
- [25] F. Vanmeert, G. Van der Snickt, and K. Janssens, "Plumbonacrite Identified by X-ray Powder Diffraction Tomography as a Missing Link during Degradation of Red Lead in a Van Gogh Painting.," *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, pp. 1–5, Feb. 2015.
- [26] C. E. Silva, L. P. Silva, H. G. M. Edwards, and L. F. C. de Oliveira, "Diffuse reflection FTIR spectral database of dyes and pigments.," *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 386, no. 7–8, pp. 2183–91, Dec. 2006.
- [27] I. Conservation, Infrared Spectroscopy in Conservation Science.