

Pigmentos del barroco

Identificación molecular con espectroscopía Raman

Más de una veintena de los elementos de la tabla periódica aparecen directamente en la composición química de los principales pigmentos empleados por los antiguos artistas en la ejecución de sus obras de arte. Desde el sodio (Na), integrante del antiguo azul de lapislázuli, hasta el mercurio (Hg), que forma parte de la molécula del rojo bermellón, o desde el peligroso arsénico (As), constitutivo del oropimente o del rejalgar, hasta el cobalto (Co) en el esmalte azul, el pintor ha dispuesto de materiales metálicos y no metálicos que forman una auténtica "tabla periódica de los pigmentos". La mayor parte de los pigmentos usados a lo largo de la historia se conoce con precisión desde hace siglos, esto es, existen recetas de fabricación bien documentadas y se sabe su formulación química, gracias sobre todo a las aportaciones científicas del siglo XX. Sin embargo, ya sea por su parecida estructura química, ya sea por su confusa terminología histórica, sigue siendo hoy en día muy difícil discernir con las metodologías ordinarias entre ciertos pigmentos amarillos (compuestos de plomo y otros metales). Encontramos importantes ejemplos en pigmentos tan conocidos en pintura de caballete como el amarillo de Nápoles (en teoría, antimonio de plomo), el massicot (monóxido de plomo ortorrómbico), el litargirio (monóxido de plomo tetragonal) y los dos amarillos de plomo-estaño (estannatos de plomo, tipos I y II). Entre otros aspectos curiosos, es destacable el

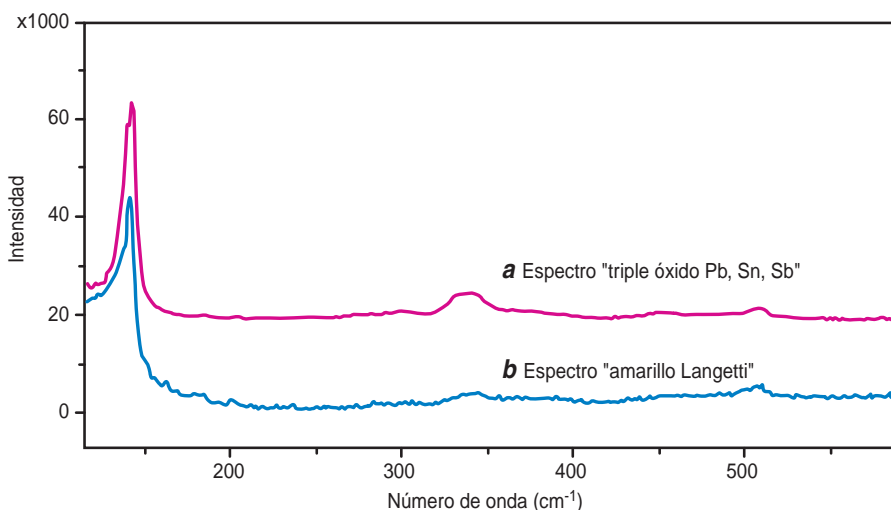
parecido número atómico que tienen el antimonio ($Z = 51$) y el estaño ($Z = 50$). De ello se desprende lo difícil que puede resultar la diferenciación entre el antimonio y el estannato de plomo cuando son analizados, por ejemplo, con fluorescencia de rayos X. La dificultad radica en las posiciones muy cercanas de las líneas espectrales (energías de transición electrónica) del antimonio y del estaño. Algo parecido se podría dar si se realizasen los análisis con un microscopio electrónico de barrido y difracción de rayos X (SEM/EDX).

De todo lo expuesto, resulta evidente que es necesario un gran rigor científico para determinar la composición química de cierto tipo de pigmentos amarillos a los que, hasta hace muy pocos años, se ha confundido entre sí, o cuya composición, simplemente, se ha identificado de manera errónea.

Imaginemos ahora que hubiera existido un pigmento que resultase de un proceso de fabricación basado en una combinación adecuada de óxido de plomo, dióxido de estaño y trióxido de antimonio. Bajo condiciones adecuadas de estequiometría y de temperatura, el producto final podría corresponder a un interesante caso particular de una estructura pirocórica cuya formulación general fue investigada en 1986, aunque no en el contexto del mundo pictórico, por Concepción Cascales, J. A. Alonso e I. Rasines. En tal caso, la fórmula de este hipotético pigmento resultaría ser $Pb_2(SnSb)O_{6,5}$ y concordaría con los resultados analíticos obtenidos en 1998 por Ashok Roy y Barbara H. Berrie en distintos óleos italianos del siglo XVII (de Nicolas Poussin, Pietro da Cortona y otros). Roy y Berrie realizaron un análisis elemental y cristalográfico con difracción de rayos X de la pigmentación amarilla de varias obras y establecieron que se trataba de un triple óxido de plomo, estaño y antimonio. También en 1998, Elisabeth Ravaud,

Jean-Paul Rioux y Stéphane Loire publicaron los resultados, obtenidos con SEM/EDX, del análisis de la pigmentación amarilla de una obra de Pietro da Cortona; su conclusión fue que se trataba de "un pigmento amarillo poco conocido" a base de plomo, estaño y antimonio.

Al mismo tiempo, en el laboratorio de espectroscopía Raman de la Universidad Politécnica de Cataluña nos ocurría que, al analizar la composición pictórica de obras del barroco italiano (de Luca Giordano y Giovanni Battista Langetti, Museo Frederic Marès de Barcelona), los espectros Raman resultantes —es decir, los de luz dispersada por el objeto que se estudia, en vez de los de



1. Espectros comparados: a, amarillo patrón (ternario), b, amarillo en la obra de Langetti. (El número de onda es el inverso de la longitud de onda.)



“Lot y sus hijas”, del pintor genovés G. B. Langetti

la luz emitida por éste— no coincidían, cuando se trataba de la pigmentación amarilla, con ninguno de los espectros de nuestra base de datos de los pigmentos conocidos, catalogados o no. Teniendo en cuenta los análisis atómicos citados y la fórmula piroclórica propuesta, se encargó un patrón de referencia de ese triple óxido de plomo, estaño y antimonio a Enrique Parra, profesor de la Universidad Alfonso X el Sabio de Madrid, quien fabricó no sólo el pigmento en estado puro (ternario, o compuesto por esos tres elementos), sino también otra versión del mismo, que lo incorporaba en una matriz de plomo y sílice (lo convertía en un compuesto cuaternario). De ambos patrones medimos sus espectros Raman y descubrimos que coincidían (a veces el uno, a veces el otro) con los espectros anteriormente obtenidos en los cuadros de Giordano y Langetti, así como en algunos de autoría anónima y procedencia privada. Carmen Sandalinas, conservadora del Museo Frederic Marès, realizó en nuestro departamento su tesis doctoral sobre estos compuestos amarillos derivados del plomo y otros metales. En su trabajo se demuestra, tanto analítica como históricamente, la conexión existente entre la antigua fabricación de estos compuestos y la industria del vidrio veneciano en la Italia de los siglos XVI y XVII.

En definitiva, se llega, a partir de la información molecular proporcionada por la espectroscopía Raman (sin perturbar el objeto analizado) y de la coincidencia completa de los resultados con los obtenidos con otras técnicas analíticas atómicas, a la conclusión lógica de que este compuesto (triple óxido de plomo, estaño y antimonio) fue un pigmento ampliamente utilizado por los pintores del barroco italiano aunque, hoy por hoy, no esté todavía catalogado. Como ejemplo experimental presentamos la comparación de los espectros Raman correspondientes al pigmento ternario (óxido triple de Pb, Sn y Sb) y al identificado en la obra “Lot y sus hijas”, pintada hacia 1666, del pintor genovés G. B. Langetti (véase figura 1). La coincidencia espectral resulta evidente. Los resultados se obtuvieron con un sistema Raman Induram Jobin Yvon de fibra óptica y un láser

continuo de He-Ne (632,8 nm). Por otra parte, los resultados conseguidos por Montserrat Marsal, de la Universidad Politécnica de Cataluña, al analizar micromuestras con un SEM/EDX, confirmaron la composición química elemental de este extraño amarillo. Además del abajo firmante, son integrantes del grupo de espectroscopía láser Carmen Sandalinas, M.^a José Soneira, Rosanna Pérez-Pueyo, Amador Gabaldón, Mónica Breitman y Alejandro López-Gil, todos ellos investigadores del proyecto de la CICYT TIC 2000-1045 (ALIAGO).

SERGIO RUIZ MORENO
Grupo de Espectroscopía Láser
Depto. de Teoría de la Señal y Comunicaciones
Universidad Politécnica de Cataluña