

Técnicas analíticas de alta resolución en la identificación y estudio de la degradación de los amarillos de cadmio y cromo en obras de las Primeras Vanguardias (1900-1940)

M^a Teresa Pastor Valls

Resumen—El presente artículo trata del uso y combinación de diferentes técnicas analíticas de alta sensibilidad y especificidad (radiación de sincrotrón: μ XANES, μ -XRD, SR- μ XRF, SR-FTIR; TOF-SIMS, SERS, etc.), en la identificación y estudio de los mecanismos de degradación de pigmentos inorgánicos de color amarillo cromo y amarillo cadmio en obras de Van Gogh y Matisse pertenecientes a las Primeras Vanguardias (post-impresionismo-expresionismo y fauvismo).

Palabras Claves— Pigmentos, amarillo de cadmio, amarillo de cromo, degradación, identificación, conservación, técnicas analíticas.



1. INTRODUCCIÓN

Los cambios sociales, políticos, económicos y culturales producidos a partir de la Revolución Industrial (1750-1840), transmutarían todos los aspectos de la vida y producción artística. El trabajo artesano fue reemplazado por la industria y la manufactura, se produce la mecanización de las industrias textiles y el desarrollo de la industria del hierro, el incremento de la productividad y la reducción de costes, así como la expansión del comercio, etc. Esto favorece la introducción en el mercado de los nuevos pigmentos de síntesis y de las telas industriales, que pronto comenzaron a utilizar los pintores impresionistas [1].

En el ámbito artístico, este proceso tomó forma definitivamente con la experimentación de las Vanguardias de finales del XIX y principios del XX, en el contexto de la denominada Segunda Revolución Industrial (1870-1914). Revolución en la que se produce el crecimiento de la industria química, siderúrgica (acero), eléctrica y petrolífera, unida a la producción en masa y al desarrollo de los bienes de consumo, finalizando con el estallido de la Primera Guerra Mundial (1914-1918), a partir de la cual sobreviene un período de entreguerras con grandes problemas políticos y sociales, la crisis económica de 1919-1939, el ascenso del fascismo entre otros, y la Guerra Civil Española (1936-1939), en el contexto nacional, etc.[2]

A la par que se produce un abandono de cánones y tratados o la publicación de manifiestos, se produce la incorporación de los nuevos materiales pictóricos y con ello la experimentación. La paleta de color tradicional cambia en favor de los nuevos pigmentos y colorantes gracias al desarrollo de la investigación química y mineralógica en la primera mitad del siglo XIX, la cual continúa en las décadas siguientes [3], revolucionando el lenguaje artísti-

co tradicional.

Algunos pigmentos inorgánicos producidos a raíz de estos descubrimientos son los blancos de bario, zinc o titanio; los amarillos de bario, cromo, zinc, cadmio o de hierro (amarillo de Marte); los azules de cobalto, ultramar, cerúleo o de manganeso; el naranja de cadmio; los rojos de Cadmio y Marte; el verde óxido de cromo y Viridian; los violetas de cobalto y de manganeso o el negro de Marte [4] [5]. El desarrollo de la química orgánica posterior produjo otros colorantes a través de procesos de lavado perfeccionados poniendo a disposición de los artistas nuevos colores intensos y atractivos como los rosa, púrpuras o rojos [6], así como la producción de colorantes orgánicos con clases químicas como los monoazo, disazo, ftalocianina, quinacridona, etc.[7]

Pronto surgieron problemas de producción y abastecimiento, se producían cambios en las formulaciones a causa de la degradación temprana o para abaratar costes, de estos productos que permanecían poco tiempo en el mercado siendo reemplazados por otros más estables y económicos y a veces se adulteraban. Lo mismo ocurre con aglutinantes como los aceites para el óleo, incorporándose aditivos e ingredientes según cada fabricante.

De ahí que muchas obras sufrieran cambios de color en un plazo de tiempo relativamente corto a comparación con obras tradicionales. Algunas alteraciones presentadas, tales como virajes de color, decoloración, aparición de craquelados, pulverulencia, migración de aditivos, chorreado de colores que no secan o la formación de jabones metálicos guardan una estrecha relación con la interrelación de factores de orden interno como la composición química y la influencia de las condiciones ambiental que llegan a impactar visualmente. Dichos problemas de conservación han motivado el desarrollo de investigaciones en obras maestras pertenecientes al impresionismo, postimpresionismo, expresionismo, fauvismo, etc., a fin

de comprender los mecanismos de degradación y diseñar estrategias de conservación.

2. TÉCNICAS ANALÍTICAS EN LA IDENTIFICACIÓN Y ESTUDIO DE LA DEGRADACIÓN DE LA PALETA DE COLOR DE LAS PRIMERAS VANGUARDIAS

En general las técnicas analíticas aplicadas en la identificación de la paleta de color y su degradación en obras de las Primeras Vanguardias, suelen apoyarse en técnicas complementarias, así como en fuentes históricas, recetas, libros de patentes y muestras de referencia. Tanto la obtención de los patrones obtenidos de compuestos identificados como la extracción y preparación de las muestras, junto a la interpretación de los resultados implican procesos de elevada complejidad.

En la identificación de pigmentos inorgánicos suelen emplearse técnicas no invasivas mediante equipos portátiles como la espectroscopía de fluorescencia de rayos X o la espectroscopía visible [8], junto al análisis de micromuestras con SEM-EDX. No obstante, la complejidad de identificar y conocer la distribución de los complejos de degradación en las muestras, así como los problemas de interpretación a causa de la interferencia de otros pigmentos, aditivos, cargas, aglutinantes y contaminantes, ha favorecido la aplicación de otras técnicas analíticas más precisas en el ámbito del diagnóstico del estado de conservación del patrimonio cultural.

La **combinación de técnicas de radiación de sincrotrón** como la Espectroscopía de rayos X de absorción cercana a la estructura del borde (μ XANES), micro difracción de rayos X (μ -XRD), micro fluorescencia de rayos X SR- μ XRF combinadas con SR-FTIR y SEM-EDX, se han empleado con éxito en la caracterización del proceso de degradación de los amarillos de cromo y cadmio en obras de Van Gogh [9], [10] y Matisse [11]. Pues, el sincrotrón permite la caracterización de materiales con un alto poder de resolución debido a la alta intensidad y al pequeño tamaño de haz de rayos X emitido con gran potencia.

Las técnicas anteriores se han combinado con la **espectrometría de masas de iones secundarios de tiempo de vuelo (TOF-SIMS)** en la investigación llevada a cabo por Voras et al., en el lienzo de Matisse *Le Bonheur de vivre* (Fig. 2) en la que se detectan y captan especies moleculares y elementales relacionadas con el sulfuro de cadmio del pigmento, la alteración del aglutinante con variación de cantidades de ácidos grasos y afectaciones a causa de intervenciones de restauración (limpiezas y barnizado) [12]. Esta técnica es capaz de proporcionar información elemental, estadística química y molecular de superficies, captando imágenes de compuestos orgánicos e inorgánicos en una sección de pintura a nivel micrométrico con resolución espacial.

Además se ha aplicado con éxito la **espectroscopía Raman no invasiva** mediante equipos portátiles en pinturas de Van Gogh (Fig. 1), con resultados comparados con micro-Raman, resultando una técnica muy fiable y sensible en la identificación y mapeado de diferentes amarillos de cromo en superficie revelando el uso combinado de amarillos (cromatos y sulfatos) y naranja de cromo [13].

Para concluir este apartado, señalar que en la identificación de lacas orgánicas suele ser común el uso de la espectroscopía UV-VIS y cromatografía de gases HPLC, si bien las limitaciones a causa de interferencias o los límites de aplicación han favorecido el desarrollo de estudios con **espectroscopía Raman amplificada en superficie (SERS)** aplicados a la caracterización de lacas rojas, empleadas por artistas como Manet, Pissarro, Renoir, Monet, Gauguin. Sin duda una técnica poderosa para la detección selectiva y ultrasensible de moléculas orgánicas absorbidas en nanoestructuras de metales nobles, la cual permite el uso de muestras muy pequeñas. En este sentido el estudio de Pozzi *et Al.* revela el uso por Van Gogh de lacas de cochinilla, rubia, a veces con adición de eosina (a partir de 1888) y puntualmente de palo de Brasil [14].

3. AMARILLOS DE CADMIO Y CROMO: DEGRADACIÓN

En este apartado se exponen de forma breve algunos de los resultados obtenidos en los últimos años en cuanto a la degradación de estos pigmentos de color amarillo en obras de Van Gogh y Matisse (ver Fig. 1 y 2).



Fig. 1. *Sunflowers*, 1889 de Van Gogh (vangoghmuseum Amsterdam) y Fig. 2. *Le Bonheur de vivre*, 1906, (The Barnes Foundation).

3.1. Amarillo de Cadmio (CdS)

La alteración de este pigmento comercializado de forma extendida a partir de 1846, es visible ópticamente por su debilitamiento, decoloración, pulverulencia, descamación, levantamiento, agrietado y desconchado. La aplicación combinada de técnicas de sincrotrón arroja luz sobre las causas de la aparición de estas alteraciones con la identificación, localización y análisis de la influencia de los carbonatos, sulfatos y sulfuro de cadmio hallados en secciones alteradas de obras de Matisse (The Barnes Foundation) [15]. La distribución de varios compuestos de cadmio confirma que los carbonatos y sulfatos son productos de degradación en *The Joy of Live* y *Flower Piece* (Fig. 2), mientras que en *Flower Piece*, los carbonatos de cadmio parecen ser reactivos iniciadores residuales de un proceso indirecto de síntesis húmedo del pigmento.

La fotodegradación (UV-visible) parece estar detrás de la alta solubilización del pigmento capaz de migrar a través de los estratos, en la que la exposición a niveles altos de humedad parece junto a la anterior ser responsable del inicio de su debilitamiento y decoloración (posible formación de ácido sulfúrico). Además se ha identificado la hidrólisis ácida del aglutinante y la influencia del barniz [16], [17].

3.1. Amarillo de Cromo (PbCrO₄)

El amarillo de París descubierto en 1797/1804, fue utilizado por Turner, Constable, Pissarro, Cézanne, Monet, Van Gogh, Seurat y Ensor. Con un tono que va del limón al naranja, presenta una distinta estabilidad que depende de su composición (PbCrO₄ y PbCr_{1-x}S_xO₄) y estructura cristalina. Este pierde intensidad y adquiere un tono marrón verdoso al exponerlo tanto a la luz solar como a contaminantes ambientales y/o gases atmosféricos (SO₂ y H₂S) [18]. Los análisis realizados sobre muestras de Van Gogh descubren mecanismos de degradación de reducción del Cr (IV) a Cr (III) y (II), favorecidos en su forma ortorrómbica (PbCr_{1-x}S_xO₄), junto a la influencia de aniones sulfato. Además de detectar el uso de distintos tipos de pigmento incluyendo las formas más inestables se ha descubierto que el oscurecimiento de algunas zonas de los Girasoles (fig. 1) (PbCrO₄, PbCrO₄.xPbCr₄ o PbCrO₄.xPbO), está causado por la reducción del PbCrO₄ a Cr₂O₃.2H₂O (verde viridian) y presencia de compuestos del Cr (III) [19].

5. CONCLUSIONES

La aplicación de las técnicas de análisis de alta sensibilidad anteriormente referenciadas en el ámbito del diagnóstico del estado de conservación del patrimonio cultural, abre un camino de posibilidades para comprender los problemas de conservación de obras de arte moderno y contemporáneo. Aunque todavía inaccesibles para muchas instituciones, su aplicación en obras de arte maestras han permitido realizar estudios de alta resolución espacial e identificación precisa de productos de degradación de pigmentos y aglutinantes en zonas muy concretas de las obras. Dichos estudios tienen por tanto una gran relevancia, siendo de aplicación en otras obras, a la par que constituyen una importante base documental para comprender las técnicas e intencionalidad artística de autores de los siglos XIX-XX, evaluar los resultados a largo plazo de los tratamientos de restauración, diseñar tratamientos y establecer estrategias adecuadas para el almacenaje y exhibición.

REFERENCIAS

- [1] C. Alvear Acevedo, *El mundo contemporáneo*. México, Jus, pp. 42-44, 1997.
- [2] H. Kinder, W. Hilgemann, *Atlas Histórico Mundial II. De la Revolución Francesa a nuestros días*, Madrid: Istmo, p. 201, 1992.
- [3] F. Pozzi, K. Van den Berg, I. Fiedler y F. Casadio, "A systematic analysis of red lake pigments in French Impressionist and Post-Impressionist paintings by surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS)", *Journal of Raman Spectroscopy*, (wileyonlinelibrary.com: DOI 10.1002/jrs.4483), S/L: John Wiley & Sons, Ltd. pp. 1119-1126, 2014.
- [4] T. Learner, *Analysis of Modern Paints*. Los Ángeles, GCI, pp. 25-26, 2004.
- [5] D. Oltrogge, *The Use of VIS Spectroscopy in Non Destructive Paint Analysis. Potential and Limits of the Method for 19th and Early-20th-Century Paintings. On the Results of the Investigations of Impressionist and Postimpressionist Paintings in the Collection of the Wallraf-Richartz-Museum & Foundation Corboud Cologne*. For-

schungsprojekt Maltechnik des Impressionismus und Postimpressionismus. Online edition. www.museenkoeln.de/impressionismus, Köln, pp. 1-38, 2008.

- [6] F. Pozzi *et Al*, *Op. cit.*, pp. 1119-1126.
- [7] T. Learner, *Op. cit.*, pp. 25-26.
- [8] Oltrogge, *Op. cit.*, pp. 1-5.
- [9] L. Monico, G. Van der Snickt, K. Janssens, W. De Nolf, C. Miliani, J. Dik, M. Radepon, E. Hendriks, M. Geldof y M. Cotte, "Degradation Process of Lead Chromate in Paintings by Vincent van Gogh Studied by Means of Synchrotron X-ray Spectromicroscopy and Related Methods. 2. Original Paint Layer Samples", *Analytical chemistry*, (dx.doi.org/10.1021/ac1025122), S/L: ACS Publications, pp. 1224-1231, 2011.
- [10] G. Van der Snickt, K. Janssens, J. Dik, W. De Nolf, F. Vanmeert, J. Jaroszewicz, M. Cotte, G. Falkenberg, L. Van der Loeff, "Combined use of Synchrotron Radiation Based Micro-X-ray Fluorescence, Micro-X-ray Diffraction, Micro-X-ray Absorption Near-Edge, and Micro-Fourier Transform Infrared Spectroscopies for Revealing an Alternative Degradation Pathway of the Pigment Cadmium Yellow in a Painting by Van Gogh". *Analytical Chemistry*, (dx.doi.org/10.1021/ac3015627), S/L: ACS Publications, pp. 10221-10228, 2012.
- [11] E. Pouyet, M. Cotte, B. Fayard, M. Salomé, F. Meirer, A. Mehta, E.S. Uffelman, A. Hull, F. Vanmeert, J. Kieffer, M. Burghammer, K. Janssens, F. Sette, J. Mass, "2D X-ray and FTIR micro-analysis of the degradation of cadmium yellow pigment in paintings of Henri Matisse", *Applied Physics A*, (DOI 10.1007/s00339-015-9239-4), Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, pp. 967-980, 2015.
- [12] Z. Voras, K. deGhetaldi, M. Wiggins, B. Buckley, B. Baade, J. Mass y T. Beebe, "TOF-SIMS Imaging of Molecular Level Alteration Mechanisms in Le Bonheur de vivre by Henri Matisse", *Applied Physics A*, (DOI 10.1007/s00339-015-9508-2), Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, pp. 1015-1030, 2015.
- [13] L. Monico, K. Janssens, E. Hendriks, B. Brunetti y C. Miliani, "Raman study of different crystalline forms of PbCrO₄ and PbCr_{1-x}S_xO₄ solid solutions for the noninvasive identification of chrome yellows in paintings: a focus on works by Vincent van Gogh", *Journal of Raman Spectroscopy*, DOI: 10.1007/s00339-015-9239-4, S/L: John Wiley & Sons, Ltd. pp. 1034-1045, 2014.
- [14] F. Pozzi *et Al*, *Op. cit.*, pp. 1119-1126.
- [15] E. Pouyet, *Op. cit.*, pp. 967-969.
- [16] Z. Voras, *Op. cit.*, pp. 1015-1030.
- [17] G. Van der Snickt, *Op. cit.*, pp. 10221-10228.
- [18] L. Monico *et Al*, *Op. cit.*, 1224-1225, 1230-31.
- [19] L. Monico *et Al*, *Op. cit.*, p. 1035.

Fig. 1: Van Gogh Museum Amsterdam. Web [On line]. <www.vangoghmuseum.nl/es>. [Consulta: 11/02/17] y Fig. 2: The Barnes Foundation. Web [On line]. <www.barnesfoundation.org/collections/art-collection/object/7199/le-bonheur-de-vivre-also-called-the-joy-of-life>. [Consulta: 11/02/17]



Mª Teresa Pastor Valls alumna del Máster Diagnóstico del Estado de Conservación del Patrimonio Histórico. Es doctora por la UPV en Conservación y Restauración de Patrimonio Pictórico, Título superior en Conservación y Restauración de Bienes Culturales Especialidad Pintura y Licenciada en Humanidades. Trabaja como técnico superior en conservación restauración de arte contemporáneo en el Museu d'Art Contemporani Vicente Aguilera Cerni de Vilafamés y colabora con la Subdirección General del Instituto Valenciano de Conservación y Restauración IVC+R, CulturArts GVA.