

UNA RESEÑA SOBRE EL ANÁLISIS Y CARACTERIZACIÓN DE BARNICES ORIGINALES EN PINTURA DE CABALLETE DEL SIGLO XVII

Adelina Illán Rafael Romero
ICONO I&R S.C.

Enrique Parra Crego
Universidad Alfonso X El Sabio.

Resumen

El examen previo a la restauración de un arcángel San Gabriel de escuela sevillana hacia 1670 y de dos floreros españoles pintados por Gabriel Mesquida hacia 1700 reveló que la capa de barniz presente en estas obras podía ser una oleoresina probablemente original, en concreto exudados de conífera con un alto contenido añadido de aceite de linaza. En el presente artículo se describen los resultados obtenidos por procesos analíticos como la cromatografía de gases/espectrometría de masas (GC/MS), espectrometría infrarroja transformada de Fourier (FTIR) o la cromatografía de líquidos (LC), poniéndolos en relación con lo descrito en los textos de técnicas artísticas contemporáneos a estas obras en España. Así mismo se describen e interpretan otras capas de recubrimiento no originales de cola animal aplicadas a estas obras en algún antiguo “refrescado” de la superficie o sentado de color.

Introducción

La identificación de barnices originales en obras de arte, en concreto en pinturas de caballete, se presenta como un campo de difícil investigación como consecuencia de diversos factores clave: por una parte el hecho de la extrema dificultad de encontrar obras que no hayan sido tratadas en algún momento de su historia material, y por otra la certeza (una vez encontrada alguna obra de este tipo) de que realmente se trate de una capa de cobertura o protección aplicada por el propio artista o su taller. No ha de olvidarse, por otra parte, la dificultad que reside en la interpretación de los textos más o menos antiguos e incluso contemporáneos referidos a técnicas artísticas o tratados, especialmente si consideramos la difícil caracterización de los términos utilizados para definir materiales y sus equivalentes con la terminología actual.

Los estudios técnicos publicados que investigan posibles vestigios de este tipo de estratos originales son escasísimos por las dificultades señaladas, sin embargo recientemente se han realizado interesantes estudios basados en zonas protegidas por elementos de cresterías o marcos en algunas obras, especialmente de los primitivos italianos (1). No conociéndose ningún caso sobre análisis de barnices del Siglo de Oro español.

En el presente artículo se presenta el estudio llevado a cabo para identificar la capa de barniz que presentaban una pareja de floreros de finales del siglo XVII o principios del XVIII de escuela mallorquina, el cual parecía mostrarse inequívocamente como una capa resinosa original, por las características que se mencionarán a continuación. Se utilizaron para ello diversas técnicas analíticas, desde el preliminar estudio estratigráfico utilizando microscopía óptica y test microquímicos, pasando por pruebas

orientativas recurriendo a la cromatografía en capa fina (TLC), hasta llegar a técnicas analíticas más sofisticadas y precisas como son la cromatografía de gases/espectrometría de masas (GC/MS) o la espectroscopía transformada de Fourier (FTIR).

Obras analizadas

I. Pareja de floreros, atribuidos a Gabriel Mesquida (1675-1747)

Las dos primeras obras estudiadas (2) son dos floreros sobre repisas de piedra atribuidos a Gabriel Mesquida, pintor nacido en Palma de Mallorca (Islas Baleares) en 1675 y fallecido en la misma localidad en 1747, presentando los lienzos en el reverso una M mayúscula. Parece haber sido discípulo de Carlo Maratta en Roma, del que toma parte de su estilo y sensibilidad. Trabajó en Venecia pasando a establecerse definitivamente en Palma de Mallorca, donde se le conocen varias obras, entre las que destacan las de las iglesias de Santa Eulalia y San Jaime.

Las obras se encuentran en un estado prácticamente intacto desde el siglo XVII, con bastidores originales de pino cuyas esquinas se fijan mediante clavos de forja, presentando en los bordes los clavos de hierro fijando la tela en las posiciones originales; no es necesario mencionar que las obras no han sido reenteladas ni se aprecian manchas por el reverso, correspondientes a alguna consolidación o impregnación posterior. En cuanto a la superficie pictórica, presentaba antes de la restauración, un grado de disgregación considerable y una capa de barniz notablemente decolorada, que sólo se mostraba con mayor grado de transparencia y brillo en los bordes donde había sido cubierta por un marco probablemente original del siglo XVIII, en forma de listones clavados directamente por la superficie pictórica al bastidor. No sédetectó ningún tipo de repinte o retoque posterior. Cabe destacar la extraordinaria cantidad de polvo y suciedad superficial presentes, tanto por el anverso como por el reverso.

Fig. 1. Florero, atr. A Gabriel Mesquida (1675-1747) Oleo sobre lienzo. Dimensiones: 80,5 x 70,5 cm. Colección particular, Madrid.. Iluminación ordinaria.

Fig. 2. La misma obra en iluminación ultravioleta

I.1 Pruebas preliminares

Ambos cuadros se examinaron primeramente utilizando iluminación ultravioleta, lo que reveló una considerable fluorescencia de la zona expuesta del barniz, mientras que en los bordes cubiertos por los marcos del XVIII, esta era muy ligera; de la misma manera la aplicación del barniz se revelaba como bastante aleatoria y suelta. Las zonas realizadas utilizando resinato de cobre como capa pictórica final presentan una apariencia muy oscura en la iluminación ultravioleta, lo que podría interpretarse erróneamente como repintes, es una característica típica de zonas pintadas con este pigmento que ha sido mencionado en la literatura (3).

Como prueba inicial de los análisis se tomaron dos micromuestras para la preparación de estratigrafías(4), una procedente de la zona expuesta, que mostró una estructura de capas de protección en dos estratos: el inferior original en contacto con la capa pictórica de un espesor de unas 10μ , y una superior de 5μ , no así en la muestra procedente de los bordes bajo el marco donde esta segunda capa se encontraba ausente. Las pruebas de tinción selectiva revelaron que la inferior daba resultados positivos al ser tratada con reactivo de pentacloruro de antimonio(5) para la detección de resinas naturales, sin embargo al ser tratada con Rhodamina B (6) para la identificación de lípidos los resultados no podían considerarse concluyentes. La capa superior daba resultados positivos al ser teñida con diclorofluoresceína y fuchsina ácida (7), concluyéndose que la obra había sido barnizada originalmente con un material resinoso (probablemente una oleoresina) que posteriormente, probablemente en el siglo XVIII o XIX, fue “refrescada” con una fina aplicación de una sustancia proteica.

Adicionalmente se realizaron tests mediante cromatografía en capa fina (TLC) con el fin de obtener pistas iniciales sobre la naturaleza resinosa de la capa de barniz, se siguieron los procedimientos mencionados por Striegel y Hill con escasas variaciones (8); se realizaron muestras de referencia de ocho diferentes resinas naturales (9), de mezclas de tres de estas (colofonia, sandaraca y copal) con aceites de linaza y de nuez y la muestra en cuestión procedente de una de las obras que nos ocupan. Los resultados se mostraron inconcluyentes, solo los valores de R_f nos daban una orientación de que podía tratarse de una mezcla de aceite y resina, esta probablemente de tipo diterpénico similar a la colofonia, al ámbar o a la sandaraca, todas ellas con un comportamiento análogo frente a este tipo de separación cromatográfica. De ellas, es el ámbar la menos probable debido a las conocidas dificultades para disolverse (10).

I.2 Resultados analíticos

El siguiente paso consistiría en la identificación precisa de la resina y de la naturaleza del probable contenido oleoso del barniz, así como el tipo de material proteico de la capa superior. Para ello se llevó a cabo un análisis previo mediante espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR), para conocer la composición global aproximada de la mezcla. Ésta técnica instrumental permite diseñar con posterioridad el camino analítico concreto para cada mezcla, usando cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC/MS) o cromatografía líquida de alta presión (LC), ya que cada tipo diferente de filmógeno (aceites o resinas o proteínas) requiere un diferente protocolo y técnica cromatográfica.

La espectroscopía infrarroja transformada de Fourier (11) reveló en la muestra correspondiente a la zona expuesta de la superficie de la obra (zona no cubierta por el marco) un espectro (véase fig. 3) en que se podían adivinar dos sustancias claramente diferenciadas, una parte correspondiente a la fracción más transparente en la estratigrafía de tipo oleoso, y otra parte proteica, correspondiente a la capa superficial más opaca y decolorada. Sin embargo el espectro correspondiente a la muestra de raspado procedente de la parte cubierta por el marco (véase fig. 4) sólo aparece la primera sustancia mencionada anteriormente.

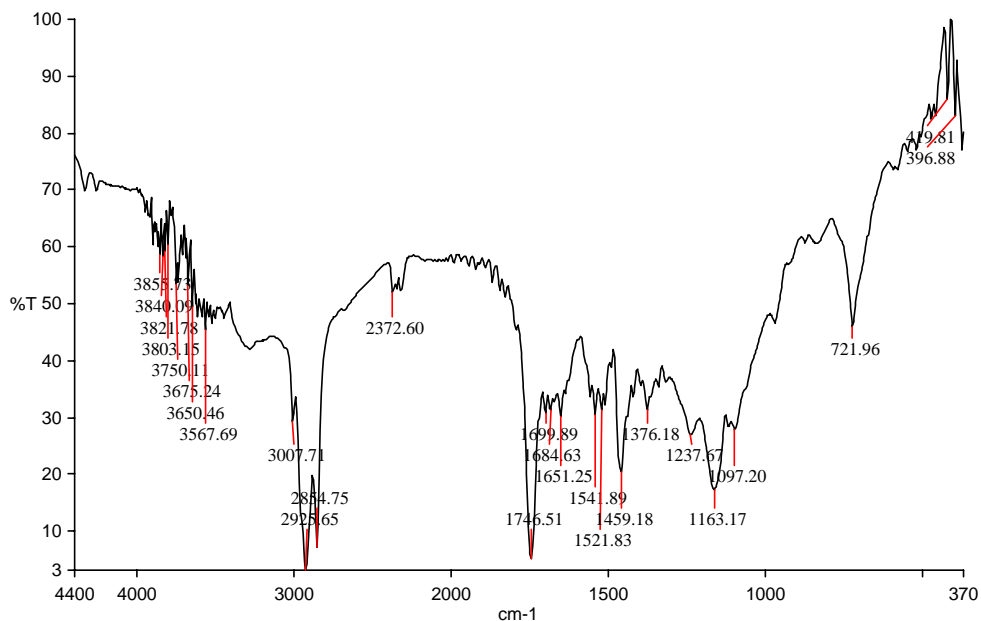


Fig. 3. Espectro infrarrojo obtenido mediante FTIR de la muestra procedente de la zona no protegida por el rebaje del marco

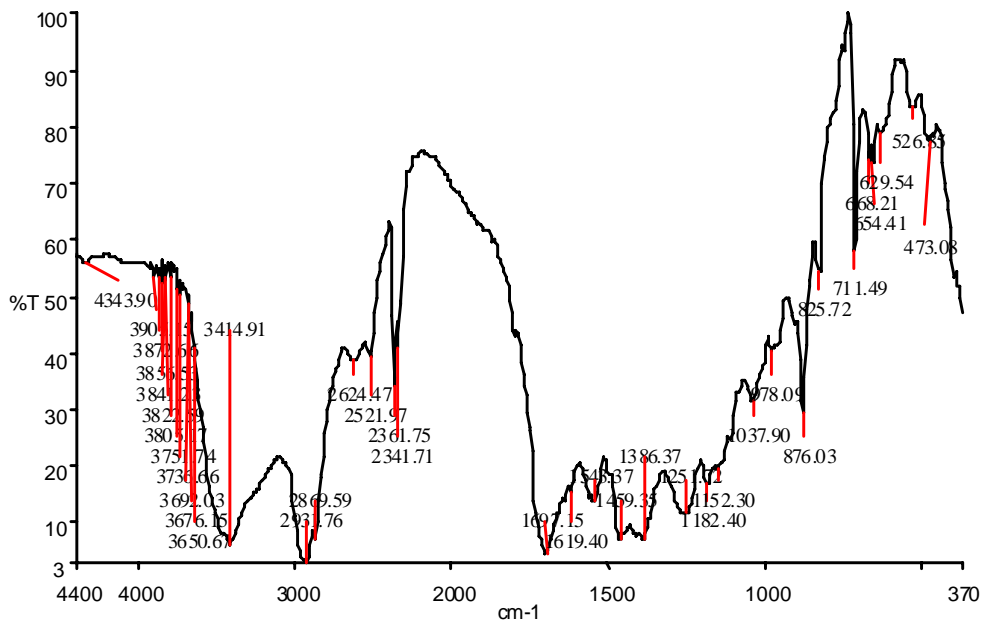


Fig. 4. Espectro infrarrojo obtenido mediante FTIR de la muestra en la zona cubierta por el marco

El estudio mediante cromatografía gaseosa/espectrometría de masas (12) del material más transparente, separado del resto mediante una extracción con metanol y correspondiente a la capa en contacto con la pintura reveló un contenido en ácidos grasos (ac. palmítico, ac. esteárico, ac. subérico y ac. acelaico) y terpenos (ac. dehidroabiético y ac.7-oxodehidroabiético), compuestos que nos revelan un contenido en aceite de linaza y una resina de conífera, probablemente colofonia (véase fig. 5). Así mismo es interesante señalar que la relación de las altas proporciones de ácido acelaico y de subérico parece indicar que el aceite ha sido tratado con calor con el fin de mejorar sus propiedades secantes y, de la misma manera, su densidad, espesándolo. Este hecho puede ser también consecuencia obvia de la propia elaboración del barniz, que requiere la cocción de ambos componentes, aceite secante y resina, para facilitar su disolución.

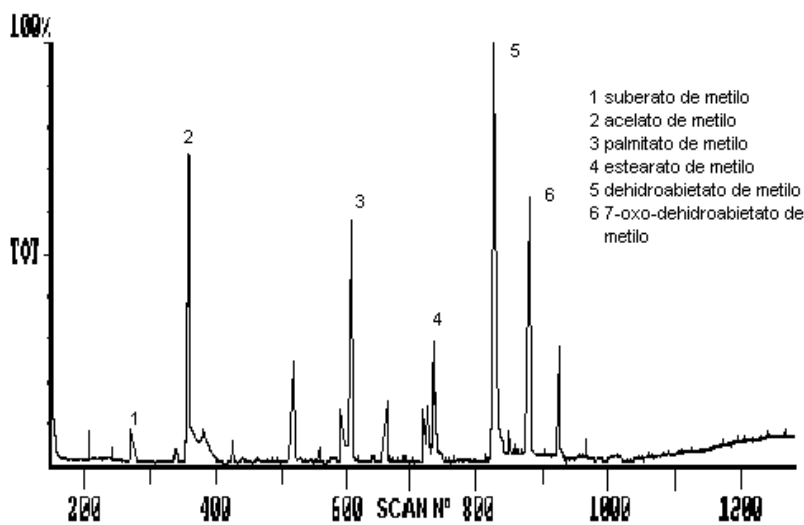


Fig. 5 .Cromatograma obtenido por GC/MS de la muestra procedente de la zona expuesta de la superficie del barniz. La composición de terpenos/ácidos grasos caracteriza la muestra como una mezcla de colofonia y aceite de linaza.

Para completar la información se analizó el fragmento proteico de la muestra completa. Éste se separó del resto del recubrimiento mediante extracción con agua caliente y fue posteriormente hidrolizado con ácido clorhídrico diluido, para identificar los aminoácidos presentes mediante cromatografía líquida (LC) (13) obteniéndose de la separación la presencia de una distribución de aminoácidos coherente con el colágeno (procedente de cola animal), con cantidades superiores al 10 % en peso de hidroxiprolina, compuesto típico de las colas de origen animal (ver fig. 6), así como cantidades del orden del 33% de glicina. Esta capa, no presente en la zona cubierta por el marco, puede haber sido aplicada en algún momento posterior como medio de “refrescado” de la superficie, siendo más improbable que se trate de los depósitos o contaminación procedente de algún sentado o consolidación de las capas pictóricas, debido sobre todo a la uniformidad en el espesor que muestra en todas las estratigrafías y a su escasa o nula penetración a las capas de color.

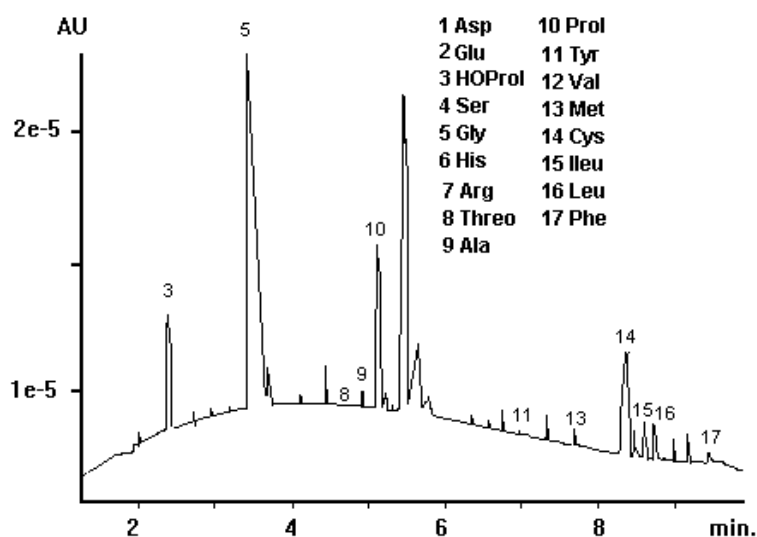


Fig. 6.Cromatografía de líquidos de la fracción protéica de la muestra procedente de la zona expuesta del barniz ,donde la presencia de hidroxiprolina entre los aminoácidos nos confirma la presencia de cola animal.

II. “San Gabriel”, anónimo de escuela sevillana hacia 1670

Este lienzo representando a San Gabriel (véase fig. 7) es, probablemente, parte de una serie procedente de una iglesia o edificio conventual del ámbito sevillano (14). Presentaba a su llegada al estudio el aspecto y características propias de una obra nunca intervenida por medio de tratamientos de limpieza o repintados. El bastidor reunía todas

las características de uno original: listones de madera de pino toscamente elaborados (15) y unidas las esquinas en estructura de caja encoladas con un fuerte adhesivo proteico hoy muy degradado y cristalizado.

La tela de lino tejida con ligamento sencillo de tafetán (16) se fijaba al bastidor por medio de toscos clavos de forja, hoy muy oxidados, presentando sus posiciones originales (17). En alguno de los bordes, la tela se clavaba irregularmente a la cara frontal del bastidor. Todo indicaba, por tanto, que la obra no había sido nunca desmontada de su bastidor. Los antiguos rotos de mayor consideración que presentaba la obra habían sido “reparados” en el pasado adhiriendo por el reverso parches de tela con un adhesivo de engrudo o gacha (18).

En cuanto a la superficie pictórica presentaba evidentemente una fina capa de protección muy decolorada por autooxidación, de clara coloración parduzca que en iluminación ultravioleta presentaba una débil fluorescencia (esta probablemente achacable al recubrimiento proteico aplicado en el pasado que se estudiará posteriormente) lo que hacía suponer que se trataba de un barniz de alto contenido en aceite (véase fig. 8). Bajo estas condiciones de iluminación se evidenciaba también la total inexistencia de repintes, lo que sería posteriormente confirmado durante la limpieza de la obra. La capa pictórica se presentaba totalmente libre de desgastes o abrasiones, los daños se limitan a los problemas estructurales que presenta la obra como desgarros y pequeños impactos y roturas.

Fig. 7. Arcángel San Gabriel, anónimo de escuela sevillana, c.1670. Colección particular.

Fig. 8. La misma obra en iluminación ultravioleta.

II. 1 Pruebas preliminares

Se tomaron diversas micromuestras (19) de la superficie con el fin de conocer la estructura y realizar las primeras aproximaciones analíticas a la naturaleza material de los recubrimientos orgánicos de la superficie pictórica. Las muestras presentaban claramente una capa translúcida, en íntimo contacto con la capa pictórica, de un grosor constante de entre 10 y 15 micrómetros; como elemento importante en este estrato cabe señalar la detección de abundantes partículas de pigmento procedentes de la capa pictórica subyacente englobadas en este (20). Sobre ésta existía una finísima capa (0-5 micrómetros) muy decolorada, difícil de percibir a bajos aumentos y con abundante suciedad superficial sobre ella.

Con el fin de tener una idea preliminar de la naturaleza de estos dos estratos se realizaron pruebas de tinción selectivas para detectar materias proteicas y lípidos. Se utilizó Rhodamina B consiguiéndose resultados positivos claros en todas la capas de la muestra en cuestión, siendo ligeramente positivos en la primera capa de barniz mencionada en contacto con la pintura. La tinción con fuchsina ácida para identificar materias proteicas no dio resultados concluyentes. Sólo se consiguió un resultado claro y definitivo para la fina capa superficial muy decolorada combinando 2,7-diclorofluoresceína con iluminación ultravioleta.

De gran interés resultó ser la realización de una lámina delgada de una de las muestras procedente de la túnica asalmonada del arcángel. En esta observamos claramente la diferenciación de las dos capas translúcidas (véase fig. 9) y las abundantes partículas de pigmento englobadas en la que se encuentra sobre la capa pictórica. Éstas podrían hacer pensar en un principio en un barniz coloreado aplicado en alguna antigua intervención, aunque coinciden exactamente con los pigmentos constituyentes de la capa pictórica por lo que pueden haber extraídos por arrastre durante el barnizado, al no encontrarse totalmente seca la obra. Esto podría considerarse de por sí una prueba de que nos encontramos ante un barniz original.

Figura 9. Lámina delgada (100 X, luz transmitida) de una de las muestras tomadas del cuadro del arcángel en la que se aprecia la presencia de dos capas de barniz cuya composición se describe en el texto

II.2. Resultados analíticos

Como en el caso anterior se tomó un raspado de superficie en la zona central de la obra, del que se analizó parte de la muestra mediante espectrometría infrarroja transformada de Fourier (fig. 10), en el espectro obtenido se aprecia claramente la presencia de dos sustancias claramente diferenciadas por su naturaleza: primeramente una proteína (picos entre 1650 y 1550 cm^{-1}) y después otro cuya característica espectroscópica principal es la presencia de grupo carbonilo de tipo cetónico o éster, que debe corresponder al barniz oleoresinoso (a 1718 cm^{-1}). Como en el caso descrito antes, nos encontramos ante un doble recubrimiento, primero de resina y aceite secante, original, y después otro añadido de tipo proteico.

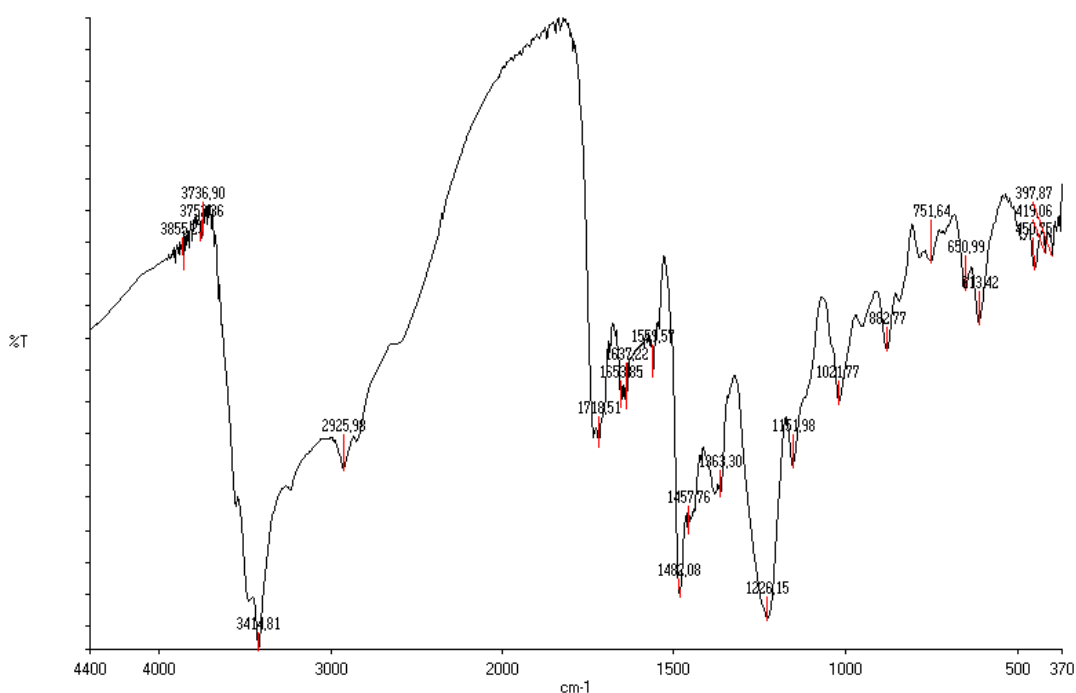


Fig. 10. Espectro FTIR del raspado superficial de las capas de barniz, donde aparecen dos sustancias de naturaleza claramente diferente: una proteica (ca. 1650 y 1550 cm^{-1}) y otra rica en grupo carbonilo correspondiente al barniz oleoresinoso (a 1718 cm^{-1})

Como complemento a esta prueba y para intentar precisar más el tipo de materiales presentes se analizó otra parte de la muestra tomada mediante cromatografía de gases/espectrometría de masas (fig. 11), obteniéndose claramente un gráfico y unos valores que nos indican un claro contenido en aceite de linaza por las proporciones de ácido palmítico y esteárico, con una pequeña fracción de diterpenos. Como en el caso de la pareja de obras antes estudiadas la relación entre las proporciones de ácido subérico y acelaico parece indicar una cocción previa del aceite para aumentar las propiedades secativas de éste, o simplemente como consecuencia del propio proceso de fabricación de la mezcla homogénea.

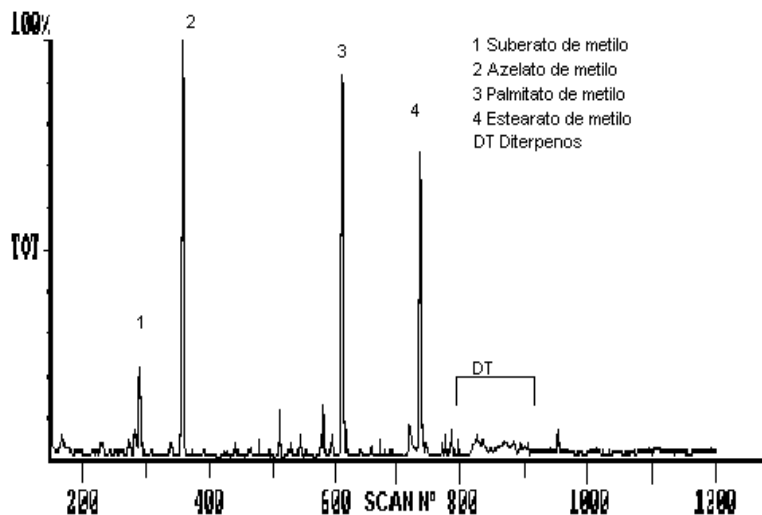


Fig. 11 Cromatograma de gases del raspado superficial de las capas de barniz; obsérvese la mínima presencia de diterpenos en una base de aceite de linaza

La ampliación gráfica del cromatograma en la zona de esta fracción mínima de diterpenos (lo que se conoce como fracción post-estearato) mostró presencia de dos componentes fundamentales: dehidroabietato de metilo y 7-oxo-dehidroabietato de metilo, derivados durante la cromatografía de los correspondientes ácidos, componentes fundamentales de la resina de pino o colofonia y marcados respectivamente como 1 y 2 en la figura 12.

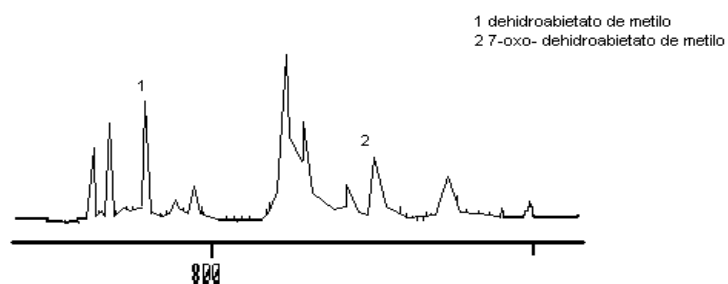


Fig. 12. Ampliación de la fracción de diterpenos correspondientes al cromatograma anterior, los dos compuestos identificados son los componentes fundamentales de la resina de pino o colofonia

Con respecto a la fina capa superficial muy decolorada sobre la capa de barniz anterior, para su identificación se realizó un corte tangencial con microtomo, en la superficie exterior de una de las muestras completas tomadas de la obra, para ser analizado por medio de cromatografía de líquidos, tras ser extraída con agua desionizada caliente e hidrolizada con ácido diluido, como en el caso anterior. Los resultados mostraron una materia de naturaleza proteica cuya serie de aminoácidos constituyentes mostró altos

niveles de hidroxiprolina, lo que, igual que en las obras anteriormente descritas, identificaba este estrato como una aplicación de cola animal (fig. 13).

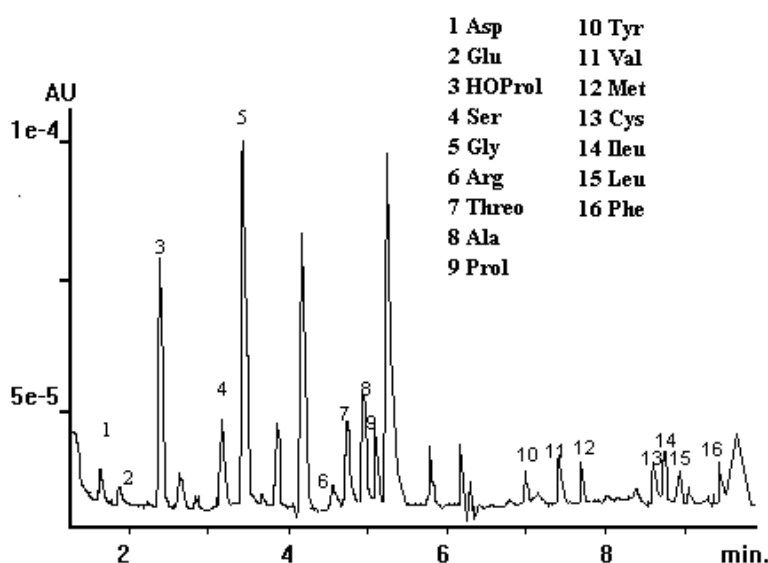


Fig. 13 Cromatograma de líquidos de un corte superficial de una de las muestras analizadas, la presencia de hidroxiprolina confirma el uso de cola animal como aplicación final en la superficie de esta obra

Nos encontramos ante un nuevo ejemplo de una aplicación de cola realizada en algún momento de la historia material de la obra con el fin de refrescar la superficie, también podría tratarse de restos de cola dejados en algún antiguo sentado del color o empapelado protector (sin eliminar el barniz existente), aunque por la continuidad del grosor de este estrato en todas las muestras nos inclinamos a aceptar la primera hipótesis.

Como conclusión al examen y análisis de los materiales filmógenos presentes en el Arcángel San Gabriel hemos de afirmar que nos encontramos exactamente con la misma estructura y materias compositivas que en el caso de los floreros de Mesquida: una capa de grosor uniforme y continuo de material oleoresinoso, en concreto una mezcla de aceite de linaza mayoritario con una fracción de resina de colofonia, sobre los que se ha aplicado con posterioridad una capa de cola, a modo de refrescado de la superficie a la vez que, probablemente, un medio adicional de consolidación.

Aportaciones de los textos relativos a técnicas artísticas de los siglos XVII y XVIII

A pesar de la escasez de referencias documentales a la utilización de barnices y capas de protección en los tratados artísticos de la España del siglo XVII y XVIII, se repiten con cierta frecuencia citas sobre los efectos beneficiosos de la aplicación de barnices y más

escasamente referencias explícitas sobre procesos de barnizado y algunas recetas para su preparación.

En general la mayoría de los autores aconsejan siempre barnizar la obra, aunque retrasando su aplicación para que así *asienten* los colores y obtener un secado apropiado de la superficie. Aunque la finalidad primordial hoy en día coincide con la misma idea de conseguir una saturación y mayor contraste al mismo tiempo que proteger la obra de los efectos medioambientales.

Al estudiar los tratados antiguos nos enfrentemos a la problemática de la terminología, especialmente si la comparamos con los materiales actuales; términos como *pez griega* (21), *grasilla* (22), *aguardiente* (23), etc., no coinciden con materiales que podamos usar en la actualidad, complicándonos a la hora de interpretarlos.

Las principales referencias a la resina que nos ocupa las encontramos en la obra de Francisco Pacheco (24), aportando recetas y prescripciones para la preparación de barnices, citando ocho clases diferentes entre las que se menciona la colofonia a la que llama *goma de pino*:

.. para cuadros hay otro muy buen barniz, con dos onzas de aceite de linaza y otras dos de goma de pino y una de aceite de sapo (25), todo deshecho al fuego manso.

También Antonio Palomino y Velasco (26) explica algunos secretos técnicos en cuanto a la elaboración de colores y algunas recetas sobre barnices, entre la resinas utilizadas nombra la *pez griega* que no es otra que la colofonia,

...esta se hace haciendo derretir dos onzas de trementina y otras dos de pez griega; y en estándolo, apartándolo del fuego ir echando poco a poco el aguarrás. Hasta cuatro onzas, meneándolo con un palito; y en estando incorporado guárdalo en una redoma o cosa vidriada, muy bien tapado; y si probándolo parece que está espeso echarle más aguarrás. Y se advierte que siempre que se hubiere de barnizar alguna cosa, conviene, que la pintura, y el barniz estén calientes; y sobre este barniz se puede muy bien retocar.

El resto de tratados y textos documentales más o menos contemporáneos no tratan directamente las resinas de pino o colofonia, se mencionan sin embargo otras como la sandaraca, enebro, copal y la almáciga, aunque las referencias a estas son escasas y solo aparecen, por ejemplo en los *Diálogos de la Pintura* de Vicente Carducho de 1633 (27), se mencionan mezclas de aceite, trementina, aguarrás y almáciga; el mencionado tratado de Pacheco también describe, entre otras, mezclas de sandaraca con aceite de linaza, ajos y grasa molida, así como almáciga molida con aceite de nueces y *aceite de alhucema* (28), otra de aceite de espliego, grasa molida y aguardiente. También la obra

mencionada de Palomino, aparte del barniz más común ya mencionado, nos habla, entre otros de una mezcla de almáciga, aceite de nueces y aguarrás, de otro de goma copal y aguarrás, y menciona otro de *grasilla*, aguardiente y aceite de espliego.

Conclusión

La identificación de barnices originales se considera como un hecho excepcional dentro del estudio de las técnicas artísticas debido a la extraordinaria rareza de obras intactas desde el momento de su ejecución. Este estudio trata del análisis de capas de barniz en tres obras españolas, un arcángel San Gabriel, de escuela sevillana, de hacia 1670 y una pareja de floreros pintados entorno a 1700, en las que todo parecía indicar que podría tratarse de barnices de este tipo, concretamente resina de pino o colofonia en una mezcla con aceite de linaza; una receta bastante común en la pintura española de los siglos XVII y XVIII, por lo que parecen indicar los textos artísticos contemporáneos.

Notas

1. "Varnish and early italian tempera painting". Cleaning, retouching and coatings. IIC Brussels Congress 1990
2. "The discovery and identification of an original varnish on a panel by Carlo Crivelli". National Gallery Technical Bulletin 21. National Gallery Company, London, 2000.
3. "A note on the early use of dammar varnish" Lance Mayer and Gay Myers
4. Pareja de Floreros, atribuidos a Gabriel Mesquida; óleos sobre lienzo. Colección particular, Madrid.
5. Véase "The discovery and identification of an original varnish on a panel by Carlo Crivelli". National Gallery Technical Bulletin 21. National Gallery Company, London, 2000.
6. Las estratigrafías fueron realizadas y examinadas por dos procedimientos:
 - en un microscopio de polarización Zeiss trabajando entre 50 y 500 X. Las muestras se incluyeron en resina Technovit 4004. Las tinciones selectivas de proteínas se realizaron con fuchsina ácida y con negro amido II, dependiendo de los colores de los pigmentos presentes en cada muestra. Las tinciones selectivas para la detección preliminar de aceites, se llevaron a cabo con negro Sudán S
 - en un microscopio de polarización URA Technic con iluminación por epifluorescencia UV con aumentos entre 40 y 400X. Las muestras se incluyeron en resina de poliéster con las tinciones selectivas con los reactivos mencionados en el texto.
7. Reactivo analítico, Panreac 141815.09
8. Reactivo analítico, Panreac 121604.07
9. Reactivo analítico, Panreac 251331.06
10. Fase estacionaria: placa MN SILGUR 25 UV254 (20x20 cm.); fase móvil: benceno/metanol 95:5; tiempo de desarrollo: 90 min. Reactivo de visualización: tricloruro de antimonio. Muestras disueltas en acetato de etilo.
11. Dammar, almáciga, sandaraca, colofonia, copal, ámbar, elemí, gomalaca, muestra a analizar y mezclas de colofonia, copal y sandaraca con aceite de linaza y de nuez.
12. J. S. Mills y R. White. "The organic chemistry of museum objects". Ed. Butterwoths. London 1987, pp 96-99.
13. Los barnices fueron analizados mediante espectroscopía de I.R. Para el análisis de muestras completas, éstas fueron pulverizadas y prensadas a 10 Tm con KBr en pastillas de 0,5 cm. Los análisis de I.R. se llevaron a cabo en un espectrofotómetro Perkin Elmer 2000; los espectros se realizaron entre 370 y 4400 cm^{-1} con muestras completas, trabajando siempre a 8 cm^{-1} de resolución.
14. El análisis de materiales grasos y resinas se llevó a cabo tratando la muestra (aprox. 50 μg) con 10 μl de benceno y 5 μl de MethPrepII (disolución 2N de hidróxido de (m-trifluorometilfenil)-trimetilamonio en metanol de Alltech assoc.), en un vial cerrado de fondo cónico, sonicando a 60°C durante 15 minutos. Se inyectaron en modo "splitless" entre 1 y 2 μl . La columna de separación es una HP5 (30 m, 0,32 mm d.i, 0,7 μm de espesor de fase estacionaria - 5% fenilsilicona-, de Hewlett Packard). El programa de temperatura

comienza a 120°C (2 minutos) y llega hasta 300°C (22 min) con una rampa de 5°C/minuto, a una presión de 6,0 p.s.i. de gas portador (He). El detector es una trampa de iones del tipo Finnigan (ITDS 410), con una temperatura de línea de transferencia de 300°C con voltaje de ionización de 70 eV y un retraso en la adquisición de 300 segundos, adquiriendo un espectro cada dos segundos.

13. La cromatografía líquida se llevó a cabo mediante el sistema de análisis automático de aminoácidos PICO – TAG de Waters Assoc.®

14. Presentamos nuestro agradecimiento al profesor Benito Navarrete Prieto por su ayuda en la datación y catalogación de esta obra

15. Véase R. Bruquetas, *Técnicas y materiales de la pintura española en los Siglos de oro*, Fundación de Apoyo a la Historia del Arte Hispánico. Madrid 2002. pp. 273-284

16. Ligamento de tafetán. Densidad: urdimbre...hilos/trama...hilos (por cm). Torsión en Z. Orillos en ambos bordes verticales.

17. Todos los clavos de forja originales de encuentran en sus posiciones iniciales, sin embargo otros también de forja (aunque de tamaño menor) han sido utilizados adicionalmente para fijar la tela en los puntos donde esta se había soltado por rotura de los bordes de la tela debido a la oxidación de los originales.

18. Esta es la única intervención que ha sufrido la obra, aparte de la aplicación de cola sobre el barniz que se trata en el texto.

19. Las muestras para estratigrafías se analizaron mediante microscopía electrónica de barrido/energía dispersiva de rayos X (SEM/EDX) para conocer con precisión los componentes inorgánicos de la preparación y de las capas pictóricas. Para los componentes orgánicos (aglutinantes y barnices) se emplearon las técnicas mencionadas en el texto: cromatografía de gases/espectrometría de masas (GC/MS), espectroscopía infrarroja transformada de Fourier (FTIR), cromatografía de líquidos (LC) y cromatografía en capa fina (TLC), además de las diversas pruebas de tinción selectiva sobre los cortes estratigráficos.

20. Estos gránulos de pigmentos incluidos en la capa de barniz se analizaron por medio de SEM/EDX para confirmar su coincidencia con los de la capa pictórica subyacente.

21. *Pez griega*: colofonia

22. *Grasilla*: sandaraca o aceite de enebro

23. *Aguardiente*: destilado de alto contenido alcohólico derivado de la uva

24. Francisco Pacheco (Sevilla 1649) *El Arte de la Pintura*

25. *Aceite de sapo*: aceite obtenido de vísceras de peces o animales acuáticos

26. Antonio Palomino y Velasco (Madrid, 1715-1724) *El Museo pictórico y la escala óptica*

27. Vicente Carducho. *Diálogos de la Pintura* (1633)

28. *Aceite de alhucema*: aceite de espliego

Agradecimientos

Enrique Gutiérrez de Calderón, José Antonio de Urbina, Conchita Romero Asenjo, Zahira Veliz, Benito Navarrete Prieto.