

# IDENTIFICACIÓN DEL TIPO DE AMARILLO DE PLOMO Y ESTAÑO UTILIZADO EN MUESTRAS PICTÓRICAS DE LA ESCUELA ESPAÑOLA PRIMEROS RESULTADOS

Blanca Ramírez Barat\*, Sonia Santos Gómez\*, Margarita San Andrés Moya\*, M. Isabel Báez Aglio\*, Juan Luis Baldonado Rodríguez\*\*, Alfonso Rodríguez Muñoz\*\*.

- Facultad de Bellas Artes. Dpto. de Pintura-Restauración
- \*\* Centro de Microscopía Electrónica. Universidad Complutense. Madrid.

## Resumen

El amarillo de plomo y estaño es un pigmento sintético muy utilizado entre los siglos XIV y XVIII, del que sin embargo existen pocas referencias en los tratados relativos a su composición o proceso de obtención.

Hasta la fecha, se han llevado a cabo estudios de caracterización de este pigmento -del que existen dos variedades- en obras de las Escuelas Italiana y del Norte de Europa. En este trabajo se exponen los resultados correspondientes al estudio de una muestra de pintura de la Escuela Española. El objetivo fundamental ha sido identificar el tipo de amarillo de plomo y estaño utilizado mediante el análisis por MEB y MET.

## Introducción

El amarillo de plomo y estaño es un pigmento de origen artificial que ha sido ampliamente utilizado en diferentes técnicas pictóricas, como se constata en múltiples análisis efectuados sobre obras de entre los siglos XIV a la primera mitad del siglo XVIII. Sin embargo, las referencias a este pigmento en los tratados no son claras; la terminología empleada es confusa, y por otro lado las indicaciones relativas a su composición o proceso de elaboración son muy escasas. En general, el amarillo de plomo y estaño aparece en los tratados italianos con los diminutivos *giallorino* o *giallolino*, y bajo el vocablo de origen francés *massicot* en los países franco-flamencos. No obstante, en algunos casos estos términos podrían haberse utilizado para referirse a otros pigmentos.

El amarillo de plomo y estaño fue identificado por primera vez hacia 1940 por R. Jacobi [1]. Posteriormente, Kühn estableció la existencia de dos variedades del amarillo de plomo y estaño, que se conocen como tipo I y tipo II. El pigmento hallado por Jacobi correspondería al tipo I, un óxido doble de plomo y estaño de fórmula  $Pb_2SnO_4$ . El amarillo de plomo y estaño tipo II, menos frecuente, es otra variedad de óxido, que responde a la fórmula  $PbSnO_3$ , o de forma más general  $Pb(Sn,Si)O_3$  (la estequiometría del este compuesto no está claramente definida), pudiendo contener además pequeñas cantidades de óxidos de estaño y silicio. El amarillo tipo II se puede obtener calentando una mezcla del amarillo tipo I con sílice a 800-950°C [2]. Como se ha indicado, no existen apenas recetas en la bibliografía antigua en relación a su preparación, posiblemente la más antigua data del S. XV y se encuentra en el *Manuscrito boloñés*; en el texto se describe la obtención del pigmento por calentamiento de una mezcla de

cristal para cuentas de rosario (elaborado a partir de la fundición conjunta de 2 partes de estaño con una de plomo) con minio y arena [3].

Los análisis realizados por distintos investigadores han demostrado que el amarillo tipo I es el más utilizado, si bien el tipo II es más antiguo. El amarillo tipo II aparece fundamentalmente en obras procedentes de Florencia, Venecia y Bohemia, lo que sugiere una posible conexión con la artesanía del vidrio. A partir de los años 40 del siglo XV el amarillo tipo II habría sido reemplazado en Italia por el tipo I, posiblemente importado de Alemania [4].

Los estudios realizados por este grupo investigador sobre el amarillo de plomo y estaño utilizado por Van der Weyden en la obra *El Descendimiento de la Cruz* (1436) han permitido identificar la variedad empleada. Concretamente, se trata del tipo II, que como se ha indicado responde a la fórmula  $PbSnO_3$ ; asimismo, se ha constatado la presencia de numerosas partículas y aglomerados de dióxido de estaño ( $SnO_2$  – casiterita), si bien en este caso no se detectó la presencia de sílice ( $SiO_2$ ) [5]. Estos resultados nos han animado a iniciar una investigación sobre la variedad de este pigmento empleado sobre obras de la escuela española.

En España el amarillo de plomo y estaño era conocido bajo el término de *hornaza(1)*. Antonio Palomino de Castro y Velasco lo define como un “*color amarillo claro, que se hace en los hornillos de los alfareros para vidriar: de que resulta el llamarse hornaza*” [6], y lo incluye entre los pigmentos que solían emplearse al óleo.

De su empleo hay escasos testimonios: aparece, por ejemplo, en las cuentas de los gastos de droguería realizados en 1776 por el pintor de corte Andrés de la Calleja, así como en la memoria de gastos para la realización de cartones para tapices por R. Bayeu en 1786, se incluye una libra de *hornaza* [7].

La hornaza también se utilizó en pintura al fresco y distintos tratadistas así lo recomiendan, por ejemplo, es mencionado por V. Carducho (1633) [8], José García Hidalgo (1693) [9] y Palomino [10].

## **Resultados experimentales**

Se han estudiado varias muestras procedentes de obras de la escuela española de los s. XVI-XVII; las técnicas utilizadas han sido microscopía electrónica de barrido y microanálisis por dispersión de energía de rayos X (MEB-DEX), así como microscopía electrónica de transmisión (MET) en modo difracción de electrones (DE). En este trabajo se presentan los resultados correspondientes a una pintura sobre tabla del siglo XVI y autor anónimo. La muestra ha sido tomada del borde amarillo de la capa roja de una de las figuras; el estudio ha sido realizado sobre la última capa de color amarillo pálido.

El estudio por MEB-DEX se ha llevado a cabo en un microscopio electrónico, marca JEOL, modelo JSM 6400, con una tensión de aceleración de 20 kV, y que lleva incorporado un espectrómetro de dispersión de energía, marca LINK, modelo eXL, con resolución de 138 eV a 5,39 KeV.

El estudio por MET se ha realizado en un microscopio electrónico de transmisión marca JEOL, mod. 2000 FX, con una tensión de aceleración de 200 Kv, equipado por un portamuestras de doble inclinación hasta un máximo de  $\pm 45^\circ$  con un desplazamiento vertical de 0,5 mm y una resolución entre puntos de 3,1 Å.

En la Figura 1a se recoge la imagen obtenida por MEB (electrones retrodispersados) de una zona de la capa pictórica de la muestra estudiada; su observación previa ha revelado que la capa de color amarillo está constituida por mezcla de pigmentos de color blanco y amarillo.

Los microanálisis realizados por DEX sobre esta capa detectan la presencia de numerosas partículas constituidas por plomo (Pb) y estaño (Sn). En la Figura 1b se puede apreciar que la densidad electrónica de las partículas analizadas no es homogénea, lo cual a su vez es debido a irregularidad en la distribución de estos elementos (Fig. 2); concretamente, es frecuente la existencia de núcleos con un elevado contenido en estaño (Fig. 2b). También se han apreciado partículas que contienen únicamente este elemento (posiblemente en forma de dióxido de estaño), si bien su presencia en el conjunto de la muestra no es abundante.

Con el fin de determinar con exactitud la variedad de amarillo de plomo y estaño utilizado, se ha procedido a estudiar esta misma muestra en MET, para lo cual se ha partido de una corte estratigráfico ultrafino de 90 nm [11]. La Figura 3 corresponde a la imagen del corte obtenido; sobre diferentes partículas se ha realizado el estudio por difracción de electrones, el cual ha revelado que la variedad utilizada en este caso corresponde a la composición  $Pb_2SnO_4$ , es decir se trata de un amarillo de plomo y estaño tipo I. La Figura 4 corresponde a la imagen de una de las partículas sobre la cual se ha realizado el estudio en modo DE.

## **Conclusiones**

A partir de los datos que se exponen, puede confirmarse que ambos tipos (I y II) presentan unas características similares en MEB respecto a su morfología y distribución de densidades electrónicas; por otra parte, en ambas variedades se detectan partículas de dióxido de estaño, si bien su presencia es menos abundante en el tipo I.

La confirmación exacta de su variedad debe realizarse a partir del estudio de su estructura cristalina, que en este caso ha sido llevada a cabo mediante su estudio en MET en modo

difracción de electrones. Tras la adecuada preparación de la muestra esta técnica permite llevar a cabo esta caracterización sobre muestras estratigráficas [12].

La posibilidad de identificar las distintas variedades de este pigmento en obra pictórica antigua es de gran interés para conseguir determinar correctamente su uso en las distintas épocas y escuelas pictóricas. Estos datos permitirían establecer adecuadamente las posibles relaciones existentes entre su empleo y los centros de producción de vidrio o bien las distintas vías comerciales existentes entre diferentes regiones.

### Agradecimientos

Este trabajo forma parte del Proyecto de investigación BHA2002-02085, Proyecto I+D financiado por el Ministerio de Ciencia y Tecnología.

### Bibliografía

- [1] JACOBI, R.: “*Über den in der Maderei verwendeten gelben Farnstoff der alten Meister*”, *Angewandte Chemie* 54 (1941), pp. 28-29.
- [2] KÜNH, H.: “*Lead-tin yellow*”, *Studies in Conservation* 13 (1968), pp. 7-33.
- [3] ANÓNIMO: “*Secreti per colori*” (Manuscrito Boloñés) (1ª mitad del s. XV, Bolonia), en M.P. Merrifield, *Original treatises on the Arts of Painting* (1ª ed. 1849), 2 vols., New York, Dover Publications (1967), vol. 2, pp. 528-529.
- [4] MARTIN, E., DUVAL, A.: “*Les deux variétés de jaune de plomb et d’étain: étude chronologique*”, *Studies in Conservation* 35 (1990), pp. 117-136.
- [5] SAN ANDRÉS, M., BÁEZ M.I., GARRIDO, M.C., BALDONEDO, J.L., RODRIGUEZ, A.: “*Preliminary Data on the Lead-Tin Yellow used by R. Van der Weyden in Descent From The Cross. TEM Characterization*”, *Proceedings of 12<sup>th</sup> European Congress on Electro Microscopy*, (2000), Vol II, pp. P661-P662.
- [6] PALOMINO DE CASTRO Y VELASCO, A.: *Museo pictórico y escala óptica*, Tomo I, Lucas Antonio de Bedmar, impresor del Reyno, 1ª edición, (1715), Madrid, p. 350.
- [7] MORALES Y MARÍN, J.L.: *Pintores cortesanos de la segunda mitad del siglo XVIII*, Real Academia de Bellas Artes de San Fernando (1991), Madrid, pp. 130-131 y 59.
- [8] CARDUCHO, V.: *Dialogo de la pintura sv defensa, origen, essencia, definicion, modos y diferencias*, Impreso con licencia por Francisco Martínez [En Madrid] (1633), p. 132.
- [9] GARCÍA HIDALGO, J.: “*Principios para estudiar el nobilísimo y real arte de la pintura*”, en Calvo Serraller, F. C., *La teoría de la pintura en el Siglo de Oro*, Madrid, Cátedra (1981), p. 589.
- [10] PALOMINO DE CASTRO Y VELASCO, A.: *Museo pictórico y escala óptica*, Tomo II, Vda. de Juan García Infançon, 1ª edición (1715), Madrid, p. 101.
- [11] SAN ANDRÉS, M., BAEZ, M.I. BALDONEDO, J.L. Y BARBA, C. : “*Transmission electron microscopy applied to the study of works of arte: sample preparation methodology and possible technique*”, *Journal of Microscopy* **188** (1997), pp. 42-50.
- [12] BAEZ AGLIO, M.I. : *El Oficio del Arte. Aportaciones de la microscopía electrónica de transmisión al estudio de materiales artísticos tradicionalmente utilizados en pintura de caballete*, Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid, (1998).

### Notas

(1). Hay que indicar que en la mayoría de los textos españoles de los S. XVI-XVIII hacen referencia preferentemente al empleo del *genuli* (amarillo de plomo) como pigmento amarillo en la pintura al óleo - es citado por V. Carducho (1633), F. Pacheco (1649), A. Palomino (1715-24), G. Cantelli (1735), V. Orellana (1755) y en los manuscritos anónimos *Tractado del arte de la Pintura* (1656) y *Reglas para pintar* (s. XVI), así como en las Ordenanzas de Córdoba (1493) y Málaga (1611)-. Sin embargo, los análisis de pigmentos amarillos llevados a cabo en obras de la escuela española, demuestran el

mayoritario empleo del amarillo de plomo y estaño, mientras que el *genuli* raramente se encuentra en los análisis. Este hecho nos conduce a la hipótesis de que, aunque posiblemente el amarillo de plomo fuera producido y utilizado en algún momento, en cierto momento fue sustituido en los comercios por el amarillo de plomo y estaño procedente de otras partes de Europa, manteniéndose no obstante en los textos técnicos la denominación de *genuli*. Por otro lado, los tratadistas seguirían recogiendo las recetas tradicionales de elaboración de los pigmentos, y entre ellas, la de la obtención del *genuli* por calentamiento de blanco de plomo.