

# INVESTIGACIÓN SOBRE LA ESTABILIDAD QUÍMICA Y ÓPTICA DE MATERIALES CONTEMPORÁNEOS PARA REINTEGRACIÓN CROMÁTICA

*Alicia Sánchez Ortiz. Dpto. Pintura (Pintura-Restauración), Facultad de Bellas Artes, Universidad Complutense de Madrid, alicisan@art.ucm.es*

*Andrés Sánchez Ledesma. Laboratorio Arte-Lab, laboratorio@arte-lab.com*

*Ubaldo Sedano Espín. Departamento de Restauración, Museo Thyssen Bornemisza, usedano@museothyssen.org*

*Sandra Micó Boró. Dpto. Pintura (Pintura-Restauración), Facultad de Bellas Artes, Universidad Complutense de Madrid, smico@art.ucm.es*

## RESUMEN

Los materiales que se van a utilizar en el tratamiento de las lagunas deben, por definición, garantizar su estabilidad química y óptica, propiedades que no siempre se cumplen tras el envejecimiento de aquellos. Con frecuencia, se observan cambios de apariencia que no sólo conciernen al estrato de color original, sino también a los retoques, lo que ocasiona efectos muy llamativos que interfieren negativamente en la unidad estética de la obra. Dichas modificaciones en su aspecto inicial suelen producirse por transformaciones físico-químicas en los materiales elegidos para su restauración. Numerosas investigaciones se han dirigido en los últimos años hacia la necesidad de determinar las propiedades de los productos para reintegración cromática, intentando encontrar aquellos que ayudasen a reducir al mínimo la frecuencia de restauraciones sobre la obra ligadas a razones puramente estéticas, teniendo en cuenta que cada intervención conlleva un impacto determinado sobre la materia original de aquella. A tenor de lo expuesto, el objetivo de este trabajo se resume en evaluar la estabilidad de los principales materiales que en el presente el comercio pone al alcance del restaurador para efectuar la fase de reintegración.

## ANTECEDENTES

Efectos visibles que afectan en gran medida a la integridad del aspecto de una pintura son el resultado de un proceso de envejecimiento natural de los retoques en cuadros restaurados, los cuales pierden sus cualidades iniciales de saturación, brillo y luminosidad para tornarse oscuros, mates, blanquecinos o transparentes (1). Estas transformaciones en el aspecto de las lagunas restauradas, a menudo, son complejas, ya que una parte de las diferencias del color pueden ser consecuencia del metamerismo. Con el fin de comprender cómo el ojo humano percibe los colores, Sta-

niforth (2) y posteriormente Saunders (3) centraron sus estudios en demostrar los efectos metaméricos en los procesos de restauración y la dificultad de conseguir un efecto idéntico al color circundante a la pérdida debido a la interacción de toda una serie de factores, como el envejecimiento, el tamaño de las partículas, el origen del pigmento, etc.

El restaurador tiene a su alcance un número infinito de materiales a los que puede recurrir para el proceso de reintegración de las lagunas. En el pasado, el uso de pinturas al óleo y de resinas naturales para este tratamiento ha sido prejuizado como responsable de diferentes cambios de color, del mismo modo que se ha comprobado la tendencia a aclararse de aquellos retoques trabajados con técnicas mixtas o con temple al huevo (4). Estas evoluciones negativas en el aspecto de la laguna, una vez finalizada la restauración y pasado más o menos un cierto tiempo, conciernen también a otras técnicas muy habituales entre los restauradores, como son la acuarela o pinturas con resina almáciga. Los retoques con acuarelas tienen una considerable tendencia a blanquearse o palidecer. Otro problema añadido es el cambio tonal que se produce tanto durante su secado, lo que dificulta enormemente en la práctica la correcta elección de los colores y su ajuste idéntico a la pintura original circundante a la pérdida; la aplicación de barniz es un factor más que puede transformar el resultado conseguido. La combinación de esta técnica junto al acabado con pequeños toques de pigmentos al barniz, tan habitual en los estudios de restauración, tampoco garantiza la estabilidad de los colores. Las resinas naturales amarillean y se vuelven insolubles en disolventes hidrocarbonados debido a la foto-oxidación y otras reacciones de degradación. Tal y como señaló Ruhemann (5), no existe en el comercio un aglutinante de colores para el retoque que cumpla con todas las garantías de estabilidad, pues cada uno de ellos presenta un determinado problema, ya sea debido al tipo de envejecimiento o a la pérdida de solubilidad.

Son numerosas las investigaciones publicadas en los últimos años centradas en analizar comparativamente los materiales utilizados en la reintegración del color, y que ofrecen interesantes resultados acerca de su comportamiento en el tiempo. Las resinas a base de policiclohexanonas (resinas cetónicas) comienzan a aplicarse en la fase de reintegración a partir de los trabajos de Straub (6). Las resinas AW2, MS2, MS2A (Linden Chemical), resina cetónica N o Laropal K80 (BASF), se disuelven en White Spirit. Ya en los años sesenta se observó que estas sufrían un proceso de envejecimiento mejor que el de las resinas naturales. Posteriormente, De la Rie (7) consiguió demostrar el grado de estabilidad de algunas resinas, de las que la más estable es la resina damar, seguida de la almáciga.

Algunos copolímeros con determinadas cualidades, como el Mowilith 20, son muy estables. Los primeros ensayos los llevaron a cabo Clark e Ives (8), quienes recurrieron a soluciones y dispersiones del poliacetato

de vinilo como aglutinante de pinturas. Con respecto a los cambios de color en reintegración de pinturas, una de las investigaciones más completas la realizó, en 1952, Modestini (9), quien en estrecha colaboración con Feller comenzó a buscar una resina sintética estable que no cambiara de tono como le pasa a las acuarelas al secar y ser barnizadas, para cumplir con los requerimientos exigibles a las pinturas para su uso en restauración. La investigación concluyó con la demostración de la superioridad del AYAB, resina producida por Union Carbide, sobre todos los aglutinantes disponibles en ese momento para retoques de cuadros. Asimismo, el buen comportamiento de las resinas de PVA fue mencionado por Gettens y Stout (10), y posteriormente recomendado su empleo por Feller (11) y Berger (12); este describió la utilización del PVA como aglutinante de pigmentos. Alguna característica específica de estas resinas, como es su baja temperatura de transición vítrea, hace recomendable que una vez concluida la fase de reintegración se proceda al barnizado, ya que, de lo contrario, la pintura utilizada en el ajuste de las lagunas tenderá a atraer el polvo sobre su superficie. Tras la suspensión de la producción de AYAB, se comienzan a desarrollar nuevas investigaciones encabezadas por los trabajos de De la Rie (13) para el estudio de diferentes resinas vinílicas. Los resultados de sus pruebas demostraron que el Mowilith 20 (Hoechst) ofrecía unas características muy similares en cuanto a viscosidad e índice de refracción a las de la resina AYAB.

Si bien las resinas de bajo peso molecular ya se habían empleado con buenos resultados en los barnices de pinturas al mostrar unas propiedades ópticas y de trabajo similares a los barnices de resinas damar y almáciga, su aplicación como aglutinantes para retoques de color es más reciente. En el año 2000, el grupo de trabajo encabezado por De la Rie (14) publicó los resultados alcanzados tras el testado de la resina de urea-aldehído, cuyas pruebas de envejecimiento acelerado se realizaron en colaboración con la National Gallery de Washington DC. Se demostró que dicha resina ofrece una buena estabilidad fotoquímica y mantiene su solubilidad usando disolventes de hidrocarburos aromáticos de bajo peso molecular después de tres mil horas de envejecimiento; además, su baja viscosidad, debida al bajo peso molecular del aglutinante, hace que estas pinturas tengan unas propiedades de manipulación y ópticas comparables a las obtenidas a partir del aglutinado de pigmentos con resinas naturales, por lo que son particularmente apropiadas para alcanzar una elevada saturación de color. Las pinturas Gamblin, fabricadas con una resina de bajo peso molecular, ofrecen mejores propiedades ópticas y de manejo, en comparación con resinas poliméricas.

#### **FIN Y OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN**

En este trabajo se han testado materiales tradicionalmente utilizados por los restauradores en la fase de tratamiento de lagunas, así como otros productos que se han introducido en este campo de estudio en fecha más

reciente. Se han evaluado y comparado estas series de pinturas comerciales teniendo en cuenta algunas de las calidades consideradas imprescindibles para garantizar un resultado final que cumpla con los requisitos de estabilidad y compatibilidad, tales como: propiedades de aplicación, aspecto de las pinturas antes y después de su aplicación, y cambios de aspecto tras el envejecimiento.

## DISPOSITIVO EXPERIMENTAL

### Preparación de las probetas

Se utilizaron 50 probetas de vidrio con unas dimensiones de 100 x 65 x 4 mm, siguiendo la norma UNE-EN ISO 11341. Primero se limpiaron con etanol. Las marcas comerciales seleccionadas para el estudio han sido: Acuarelas Winsor & Newton, Gamblin, Maimeri (almáciga), MSA Golden y RestaurArte. En cuanto a la paleta cromática, se han elegido diez colores para cada una de ellas, intentando, en lo posible, recurrir a pigmentos similares, aunque no siempre ha sido posible. Estos son:

#### *Gamblin*

1. Blanco de Titanio (PW6)
2. Amarillo Cadmio Medio (PY37)
3. Rojo de Cadmio Medio (PR108)
4. Alizarina Permanente (PV9, PR149, PB29)
5. Rojo Indio (PR101)
6. Tierra Siena Natural (PBr7)
7. Tierra Sombra Natural (PBr7)
8. Verde Óxido de Cromo (PG 17)
9. Azul de Manganeseo (PB 33)
10. Azul Ultramar (PB29)

#### *MSA Golden*

1. Blanco de Titanio (GMSA380)
2. Amarillo Cadmio Medio (GMSA130)
3. Rojo Cadmio Medio (GMSA100)
4. Rojo Quinacridona (GMSA310)
5. Óxido Rojo (GMSA360)
6. Tierra Siena Natural (GMSA340)
7. Tierra Sombra Natural (GMSA350)
8. Verde Óxido de Cromo (GMSA060)
9. Azul Cerúleo (GMSA050)
10. Azul Ultramar (GMSA400)

#### *Maimeri (almáciga)*

1. Blanco de Titanio (018)
2. Amarillo Cadmio Medio (083)
3. Rojo Cadmio Medio (228)
4. Laca de Granza Permanente Oscura (178)
5. Tierra de Pozzuoli (276)
6. Tierra Siena Natural (161)
7. Tierra Sombra Natural (493)
8. Verde Óxido de Cromo (336)
9. Azul Cerúleo (416)
10. Azul Ultramar (390)

**RestaurArte**

1. Blanco de Titanio (01)
2. Amarillo Cadmio Medio (04)
3. Rojo Cadmio Medio (12)
4. Pardo de Granza (20)
5. Tierra de Pozzuoli (13)
6. Tierra Siena Natural (09)
7. Tierra Sombra Natural (25)
8. Verde Oxido de Cromo (16)
9. Azul Cerúleo (19)
10. Azul Ultramar (18)

**Acuarelas Winsor & Newton**

1. Blanco de Titanio (644)
2. Amarillo de Cadmio (108)
3. Rojo de Cadmio (094)
4. Carmín de Alizarina (004)
5. Rojo Indio (317)
6. Tierra Siena Natural (552)
7. Tierra Sombra Natural (554)
8. Verde Óxido de Cromo (459)
9. Azul Cerúleo (137)
10. Azul Ultramar Francés (263)

Las capas de pintura se aplicaron en su estado original, utilizando su correspondiente diluyente, tal y como las ofrece el fabricante, al considerar que esta manera de proceder se ajusta mejor a la realidad de los procesos de reintegración cromática (la mayoría de los restauradores emplean los colores en tubos, botes o pastillas comerciales). Para extender los colores de cada marca comercial seleccionada se recurrió a un filmógrafo extendedor de pinturas de espesor constante (norma ASTM D 823-53), de forma cuadrangular con un espesor de 120  $\mu\text{m}$ , de la casa Neurtek. Se ha elegido el mayor espesor del aplicador para conseguir un mayor grosor en la película pictórica y facilitar de ese modo su estudio. Cada probeta se dividió en dos partes iguales para obtener el estándar y la muestra. El primero se tapó con una cartulina negra durante el envejecimiento artificial.

**Envejecimiento artificial**

Los ensayos de envejecimiento acelerado por radiación solar (lámpara de Xenon) se han realizado con la cámara de envejecimiento del Museo Thyssen-Bornemisza, modelo Solarbox 3000e RH, con control de luz, temperatura y humedad.

**Mediciones colorimétricas (método de evaluación de los cambios cromáticos)**

Las medidas colorimétricas se han obtenido con un espectrofotómetro marca GretagMacbeth®, modelo ColorEye XTH, con iluminante primario D65. Dichas medidas se han llevado a cabo en el estándar y en la muestra de cada probeta, a tiempo 0, a las 200 horas y a las 400 horas tras el envejecimiento, por lo que las comparaciones se han hecho de la

muestra con el estándar correspondiente al mismo tiempo y al estándar del tiempo inicial.

La evaluación de los cambios de color a tiempo 0, 200 y 400 horas se efectuó según medidas de coordenadas tricromáticas o espectrofotometría esférica. Se han evaluado en el espacio colorimétrico CIELAB definido por la Comisión International d'Éclairage (CIE) en 1976:  $L^*$  = claridad;  $a^*$  = eje rojo/verde;  $b^*$  = eje azul/amarillo.

## RESULTADOS

### Control de la composición de los materiales estudiados

Se realizaron análisis de control de la composición de los diferentes productos de cada marca comercial ensayada. Para este propósito, se identificaron los aglutinantes, así como los pigmentos y materiales de carga presentes en los diferentes colores seleccionados. El análisis de aglutinantes se efectuó mediante la técnica de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR). Se separaron varios fragmentos de las muestras de cada pintura seca y se pusieron a extraer en disolventes de diferente polaridad durante un período de 48 horas. Transcurrido ese tiempo, cada tubo se centrifugó y los sobrenadantes se secaron sobre mortero de ágata bajo lámpara IR. A continuación, se realizó una pastilla de KBr con el material seco para su posterior análisis por transmisión.

En cada caso se estudió el perfil del espectro FTIR obtenido, comparándolo con las bandas características de los materiales de referencia indicados por los fabricantes. De ese modo, se pudo comprobar que el aglutinante indicado en la documentación técnica correspondía con el material identificado: Gamblin (resina aldehídica); Golden (resina acrílica); Maimeri (resina terpénica almáciga); RestaurArte (resina cetónica) y Winsor & Newton (polisacárido).

El extracto de la pintura de Maimeri se analizó también mediante GC-MS. Los análisis se llevaron a cabo con un equipo Agilent Technologies GC 6890N – MS 5973 inyectando 1  $\mu$ l de muestra previamente derivatizada con Meth Prep II (hidróxido de [m-trifluorometilfenil] trimetilamonio) en modo split (1/20). Columna capilar HP-5MS (5 % fenilmetilpolisiloxano) 30 m x 250  $\mu$ m x 0,25  $\mu$ m de grosor de la película; gas portador: helio con un flujo de 1 ml/min y un programa de temperatura de 50 °C inicial durante 1 minuto, con un incremento de 10 °C/min hasta 300 °C, donde se mantuvo a temperatura constante durante 10 minutos. El detector de masa es un cuadrupolo; fuente de ionización por impacto electrónico a 70 eV, rango de masas  $m/z$  60 – 550. Los datos se adquirieron y procesaron mediante el programa ChemStation Agilent. Con este análisis se comprobó que la resina natural correspondía a una resina de almáciga, identificada por la presencia del ácido morónico (**Figura 1**).

Los análisis de los elementos presentes en cada micromuestra de pintura se realizaron mediante microscopía electrónica de barrido – microanálisis por dispersión de energías de rayos X (SEM-EDX), con un equipo JEOL JSM-6390 acoplado a un sistema de microanálisis INCA X-STREAM de la firma Oxford Instruments Analytical. Se trabajó con un detector de electrones retrodispersados a 20 Kv. Para este propósito, se colocaron las micromuestras de cada color de las diferentes marcas en portamuestras conductores, realizando el microanálisis de manera puntual (**Figura 2**).

### **Comprobación de la estabilidad cromática**

En general, en todas las marcas comerciales la variación más significativa se detecta a las 200 horas, y se observa una disminución de esta tendencia a las 400 (**Figura 3**). Se ha comprobado que la diferencia de color entre la muestra y el estándar sometidos al régimen de envejecimiento acelerado es menor que la diferencia de color observada entre la muestra envejecida y el estándar sin envejecer. Este hecho apoya la hipótesis de que la temperatura y la humedad son factores que incrementan el efecto de la luz en la estabilidad del color.

### **Gamblin**

En este caso, la variación de  $\Delta E^*$  no supera el valor 1,5 excepto en los siguientes colores: amarillo de cadmio medio ( $\Delta E^* = 2,4$ ), rojo de cadmio medio ( $\Delta E^* = 4$ ), lo que supera el valor aceptable de variación de  $\Delta E^*$  según la norma empleada, alizarina permanente ( $\Delta E^* = 2,2$ ), azul de manganeso ( $\Delta E^* = 9,9$ ) notándose una gran variación del color; aquí se ha notado una desviación considerable hacia una tonalidad verdosa, probablemente por el efecto de amarilleamiento pronunciado del aglutinante con el pigmento azul. Los valores de  $\Delta E^*$  más bajos se encuentran en la tierra de siena natural ( $\Delta E^* = 0,4$ ), en la tierra de sombra natural ( $\Delta E^* = 0,4$ ) y en el blanco de titanio ( $\Delta E^* = 0,5$ ).

En cuanto a la luminosidad, el azul de manganeso y el rojo indio aumentan considerablemente en comparación con el resto de colores; por el contrario, el verde de óxido de cromo, el rojo de cadmio medio y la alizarina permanente oscurecen con el paso del tiempo, el primero se vuelve más violáceo y se nota un amarilleamiento en los otros dos.

### **Golden**

En esta marca, la variación  $\Delta E^*$  no supera el valor de 2,5. No se observaron valores de  $\Delta E^*$  superiores a 0,5 entre los distintos tiempos, lo que sugiere una mayor resistencia al efecto de la luz, excepto en el color azul ultramar, que llegó a tener un  $\Delta E^* = 1,4$  a las 400 horas.

Por otra parte, los colores rojo de cadmio medio, rojo óxido y verde de óxido de cromo oscurecen ligeramente con el envejecimiento. Es im-

portante señalar que el rojo de quinacridona mantiene un valor de luminosidad estable durante el régimen de envejecimiento si se compara con los colorantes orgánicos presentes en los rojos de otras marcas comerciales; también hay que llamar la atención sobre el valor de luminosidad de esta pintura ( $L^* = 34,14$ ), pues es superior a la media de los valores de luminosidad de los pigmentos rojos orgánicos de las otras marcas ( $L^* = 25,67$ ) (**Figura 4**).

### **Maimeri**

Después del proceso de envejecimiento acelerado, a 400 horas, la mayor parte de los colores de esta firma no superan un valor  $\Delta E^* = 1,5$ , excepto en los siguientes colores: laca de granza oscura ( $\Delta E^* = 2,3$ ), tierra de siena natural ( $\Delta E^* = 1,7$ ), verde de óxido de cromo ( $\Delta E^* = 2,5$ ), azul de ultramar ( $\Delta E^* = 6,2$ ), mostrándose nuevamente como el resultado más negativo de esta marca comercial.

El verde de óxido de cromo vuelve a ser el color que oscurece de forma más relevante con el envejecimiento acelerado, y se desvía asimismo hacia una tonalidad violácea. El blanco de titanio tiende ligeramente hacia un tono verdoso, mientras que la laca de granza oscura se observa más decolorada después del tratamiento.

### **RestaurArte**

En general, se observa una tendencia a una variación  $\Delta E^*$  más irregular en esta firma respecto a las otras estudiadas. Las diferencias son más pronunciadas en los pigmentos de cadmio (amarillo de cadmio medio y rojo de cadmio medio), así como en los azules (azul cerúleo y azul ultramar). Sin embargo, otros colores no superan un valor  $\Delta E^*$  mayor que 1,0, como son el blanco de titanio, el amarillo de cadmio medio, la tierra de Pozzuoli, la tierra sombra natural y el verde óxido de cromo. Por otra parte, existen colores con variaciones  $\Delta E^*$  que se aproximan o superan el rango aceptable por la norma, como son tierra de siena natural ( $\Delta E^* = 3,9$ ), azul ultramar ( $\Delta E^* = 4,1$ ), pardo de granza ( $\Delta E^* = 4,5$ ) y azul cerúleo ( $\Delta E^* = 5,1$ ). (**Figura 5**).

Respecto a la luminosidad, es necesario mencionar la presencia de colores muy estables, como el verde de óxido de cromo, otros con ligeras variaciones que tienden a aclararse a las 200 horas, como ocurre con el azul cerúleo y el azul ultramar, y el caso contrario, con los colores rojo de cadmio medio, pardo de granza y tierra de siena natural, que a las 200 horas muestran una disminución de aproximadamente 1 punto del valor  $L^*$ .

### **Winsor & Newton**

En esta marca se aprecian considerables diferencias de color. Por una parte, colores como el blanco de titanio, verde de óxido de cromo y azul cerúleo no superan un  $\Delta E^* = 2$ ; otros sobrepasan con mucho el valor de

4 referido por la norma, en concreto se trata de los colores rojo de cadmio ( $\Delta E^* = 6,0$ ), tierra de siena natural ( $\Delta E^* = 6,4$ ), tierra de sombra natural ( $\Delta E^* = 7,3$ ) y amarillo de cadmio ( $\Delta E^* = 7,4$ ) (**Figura 6**).

Destacar que el color azul ultramar no ha resistido las primeras 200 horas de envejecimiento acelerado, la película se ha mostrado craquelada y con falta de adhesividad, lo cual ha impedido realizar la medición de las coordenadas cromáticas. El proceso de preparación y envejecimiento de esta probeta se realizó en tres ocasiones.

A diferencia de las otras marcas comerciales testadas, el pigmento verde de óxido de cromo mostró una pérdida de color importante, de algo más de 1 punto, a las primeras 200 horas de envejecimiento, y un ligero oscurecimiento al cabo de las 400 horas.

## CONCLUSIONES

Se puede concluir que los materiales de la marca comercial Golden resultaron más estables durante el proceso de envejecimiento seleccionado.

Asimismo, se ha comprobado que en los productos con resinas naturales o sintéticas existe una tendencia a una menor variación de color que con la acuarela.

Los colores azules (ultramar, manganeso y cerúleo), tierras (siena natural y sombra natural) y los pigmentos de cadmio (rojo de cadmio y amarillo de cadmio) fueron los que presentaron una variación  $\Delta E^*$  superior a 4 en algunas firmas comerciales.

## MATERIALES DE REINTEGRACIÓN

Gamblin Conservation Colors, Gamblin Artists Color Company, P.O. Box 625, Portland, OR 97207, USA; [www.gamblincolors.com](http://www.gamblincolors.com)

MSA Conservation Paints, Golden: Golden Artist Colors, Inc. 188 Bell Road, New Berlin, NY 13411-9527, USA; [www.goldenpaints.com](http://www.goldenpaints.com)

Restauero almáciga:

Maimeri: Via Gianni Maimeri 1, 20060 Bettolino di Mediglia, Milano, Italia; [www.maimeri.it](http://www.maimeri.it)

RestaurArte; [www.restaurarte.it](http://www.restaurarte.it); [info@restaurarte.it](mailto:info@restaurarte.it); [www.bresciana-srl.it](http://www.bresciana-srl.it).

Acuarelas Winsor & Newton: <http://www.winsornewton.com/>

## NOTAS

1. E. de Witte *et al.*, «Comparaison de quelques techniques de retouche», *Bulletin de l'IRPA*, 15, 1980/81, p. 36.

2. S. Staniforth, «Retouching and colour matching: the restorer and metamerism», *Studies in Conservation*, vol. 30, nº 3, IIC, Londres, 1985, pp. 101-111.
3. D. Saunders, «Retouching: colour vision and optical considerations», *Retouching & Filling*, ABPR Conference 2000 at the National Gallery, Londres, Oxford, 2000, pp. 3-9.
4. H. Lank, «Egg tempera as a retouching medium», *Cleaning, retouching and coatings*, ICC Brussels Congress, Londres, 1999, pp. 156-157; M. Kempiski, «Tempera retouching, case notes», *Retouching & Filling*, ABPR Conference 2000 at the National Gallery, Londres, Oxford, 2000, pp. 45-48.
5. H. Ruheman, «Technique and Ethics of Retouching», *The Cleaning of Paintings*, Nueva York, Hacker Art Books, 1968, pp. 240-268.
6. R. E. Straub, «Retouching with synthetic resin paint», *Museums Journal*, 62, 1962, pp. 113-119.
7. E. R. de la Rie, «Research on picture varnishes: status of the Project at the Metropolitan Museum of Art», *8<sup>th</sup> Triennial Meeting*, ICOM-CC, Sydney, 1987.
8. W. Clark y H. E. Ives, «Use of polymerysed vinyl acetate as an artist's medium», *Technical Studies in the Field of Fine Arts*, nº 4, 1935, pp. 36-41.
9. M. Modestini, «Inpainting using PVA médium», en G. A. Berger, *Conservation of paintings: research and innovations*, Londres, Archetype, 2000, cap. XI, pp. 191-216.
10. R. J. Gettens y G. L. Stout, *Paintings Materials*, Nueva York, Dover Publications Inc, 1996.
11. R. L. Feller, «Problems in retouching: chalking of intermediate layers», *Bulletin of American Group IIC*, 5 (1), 1966, pp. 32-34.
12. G. Berger, «Inpainting using PVA medium», *Cleaning, retouching and coatings*, Preprints of the contributions to the Brussels IIC Congress, 3-7 septiembre 1990, pp. 150-155.
13. R. de la Rie y Ch. W. McGlinchey, «New synthetic resins for picture varnishes», *IIC Brussels Congress*, Londres, 1990, pp.168-173.
14. E. R. de la Rie *et al.*, «An investigation of the photochemical stability of urea-aldehyde resin retouching paints: removability tests and colour spectroscopy», *Contributions to the IIC Melbourne Congress: Tradition and Innovation: advances in conservation*, 10-14, 2000, IIC Londres, pp. 51-59; M. Leonard *et al.*, «Development of a new material for retouching», *Tradition and Innovations. Advances in Conservation*, IIC, Melbourne Congress, Londres, 2000, pp. 111-113.

## AGRADECIMIENTOS

---

El presente trabajo es fruto de una investigación financiada dentro de la convocatoria de Proyectos Santander-UCM 2007-09. Los autores quieren expresar su más sincero agradecimiento al Vicerrectorado de Cultura y Deporte de la Universidad Complutense de Madrid y a la Dirección del Museo de la Farmacia Hispana de la Facultad de Farmacia (UCM) por su estrecha colaboración en este trabajo, así como a la empresa de productos de conservación-restauración CTS España por facilitar la adquisición de los materiales de reintegración testados.

## CURRÍCULUM VITAE

---

**Alicia Sánchez Ortiz.** Doctora en Bellas Artes y Profesora Titular del Departamento de Pintura (Pintura-Restauración) de la Facultad de Bellas Artes, Universidad Complutense de Madrid. Miembro del Grupo de Investigación "Investigación cromática: aspectos técnicos, formales y de significado en la expresión del color a través del arte" (nº ref.: 930735). Directora del Proyecto *Cambios cromáticos en retoques pictóricos. Espectrofotometría aplicada a la conservación-restauración del mobiliario policromado del Museo de la Farmacia Hispana (UCM)*. Nº ref.: PR34/07-15863. Duración

desde 01/01/2008 hasta 31/12/2009. Entidad financiadora: Universidad Complutense de Madrid – Santander Central Hispano.

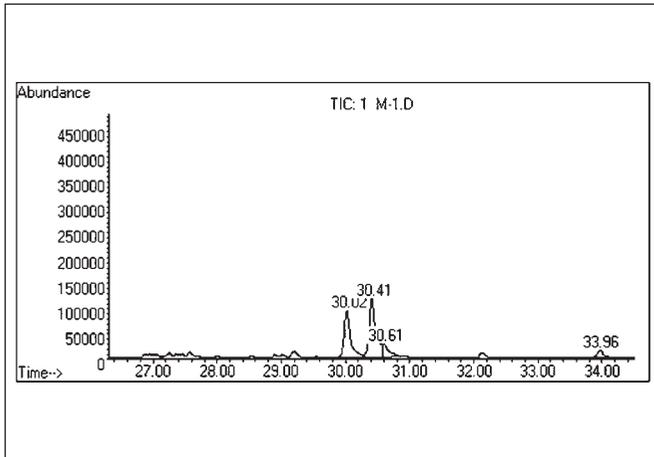
**Andrés Sánchez Ledesma.** Licenciado en Bioquímica por la Universidad de La Habana. Director técnico de la empresa Arte-Lab, S. L. Químico de la Fundación Thyssen Bornemisza. Profesor Asociado del Departamento de Pintura (Pintura-Restauración) de la Facultad de Bellas Artes (UCM).

**Ubaldo Sedano Espín.** Responsable del Departamento de Restauración del Museo Thyssen Bornemisza. Presidente de la Asociación de Conservadores y Restauradores de la Comunidad de Madrid. Especialista en Seguridad de Museos y Edificios del Patrimonio Histórico. Experto Asesor para convenios entre España y Latinoamérica.

**Sandra Micó Boró.** Licenciada en Bellas Artes (itinerario Conservación-Restauración de Pintura), Universidad Complutense de Madrid. Becaria y Colaboradora Honorífica del Departamento de Pintura (Pintura-Restauración) de la Facultad de Bellas Artes (UCM). Desarrolla su investigación en el estudio, caracterización y metodología de aplicación de materiales para la conservación-restauración de bienes culturales.



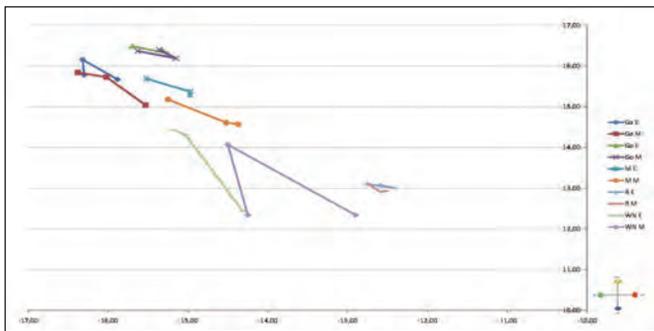
# ALICIA SÁNCHEZ ORTIZ Y OTROS



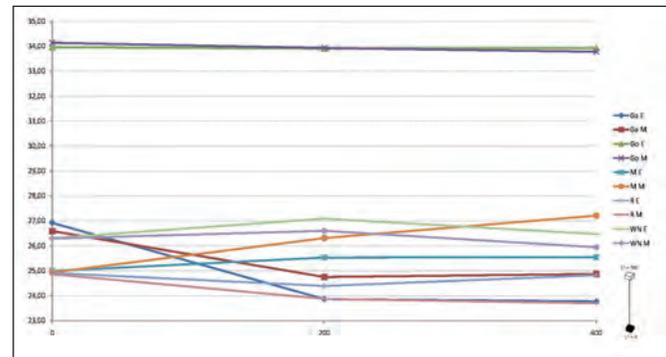
**Fig. 1.** Cromatograma obtenido del análisis del extracto seco de la pintura de Maimeri (color blanco). Se observa la presencia del ácido morónico a un tiempo de retención de 30,41 min.

	Gamblin	Golden	Maimeri	Restaurarte	Winsor&Newton
1	Bianco Titania Ti, Al (Ca, Si)	Ti, Si, Al	Ti, Zn, Al, (S)	Ti, Ca (Al, Si, S)	Ti, Al (Ca, K, Ca)
2	Amarillo cadmio medio S, Cd (Zn, Al, Si)	S, Cd (Zn, Al)	S, Cd, Si (Al, Na, Bn, Zn)	Ca, S, Cd (Na, Zn)	S, Cd (Zn, Al)
3	Rojo cadmio medio Cd, S, Sr, (Si)	Cd, S, Sr, (Ba)	Cd, S, Si, Sr (Na, Al)	Ca, Cd, S (Sr, Al, Zn, Si)	-
	Rojo cadmio -	-	-	-	Cd, S, Sr, Ba, Si (Na, Ca)
	Albuzina permanente Al, Si, S, (Na)	-	-	-	-
	Rojo quinacridona -	Al, S, Mn	-	-	-
4	Laca garanza oscura -	-	Si, Al, P, Ca Na, S, (S)	-	-
	Pardo garanza -	-	-	Si, S, Al Ca, Ba, Na (Cl, K, Ca)	-
	Carmin alizarina -	-	-	-	P, Al, Si, Ca (S, K, Na, Mg)
	Rojo indano Fe, (S)	-	-	-	-
5	Rojo óxido -	Fe, Si, (Ti)	-	-	-
	Tierra pizarra -	-	Ca, Sr, Fe (Na, Mg, Al)	Ca, Fe (Si, S)	-
	Rojo índio -	-	-	-	Fe, Mg (Si, Ca, K)
6	Tierra siena natural Fe, Al, Si (Mg, S, Ti)	Fe, Si, Mg, Al (Mn)	Si, Fe, Ca, Al (Mg, Si, K, P, S, Mn)	-	Ca, Fe (Ba, Mg, Si, K, S, Al)
7	Tierra siena natural Si, Fe, Mg, Al (Mn, Ca, S, P, S, Ti)	Si, Fe, Mg, Al, Mn (Ca, P, K, S, Ti)	Si, Fe, Al, Mn, P (Mg, Ca, Na, K)	Ca, Fe (S, Ba, Sr)	Fe, Si, Al (Ca, Mg, Ba, K, P, Mg, S, Ti)
8	Verde óxido cromo Cr, (Si)	Cr, (Si)	Cr, Si (Ba, Al, S)	Ca, Cr (Sr, Mg, Al, S)	S, Ca, Br, Si (Al, Ca, K, Pb)
	Azul manganeso Al, P, Na, Ca	-	-	-	-
9	Azul cerúleo de cromo -	Al, Zn, Cr, Co	-	-	-
	Azul cerúleo -	-	Al, Cu, Cr, Si, S (Ba, Zn)	Si, Zn, Al, Na (Ca, S, Ba, Cl, Ca, K)	Mg, Sn, Al, Co (Cr, Si, Ti, S, Ba, Ca, Zn, Na)
10	Azul ultramar Si, Al, S, Na (K, Fe, Ca)	Si, S, Al, Na (K, Ca, Fe)	Si, Al, S, Na (K, Ca, Fe)	Si, S, Na, Al, Ba (Ca, K, Ca)	Si, S, Al, Na (K, Ca, Mg, Fe)

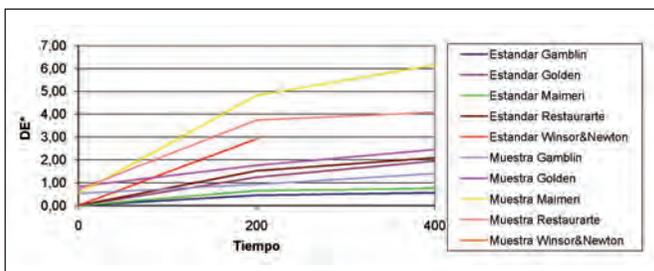
**Fig. 2.** Relación de elementos identificados en el estudio de los pigmentos presentes en las pinturas de cada marca estudiada. (Orden decreciente de porcentaje atómico. Los elementos que aparecen entre paréntesis están en un porcentaje menor del 5 %).



**Fig. 3.** Evaluación de los cambios cromáticos transcurridas 400 horas del envejecimiento acelerado.



**Fig. 4.** Valores de L\* correspondientes a los rojos orgánicos de las cinco marcas comerciales testadas.



**Fig. 5.** Diferencias de  $\Delta E^*$  del estándar y la muestra, en el azul ultramar de las cinco marcas comerciales a 0, 200 y 400 horas

GAMBLIN				
	DETM_0	DETM_200	DETM_400	
1	Bianco Titania	0.1	0.2	0.2
2	Amarillo Cadmio Medio	0.1	0.7	0.8
3	Rojo Cadmio Medio	0.3	0.7	1.2
4	Albuzina Permanente	0.6	1.3	1.6
5	Rojo Indano	0.6	2.0	2.3
6	Tierra Siena Natural	0.7	0.5	0.3
7	Tierra Sombra Natural	0.3	0.5	0.5
8	Verde Óxido Cromo	0.1	0.8	0.9
9	Azul Ultramar	0.5	0.1	0.8
10	Azul Cerúleo	0.5	1.3	1.4
GOLDEN				
	DETM_0	DETM_200	DETM_400	
1	Bianco Titania	0.4	0.3	0.4
2	Amarillo Cadmio Medio	0.0	0.2	0.4
3	Rojo Cadmio Medio	0.6	0.4	0.1
4	Albuzina Permanente	0.6	0.5	0.4
5	Rojo Indano	0.3	0.3	0.1
6	Tierra Siena Natural	0.5	0.2	0.5
7	Tierra Sombra Natural	0.4	0.1	0.1
8	Verde Óxido Cromo	0.1	0.2	0.2
9	Azul Ultramar	0.6	0.5	0.5
10	Azul Cerúleo	0.6	1.2	1.4
MAIMERI				
	DETM_0	DETM_200	DETM_400	
1	Bianco Titania	0.4	1.0	0.9
2	Amarillo Cadmio Medio	0.6	0.9	1.0
3	Rojo Cadmio Medio	0.1	0.2	0.2
4	Laca Garanza Oscura	0.5	1.0	2.1
5	Tierra Sombra Natural	0.9	0.8	1.9
6	Tierra Siena Natural	0.1	0.8	1.5
7	Tierra Sombra Natural	0.5	1.9	3.0
8	Verde Óxido Cromo	0.7	1.3	1.8
9	Azul Ultramar	0.1	0.8	1.1
10	Azul Cerúleo	0.0	0.5	0.4
RESTAURARTE				
	DETM_0	DETM_200	DETM_400	
1	Bianco Titania	0.1	0.2	0.2
2	Amarillo Cadmio Medio	0.4	0.5	0.8
3	Rojo Cadmio Medio	0.5	0.5	0.4
4	Pardo Garanza	0.1	3.3	3.8
5	Tierra Sombra Natural	0.0	1.8	2.9
6	Tierra Siena Natural	0.1	1.6	1.8
7	Tierra Sombra Natural	0.1	0.2	0.2
8	Verde Óxido Cromo	0.0	0.1	0.2
9	Azul Ultramar	0.3	0.9	1.2
10	Azul Cerúleo	0.7	3.7	3.3
WINSOR & NEWTON				
	DETM_0	DETM_200	DETM_400	
1	Bianco Titania	0.3	1.0	1.1
2	Amarillo Cadmio Medio	0.6	3.9	4.0
3	Rojo Cadmio Medio	0.4	4.0	3.2
4	Carmin Alizarina	0.2	2.4	2.4
5	Rojo Índio	0.1	1.5	1.8
6	Tierra Siena Natural	0.4	2.8	3.1
7	Tierra Sombra Natural	0.2	0.4	0.3
8	Verde Óxido Cromo	0.1	1.0	3.4
9	Azul Ultramar	0.1	3.3	3.7
10	Azul Cerúleo	0.1	3.3	3.7

**Fig. 6.** Diferencias de color en el sistema CIELAB del verde óxido de cromo en las cinco marcas comerciales, tanto del estándar como de la muestra. Se advierte la gran variación de color en el caso de la acuarela (Winsor & Newton).