

Identificación de barnices en pintura de caballete por cromatografía en placa fina (TLC) y espectroscopia infrarroja (FTIR)

Rodrigo Acevedo Ramos
Federico Eisner Sagiés
Carolina Ossa Izquierdo
Antonio Zanocco Loyola

RESUMEN

Se desarrolló un protocolo de reconocimiento de barnices empleados en pinturas de caballete utilizando Cromatografía en Placa Fina (TLC). La identificación del barniz se realizó comparando el perfil de elusión cromatográfico de la muestra problema con los obtenidos para un conjunto de barnices de referencia, que incluye cinco componentes de barnices naturales y nueve barnices sintéticos. Los resultados obtenidos por medio de esta metodología fueron correlacionados con los análisis de las mismas muestras y patrones mediante espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR). Los experimentos de cromatografía en capa fina dieron resultados coherentes que se ajustan a lo esperado, según la experiencia de los restauradores de cada obra. La espectroscopia infrarroja es una herramienta valiosa para respaldar los resultados cromatográficos.

Palabras claves: cromatografía en capa fina, espectrometría infrarroja, barnices, obras de arte, pinturas de caballete.

ABSTRACT

A recognition protocol of varnishes employed for easel paintings was developed using thin-layer chromatography (TLC). Varnish identification was performed comparing the chromatographic elution profile of the problem sample with those obtained for a set of reference varnishes, which includes five components of natural varnishes and nine of synthetic ones. The results obtained through this methodology were correlated with the analyses of the same samples and patterns through Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). Tests of thin-layer chromatography resulted in coherent results as expected, according to the conservators experience. Infrared spectroscopy is a valuable tool to support the chromatographic results.

Key words: thin-layer chromatography, infrared spectroscopy, varnishes, works of art, oil paintings

Rodrigo Acevedo Ramos, Licenciado en Química, Universidad de Chile. Pasante en el CNCR.

Federico Eisner Sagiés, Químico/Licenciado en Química, Universidad de Chile, Jefe del Laboratorio de Análisis del CNCR.

Carolina Ossa I., Licenciada en Arte, mención Restauración. Pontificia Universidad Católica de Chile. Restauradora de Laboratorio de Pintura del CNCR.

Dr. Antonio Zanocco Loyola, Doctor en Química. Profesor Titular de la Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas de la Universidad de Chile.

INTRODUCCION

La identificación de un barniz aplicado sobre una pintura de caballete es uno de los problemas más frecuentes en que el análisis químico y/o físico puede apoyar al restaurador. Si bien este último, desde su experiencia, suele responder mediante pruebas *in situ*, tales como un ensayo de solvente, sobre la solubilidad del barniz, y asimismo es capaz de removerlo sin dañar la capa pictórica, esta situación no es suficiente para el conocimiento integral de la obra, para detectar intervenciones anteriores, y en algunos casos hacer una más eficiente eliminación del estrato protector deteriorado.

Un barniz se define como la capa protectora del estrato pictórico que actúa como interfaz entre éste y el medio ambiente. Esta película, que por lo general es aplicada por el artista en la última etapa de la creación de la obra, es la encargada de protegerla del impacto del medio ambiente, entre otros, humedad, polución, radiaciones luminosas y otros, de manera que no incidan directamente sobre la capa pictórica y por lo tanto no alteren la materialidad de la obra y su imagen. Es por esto mismo que el barniz de una pintura con el paso del tiempo generalmente se ve modificado en su calidad y aspecto original, cambiando de color, textura, brillo, perdiendo transparencia y siendo afectado por manchas de diferente origen. Todas estas alteraciones derivan en un "velo" distorsionador que imposibilita la correcta lectura de la imagen en cuanto a su colorido, composición y profundidad de los diferentes planos, impidiendo apreciar la intención creadora primaria del artista. Todas estas condiciones hacen que los restauradores normalmente deban eliminar este estrato para poder sustituirlo por uno nuevo. Para ello el apoyo de las ciencias se hace necesario, ya que la eliminación de un barniz es uno de los procesos de restauración más delicados y que requiere mayor conocimiento de su materialidad y características químicas, de modo de poder retirarlo sin alterar la capa pictórica¹. Para esto, resulta de gran ayuda conocer los componentes de los barnices y por lo tanto su solubilidad.

En este trabajo se describe un método de rutina, económico y practicable en un laboratorio de análisis básico, que permite identificar el tipo de barniz utilizado en una obra pictórica. Se han utilizado la cromatografía en placa fina, técnica de fácil disponibilidad, y la espectroscopia infrarroja, que resulta apropiada como técnica instrumental confirmativa y de más fácil acceso entre las técnicas analíticas instrumentales que eventualmente podrían ser utilizadas como método de respaldo^{2,3}. Los análisis se realizaron sobre un conjunto de patrones que incluyen barnices sintéticos y naturales y muestras de barnices correspondientes a obras ingresadas al Laboratorio de Pintura. Es evidente que a corto/mediano plazo se podría disponer de una base de datos de los barnices identificados, ya sean originales o aplicados en intervenciones de restauración, que permitiría, sobre la base de la experiencia adquirida, que el Laboratorio de Análisis del CNCR inicie un programa de desarrollo

1 Nicolaus, K.: 1999; pp. 339-370.

2 El Centro Nacional de Conservación y Restauración cuenta desde fines del año 2002 con un laboratorio provisto de equipamiento básico para análisis por vía húmeda.

3 Como ejemplo de un trabajo en que se combinan ambas técnicas revisar: Cain, E. y Kalasinsky, V. 1983, pp. 55-58.

orientado a la colaboración activa con los diferentes laboratorios y, en este caso, con el Laboratorio de Pintura.

MATERIALES Y METODOS

Métodos

Cromatografía en placa fina

La separación de mezclas de moléculas mediante la cromatografía de capa fina se basa en el principio del *reparto entre dos fases*⁴. En general, una cromatografía se realiza permitiendo que una mezcla de moléculas que interesa separar (p. ej. muestra de barniz) interaccione con un medio o matriz de soporte que se denomina fase estacionaria. Un segundo medio (la fase móvil) que es inmisible con la fase estacionaria sube por capilaridad a través de ésta arrastrando a las moléculas en la muestra⁵. Debido a que las distintas moléculas en la muestra tienen diferente *coeficiente de reparto*, la fase móvil arrastrará a los distintos componentes con diferente eficiencia, de forma tal que aquellos sustratos que tienen interacciones más intensas (fuertes) con la fase móvil serán *eluidos* más rápidamente que los que interaccionan preferente con la fase estacionaria. El parámetro que se utiliza para comparar la eficiencia con que cada compuesto es eluido es el desplazamiento relativo de la muestra respecto del solvente, R_f , definido como:⁶

$$R_f = \frac{\text{desplazamiento de la muestra}}{\text{desplazamiento del frente del solvente}}$$

En la Figura 1 se muestra un ejemplo de una placa cromatográfica resultante de nuestros experimentos. El fondo gris (fase estacionaria) se debe a la sílica activada para luz de 254 nm, que es iluminada con esa longitud de onda para poder observar las manchas oscuras, que corresponden a las distintas muestras.

Espectroscopia infrarroja, FTIR

Esta técnica, utilizada desde hace largo tiempo para el análisis estructural de moléculas orgánicas, permite en forma relativamente simple identificar la presencia de *grupos funcionales* en una molécula. Se basa en la interacción de la radiación electromagnética con la materia. Cuando la radiación infrarroja es absorbida por una molécula, se excitan los niveles de energía vibracionales de los distintos cromóforos presentes en un sustrato, obteniéndose un espectro de absorción con bandas muy definidas a ciertas longitudes de onda. Estas bandas de absorción típicamente se asocian a la naturaleza del o los enlaces que forman un par de átomos o un grupo de átomos (grupos funcionales). Al igual que en todos los

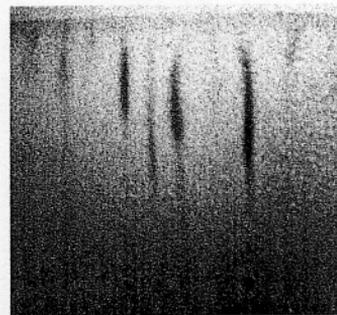


Figura 1: Placa cromatográfica iluminada con luz UV de 254 nm. Las manchas circulares del pie de la imagen corresponden a la siembra de las muestras. Las manchas verticales corresponden a la elusión de la muestra.

4 Skoog D. A. y Leary J. J.; 1994; pp. 771-775.

5 Fenómeno llamado en la cromatografía "elusión" o acción de "eluir".

6 Pasto, D.J - Johnson, C.R., 1981, p. 33.

espectros de absorción, un espectro IR se representa gráficamente como la intensidad relativa de la luz transmitida (eje de las ordenadas) en función de la longitud de onda, expresada en cm^{-1} . Los espectros infrarrojos se observan desde los 400 o 500 cm^{-1} a los 4.000 cm^{-1} , rango en el cual se producen las transiciones vibracionales asociadas a la mayoría de los grupos funcionales presentes en moléculas orgánicas y algunas moléculas inorgánicas⁷.

Materiales

Equipamiento para cromatografía en placa fina.

Placas de vidrio (20x20cm) y (20x5cm).

Sílica gel 60 GF 254 Merck.

Cargador Desaga Heidelberg.

Vasos de precipitado: 50, 100 y 1.000 mL.

Espátula.

Portaplacas metálico.

Horno.

Cámara reveladora de yodo.

Cámara con lámpara UV de 254 y 366 nm.

Equipamiento para espectroscopia infrarroja:

Espectrofotómetro

FTIR Bruker IFS 55.

Prensa para preparación de pastillas de KBr.

KBr anhidro Merck.

Muestras patrones

Se utilizó para este trabajo una batería con doce patrones de barnices utilizados normalmente en restauración: cinco naturales y siete sintéticos.

Los barnices naturales fueron: goma laca, dammar, élemi, cera carnauba y cera de abejas amarilla. Los primeros tres corresponden a lo que se denomina como resina, lo cual se entiende como aquellas secreciones endurecidas procedentes de árboles vivos, extraídas de la savia, bien por exudaciones naturales o provocadas artificialmente por incisión en su corteza. Pueden también tener origen fósil, como el ámbar, o animal, como la goma laca. Son insolubles en agua, pero se disuelven total o parcialmente en solventes orgánicos como hidrocarburos, cetonas, ésteres y alcoholes, dependiendo del origen de la resina⁸.

Las ceras son diversas sustancias sólidas de origen natural (animal o vegetal) o sintético. Las ceras naturales, como la de abejas (animal) o la de carnauba (vegetal), son ácidos grasos de cadena larga esterificados con alcoholes de alto

7 *Ibid.*, 1981, pp: 121-146.

8 Matteini, M. y Moles, A; 2001; pp. 145-157.

peso molecular; son sólidos insolubles en agua, pero solubles en solventes orgánicos, y sensibles a los cambios de temperatura. Las ceras sintéticas y las obtenidas como residuo en la destilación del petróleo, del lignito o de pizarras parafínicas, son hidrocarburos de cadena larga.

Las principales características de los barnices patrones se resumen como sigue:

*Goma laca*⁹:

Proveniente de la India, es una resina natural que se extrae del árbol *Antea frondosa* como secreción del insecto *Coccus laca* (cochinilla) que se posa y vive en él, pudiendo considerarse la única resina de origen animal.

Se presenta en gran variedad de formas, conteniendo ceras o descerada, en escamas, polvo y pellets, y en una amplia gama de tonos desde el amarillo pálido hasta el rojo rubí. Es soluble en alcohol y forma una película brillante, adhesiva y resistente a cargas mecánicas y a la abrasión, aunque sensible al agua y la humedad. También es soluble en álcalis, ácido fórmico, acético, láctico, nitro 100% y piridina¹⁰. Su punto de fusión es de 70°C, tiende a volverse irreversible con el envejecimiento, por lo que para los restauradores es una de las sustancias más problemáticas de eliminar.

*Dammar*¹¹:

La goma dammar es una exudación resinosa de árboles de la familia de las Dipterocarpaceas, de las cuales hay muchas especies ampliamente distribuidas desde Tailandia, a través de la Península Malaya hasta Indonesia. El nombre Dammar en el idioma malayo quiere decir "Luz" y le fue dado a esta resina por sus propiedades fuertemente refractarias.

El dammar es la resina terpénica menos ácida que se conoce y, por lo tanto, la más estable, la que menos amarillea de entre las resinas naturales. Los barnices de dammar poseen características muy similares a los de almáciga y ha sido una de las resinas más utilizadas en pintura y restauración¹². Se presenta en trozos de formas diversas, con un color desde amarillo paja al gris negruzco. Su peso específico es 1.04-1.12, y su punto de fusión fluctúa entre 100-120 °C. El principal componente de la resina dammar es el ácido damarólico $C_{54}H_{77}O_3(OH)(CO_2H)_2$ y una fracción de reseno, en sus variedades a y b. $C_{11}H_{17}O$ y $C_{31}H_{52}O$ respectivamente.

Al tener excelente adhesividad, se utiliza mezclada con cera, para reentelados y consolidaciones. La goma dammar es una de las pocas resinas de árbol que sigue estando aprobada universalmente para ser utilizada como barniz de retoque en cuadros, así como de ingrediente en medios, emulsiones de pintura y en colores encáusticos.

9 Ibid: pp. 212-213.

10 Nitro 100% : Mezcla de solventes cuyo componente principal es el tolueno 43.7%. Posee además acetona, metil etil cetona, metil isobutil cetona, xileno, etc.

11 Ibid.: p. 209.

12 Ibid: pp. 207-207.

Tiene buena solubilidad en disolventes orgánicos, bencinas, hidrocarburos aromáticos y esencia de trementina. Es insoluble en cetonas y éteres.

*Cera de abejas*¹³:

Consiste en ésteres de alcoholes monohidratados de números pares de átomos de carbono (desde 24 hasta 36) esterificados con ácidos orgánicos (ácido mirístico) que también tienen números pares de átomos de carbono. Se obtiene como una masa de color amarillo a café, blanda a quebradiza, con olor a miel y sabor balsámico y que funde entre 62 a 65°C. Es prácticamente insoluble en agua, ligeramente soluble en alcohol, benceno, éter y disulfuro de carbono. Es soluble en solventes clorados. Sus usos van desde la fabricación de velas hasta auxiliar en moldes para fundición, pasando por compuestos para cremas, ungüentos, lápices labiales, etc.

*Élemi*¹⁴:

El élemi es una oleorresina blanda que se extrae de Angiospermas, procede de las Islas Filipinas, como exudación natural del género canarium, especie *Luzonicum*, de la familia Burseráceas¹⁵. Es una suspensión de ácidos orgánicos complejos (Ác. manelémico) en una matriz de aceites esenciales fragantes (Amirina y Manelereseno).

Utilizada principalmente para modificar la consistencia de los barnices y como plastificante por su bajo punto de fusión, aporta a la película buena adherencia y brillo. Se comercializa como un sólido espeso, pegajoso, de color blanco grisáceo según la edad, grado de endurecimiento y contenido de humedad.

Soluble en hidrocarburos aromáticos, alcohol y cloroformo, es insoluble en hexano. Tiene alta compatibilidad con aceites, ceras y otras resinas tanto naturales como sintéticas.

*Cera carnauba*¹⁶:

La cera carnauba, también llamada cera brasileña, se obtiene de la palma *Corypha Cerifera*, en cuyas hojas se forma como depósito. Es un material amarillo, duro y quebradizo con un punto de fusión excepcionalmente alto (83°C a 86°C) que aumenta algo con la edad. Debido a su dureza y a su alto punto de fusión, tiene un buen brillo cuando se frota. Se usa como cera para automóviles, para pisos, zapatos, en la industria del papel y del carbón, y para aumentar el punto de fusión de otras ceras. También se usa para abrillantar cápsulas o dulces, y puede ser utilizada para reentelados en restauración. El mayor componente de la cera es el cerotato de miricilo con cantidades menores de hidrocarburos, alcoholes de cadena larga y ácidos grasos.

13 Ibid: pp. 246-247.

14 Ibid: p. 206.

15 Ibid: p. 204.

16 Ibid: pp. 248-249.

arnices sintéticos:

Los barnices sintéticos (polímeros sintéticos) son sustancias con propiedades homólogas a las resinas naturales y se usan, al igual que éstas, como cas, aglutinantes para pigmentos, consolidantes, adhesivos, etc.

A continuación se describen las principales características del polímero denominado comercialmente Paraloid B-72 y del acetato de polivinilo, los cuales son para nosotros representantes de todo el gran conjunto de resinas acrílicas y vinílicas existentes, respectivamente. Del resto de los barnices sintéticos estudiados, no fue posible conocer sus monómeros específicos ya que sus fórmulas están protegidas bajo patentes comerciales, pero en general se encontró que todos estaban fabricados en base a resinas acrílicas.

Paraloid:

Es una resina acrílica termoplástica de dureza mediana, insensible a la luz y al envejecimiento no-reticulante. Se utiliza para fines diversos, ya sea sólo como mezclado con pigmentos, y se suele emplear en restauración desde hace más de 50 años, como adhesivo, barniz, aglutinante para pigmentos usados en reintegraciones y consolidante de gran estabilidad. En términos generales, ha demostrado buena reversibilidad y permanencia de las características ópticas con el envejecimiento y es difícilmente atacable por los microorganismos. Su aplicación requiere de cierta experiencia y es aconsejable realizar pruebas de consistencia para obtener la concentración y brillo adecuado. Paraloid B-72 es un polímero de metacrilato de etilo. Su temperatura de vitrificación (Tg) es alrededor de los 40° C, su punto de ablandamiento es de 70°C, y su punto de fusión de 150°C aproximadamente. Es soluble en tolueno, xileno, acetona, cloroformo y diclorometano.

Acetato de polivinilo:

Resina sintética al igual que el paraloid, aunque a diferencia de éste se trata de un polímero vinílico y no acrílico, ya que es producto de la polimerización del acetato de vinilo. Es un termoplástico incoloro que se utiliza como capa protectora, consolidante y adhesivo. Posee buena resistencia al envejecimiento y es estable a la luz. Es insoluble en agua, pero forma emulsiones con ésta, es soluble en cetonas, ésteres, alcoholes e hidrocarburos clorados. Una vez aplicada y seca resulta prácticamente imposible de disolver, sólo se logra ablandar.

Considerando los antecedentes bibliográficos sobre la composición de barnices naturales y el conocimiento obtenido sobre los barnices sintéticos utilizados actualmente en restauración, como el Paraloid B-72 y otros tipos distintos de productos comerciales, se trabajó con los barnices disponibles en el Laboratorio de Pintura del CNCR, cuyas características físicas principales se resumen en la Tabla 1¹⁷.

17 Citas bibliográficas de la sección, en Muestras Patrones.

Tabla 1: Barnices en estudio

Clasificación	Muestra	Color	Aspecto	Estado físico
Materias primas naturales	Goma laca	Café	Cristalino	Sólido
	Dammar	Amarillo	Cristalino	Sólido
	Elemi	Amarillo	Cristalino	Sólido
	Cera carnauba	Amarillo	Ceroso	Sólido
	Cera abejas	Amarillo-grisáceo	Ceroso	Sólido
Materias primas sintéticas	Paraloid B-72	Incoloro	Pellets	Sólido
	PVA	Blanco	Viscoso	Líquido
Barnices preparados	Barniz satinado	Incoloro	Poco viscoso	Líquido
	Barniz aislante	Incoloro	Muy viscoso	Líquido
	Barniz à tableaux	Incoloro	Viscoso	Líquido
	Barniz a la cera	Incoloro	Poco viscoso	Líquido
	Barniz blanc mat	Amarillo-pálido	Muy poco viscoso	Líquido

Las muestras de los barnices en pintura de caballete se tomaron de seis pinturas en proceso de restauración en el Laboratorio de Pintura del CNCR (ver Tabla 2). Estas muestras fueron recogidas en tórculas de algodón empapados en el solvente adecuado para retirar el barniz de la pintura, como se muestra en la Figura 2, del mismo modo que habitualmente se realiza la limpieza del barniz. Cabe señalar que todas las obras muestreadas presentaron un barniz aplicado sobre intervenciones de restauración anteriores, por lo que no corresponden al barniz utilizado por el autor, excepto en una de las obras de Juan Francisco González, en que el barniz que presentaba era original.



Figura 2: Toma de muestra de barniz con tórculas de algodón, obra "Pedro Félix Vicuña e Ignacio Vicuña M".

Los experimentos de cromatografía en capa fina se realizaron sobre placas de vidrio recubiertas de sílica gel, preparadas en el laboratorio. Los barnices patrones se eluyeron con distintos solventes para establecer las metodologías experimentales óptimas que permitan obtener valores de R_f adecuados. La elusión de las muestras problema reales se realizó en las mismas condiciones experimentales establecidas para los patrones y los resultados obtenidos se correlacionaron con el comportamiento observado para los patrones. Debido a que la TLC es una técnica esencialmente comparativa y que sólo permite establecer compatibilidad y/o discordancia con el perfil de elusión del estándar y su capacidad de confirmación es muy limitada, tanto los patrones como las muestras se analizaron por FTIR.

Los espectros infrarrojos se obtuvieron en un espectrofotómetro Brucker IFS 55 en pastillas de bromuro de potasio anhidro que contienen aproximadamente un 2% de la muestra. Los resultados se analizaron identificando las principales señales de los espectros y se utilizaron para comparar con los resultados cromatográficos

Tabla 2: Muestras reales estudiadas¹⁸

Nombre Obra	Autor	Solvente extracción	Solvente Disolución	Código de muestra
Jarrón con junco	Juan Francisco González	Alcohol isopropílico y acetona al 50%	Diclorometano	LPC-6-01
Jarrón con juncos	Juan Francisco González	Alcohol isopropílico y acetona al 50%	Diclorometano	LPC-6-02
Retrato de la dama desconocida	Desconocido	Alcohol etílico	Diclorometano	LPC-7-01
Retrato de la dama desconocida	Desconocido	Alcohol etílico	Diclorometano	LPC-7-02
Retrato de la dama desconocida	Desconocido	Alcohol etílico	Diclorometano	LPC-7-03
Félix Vicuña y su hermano Ignacio	Desconocido, atribuido Monvoisin	Acetona	Diclorometano	LPC-8-01
Félix Vicuña y su hermano Ignacio	Desconocido, atribuido Monvoisin	Nitro 100%	Diclorometano	LPC-8-02
Félix Vicuña y su hermano Ignacio	Desconocido, atribuido Monvoisin	Nitro 100%	Diclorometano	LPC-8-03
Paisaje	Pablo Burchard	Nitro 100%	Diclorometano	LPC-9-01
B. Juan Macías y B. Martín de Porres	Anónimo	Acetona	Diclorometano	LPC-10-01
Paisaje	Juan Francisco González	Acetona	Diclorometano	LPC-12-01

RESULTADOS Y DISCUSION

En la Tabla 3 se pueden observar los R_f obtenidos para los barnices patrones en distintos solventes de elusión.

Los cuatro solventes de elusión citados son clásicamente usados para estos fines, y representan un amplio espectro de polaridades. En la Tabla 3 se observa cómo al cambiar el solvente varían los R_f de cada compuesto. Un R_f igual o muy cercano a cero significa que la muestra no se desplazó del origen, o lo hizo muy poco. Tal es el caso de la cera carnauba en metanol que no se desprendió en absoluto, o bien de la goma laca en acetato de etilo, que tuvo un $R_f = 0,1$. Por el contrario, el dammar en metanol se desplazó casi tanto como el frente de solvente con un $R_f = 0,8$, sin embargo su R_f sólo fue de 0.22 en diclorometano. Estas características permiten hacer mezclas de solventes de elusión para obtener momentos dipolares distintos al del solvente puro, lo que en principio permite lograr una más eficiente separación de los compuestos.

¹⁸ El solvente de extracción es aquel con el cual se removió el barniz desde la pintura con hisopo de algodón. El solvente de disolución es aquel con el cual se disuelve la muestra contenida en el hisopo para ser sembrada en la placa cromatográfica.

Tabla 3: Valores de R_f y para los barnices patrones en cuatro distintos solventes. Valores de momentos dipolares μ de los solventes

Muestra	Acetato de etilo	Metanol	Diclorometano	Hexano
	$\mu = 1.8$	$\mu = 1.7$	$\mu = 1.6$	$\mu = 0$
	R_f	R_f	R_f	R_f
Goma laca	0.1	1.0	0.0	0.0
Dammar	0.8	0.8	0.2	0.1
Elemi	0.9	0.9	0.1	0.0
Cera carnauba	1.0	1.0	0.2	0.0
Cera de abejas	1.0	1.0	0.2	0.1
Paraloid	1.0	1.0	0.2	0.0
Cola fría	1.0	0.8	1.0	0.0
Barniz satinado	1.0	1.0	0.0	0.0
Barniz aislante	1.0	0.8	0.0	0.0
Barniz à tableaux	1.0	1.0	1.0	0.1
Barniz a la cera	1.0	0.8	1.0	0.3
Barniz blanc mat	1.0	0.7	0.1	0.1

En la Figura 3 se pueden observar las diferencias en sus espectros infrarrojos entre los cuatro patrones analizados por FTIR y las estructuras moleculares correspondientes.

Los cuatro espectros de la Figura 3 muestran al menos tres bandas de absorción que son coincidentes. En primer lugar presentan una señal en la zona en que aparecen los grupos carbonílicos (1.700 cm^{-1}). La presencia de tal señal es fácilmente explicada en el caso de la goma laca y el acetato de polivinilo, ya que tienen en su estructura grupos lactona y éster, respectivamente. Aunque la amirina y el dammarane no tienen en su estructura grupos funcionales $\text{C}=\text{O}$, si los hay en el malereneseno, del cual sólo se sabe que es un éster, y en el ácido dammarólico, que son constituyentes de los barnices naturales élemi y dammar, respectivamente. La señal de carbonilo en el élemi es más débil que en los otros tres patrones probablemente porque la cantidad relativa de malereneseno respecto de otros constituyentes del barniz es más baja. La segunda banda de absorción coincidente observable en los cuatro espectros corresponde a las señales asociadas a las vibraciones de tensión C-H (sp^3) y C-H (sp^2) que aparecen bajo los 3.000 cm^{-1} . Estas bandas son intensas y se pueden diferenciar las correspondientes a los grupos CH_3 de las correspondientes a los grupos CH_2 . Se puede observar además que tales señales aparecen mejor resueltas en la goma laca y en el acetato de polivinilo que en dammar y élemi. Una tercera coincidencia, muy importante, es la señal asociada a las vibraciones de tensión de los grupos OH en torno a los 3.500 cm^{-1} , y aunque en principio, en el PVA no se debiera observar tal señal, su aparición se puede explicar suponiendo que corresponde a algunos grupos éster hidrolizados en el

Figura 3

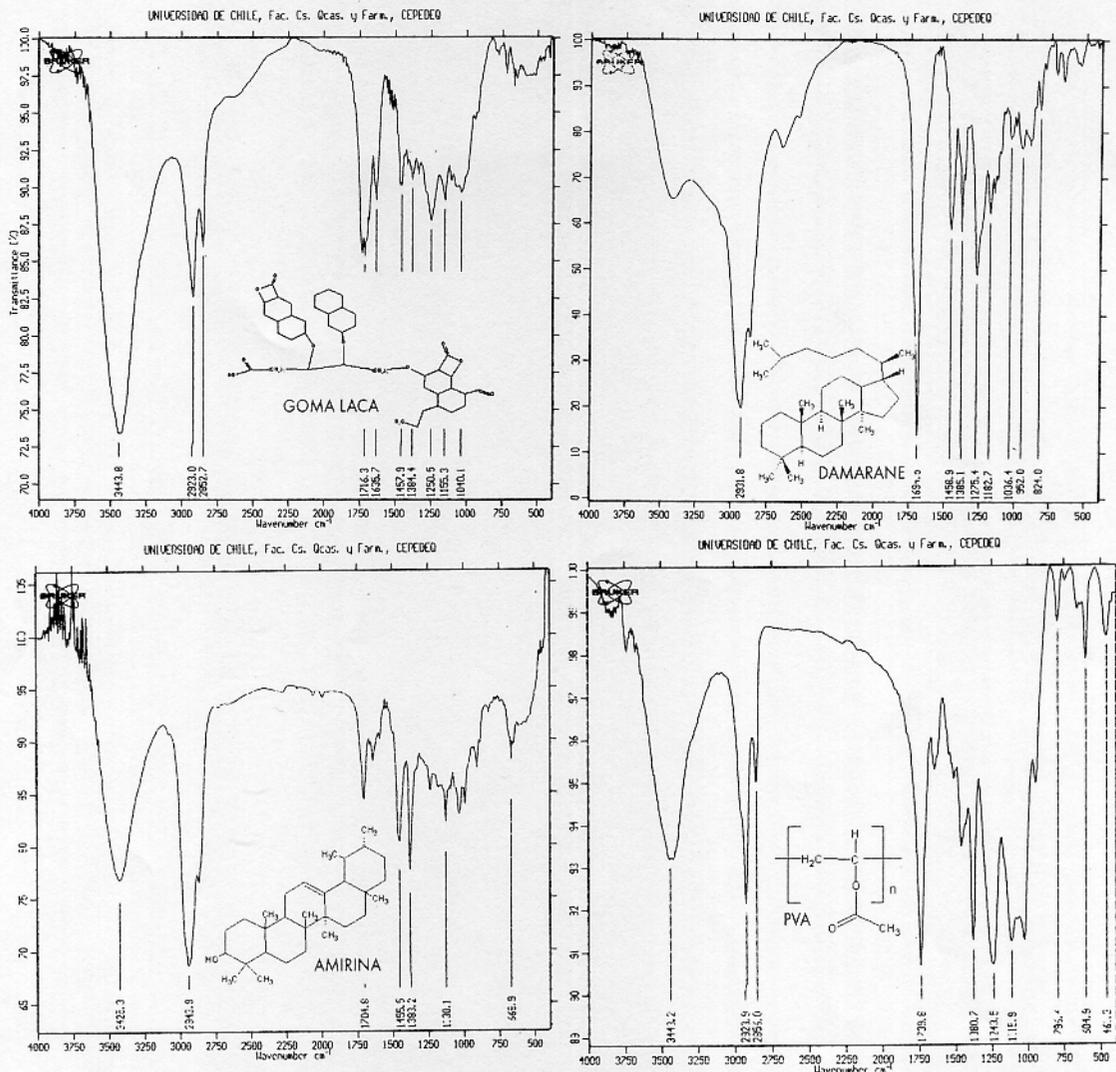


Figura 3: Espectros infrarrojos y estructuras de cuatro muestras patrones: a) Goma laca¹⁹, b) PVA, c) Elemi²⁰ y d) Damar²¹.

polímero, o bien a la presencia de residuos de agua, pues ha sido preparado como “cola”. En consecuencia con estos resultados, para establecer coincidencias entre los patrones y las muestras reales será necesario prestar mucha atención a la zona entre los 700 y los 1.600 cm^{-1} , donde los espectros FTIR de los patrones presentan las mayores diferencias.

Las muestras reales fueron corridas en distintas mezclas de solventes versus los patrones. Para cada muestra se han tabulado sus resultados obtenidos por descarte, comparando su desplazamiento y la forma de su recorrido respecto de las muestras patrones.

En la serie de tablas siguientes se resumen los resultados de los análisis cromatográficos, donde se describen las mezclas de solventes utilizadas en cada placa corrida con su resultado final y se contrasta con el resultado según los espectros IR.

19 Izquierdo, M.E; 1993; pp. 20-26, 50-78.

20 La molécula ilustrada en el espectro de elemi corresponde a la amirina, uno de los compuestos principales de dicha resina. La estructura de su otro componente principal, el malereseno, no está descrita.

21 La molécula ilustrada en el espectro de damar corresponde al damarane, uno de los compuestos principales de dicha resina. La estructura de su otro compuesto principal, el ácido damarólico, no está descrita y sólo se conoce su fórmula molecular, $\text{C}_{54}\text{H}_{77}\text{O}_3(\text{OH})(\text{CO}_2\text{H})_2$.

Tabla 4: Muestras LPC-6-01 y LPC-6-02

Mezcla de solventes	Muestras corridas		Resultado TLC	Interpretación IR
	Posibles	Descartados		
Diclorometano	Goma laca, cera carnauba	Dammar, élemi, cera de abejas y paraloid		
Diclorometano/ Metanol 1:1	Barniz satinado, à tableaux, blanc mat	Barniz aislante, a la cera, pva	Goma laca	Goma laca
Diclorometano/ Metanol 1:1	Goma laca	Cera carnauba		
Hexano/metanol 1:1,75	Goma laca	Barniz à tableaux, blanc mat, satinado		

Figura 4

UNIVERSIDAD DE CHILE, Fac. Cs. Qcas. y Farm., CEPEDEQ

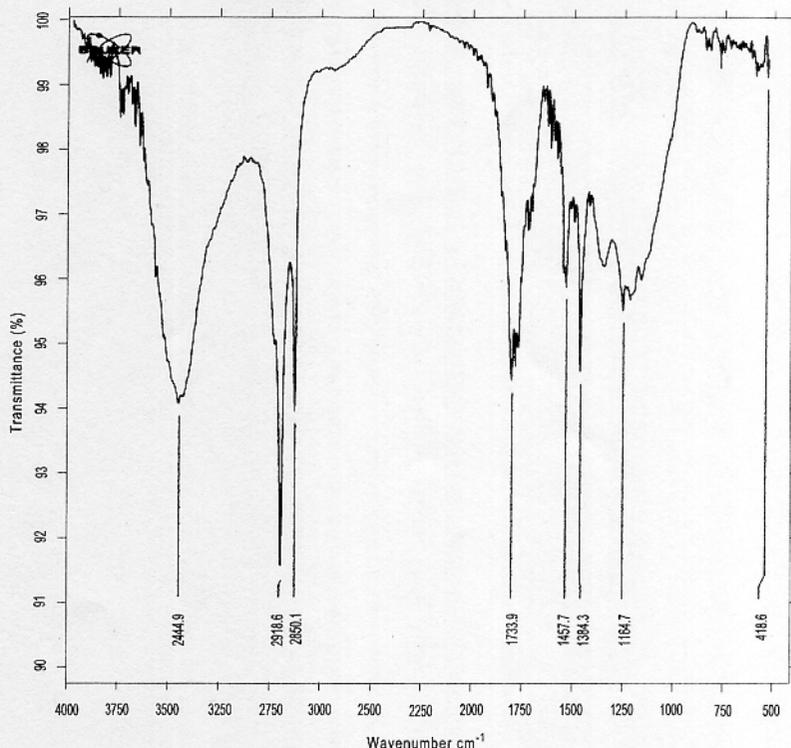


Figura 4: Espectro correspondiente a la muestra LPC-6-02, identificado como goma laca. Se observa la señal de aldehído como un hombro alrededor de los 2.700 cm⁻¹

La interpretación IR para las muestras LPC-6-01 y LPC-6-02 se explica al observar la Figura 4. En dicho espectro se observan las siguientes señales coincidentes con el espectro patrón de la goma laca:

- 3444.9 cm⁻¹: tensión O-H banda ancha
- 2918.6 cm⁻¹: tensión C-H alcanos CH₃
- 2850.1 cm⁻¹: tensión C-H alcanos CH₂

aprox. 2700 cm ⁻¹ :	tensión C-H aldehídos
1733.9 cm ⁻¹ :	tensión C=O
1457.7 cm ⁻¹ :	deformación simétrica -CH ₂
1384.3 cm ⁻¹ :	deformación C-O-C asimétrico
1260 cm ⁻¹ :	tensión C-O-C
1164.7 cm ⁻¹ :	tensión C-O simétrico

Es importante especificar que la señal de tensión C-H para aldehídos es característica de la goma laca, y es un indicio importante para identificarla.

Tabla 5: Muestras LPC-7-01, LPC-7-02 y LPC-7-03

Mezcla de solventes	Muestras corridas		Resultado TLC	Interpretación IR
	Posibles	Descartados		
Metanol/hexano 2:1	Paraloid	Goma laca, dammar, élemi, cera de abejas y carnauba		
Diclorometano/metanol 2:1	pva	Barniz satinado, a la cera, aislante, a tableaux, blanc mat	PVA	PVA
Diclorometano/1 metanol 2:1	pva	Paraloid		

La interpretación IR para las muestras LPC-7-01, LPC-7-02 y LPC-7-03 se explica al observar la Figura 5. En dicho espectro se observan las siguientes señales coincidentes con el espectro patrón de la PVA:

	3422.7 cm ⁻¹ :	tensión O-H, banda ancha
	2924.0 cm ⁻¹ :	tensión C-H alcanos CH ₃
aprox.	2850.0 cm ⁻¹ :	tensión C-H alcanos CH ₂
	1740.4 cm ⁻¹ :	tensión C=O
	1645.0 cm ⁻¹ :	tensión C=C
	1379.7 cm ⁻¹ :	deformación deflexión -CH ₃
	1241.2 cm ⁻¹ :	tensión C-O-C asimétrico
	1023.9 cm ⁻¹ :	tensión C-O simétrico
	673.0 cm ⁻¹ :	flexión fuera del plano =C-H

Aquí es necesario precisar que no se presenta la señal para aldehído, lo cual es un indicio importante para descartar la goma laca. Por otra parte, aunque las señales de alquenos en 1645 y 673 cm⁻¹ no son esperables, pueden explicarse ya que se trata de una resina vinílica y siempre contienen residuos olefinicos.

Figura 5

UNIVERSIDAD DE CHILE, Fac. Cs. Qcas. y Farm., CEPEDEQ

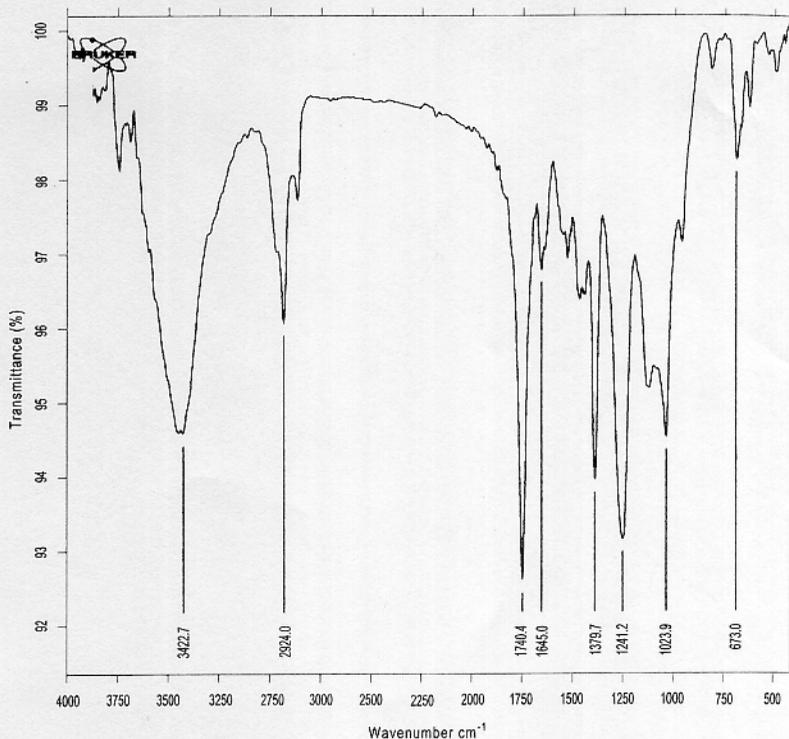


Figura 5: Espectro correspondiente a la muestra LPC-7-03, identificada como PVA.

Tabla 6: Muestras LPC-8-01

Mezcla de solventes	Muestras corridas		Resultado TLC	Interpretación IR
	Posibles	Descartados		
Acetato de etilo/ hexano 2,5:1	Dammar, élemi	Goma laca, cera de abejas y carnauba		
Metanol	Ninguno	Barniz satinado, a la cera, a tableaux, blanc mat, aislante, pva		
Acetato de etilo/hexano 2:1	Elemi	Dammar	Elemi	Elemi

La interpretación IR para la muestra LPC-8-01 se explica al observar la Figura 6. En dicho espectro se observan las siguientes señales coincidentes con el espectro patrón de élemi:

	3431.5 cm ⁻¹ :	tensión O-H, banda ancha.
	2955.1 cm ⁻¹ :	tensión C-H alcanos CH ₃
aprox.	2800 cm ⁻¹ :	tensión C-H alcanos CH ₂
	1709.0 cm ⁻¹ :	tensión C=O

1462.4 cm ⁻¹ :	deformación simétrica -CH ₂
1383.2 cm ⁻¹ :	deformación deflexión -CH ₃
1177.3 cm ⁻¹ :	tensión C-O simétrico

Pese a las semejanzas entre este espectro con el de dammar, especialmente en la zona de los 1.700 cm⁻¹, se puede descartar por la ausencia de las señales características del dammar en 2.625 cm⁻¹, y por la baja señal de O-H que es mayor en este caso. Por otra parte, el resto de las señales presentan una muy buena concordancia con las de élemi.

Figura 6

UNIVERSIDAD DE CHILE, Fac. Cs. Qcas. y Farm., CEPEDEQ

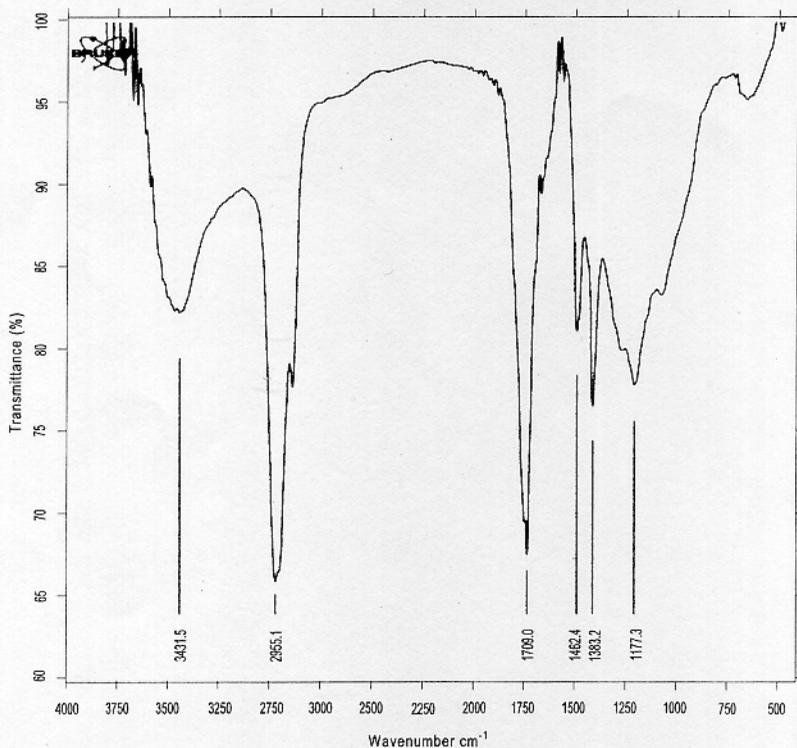


Figura 6: Espectro correspondiente a la muestra LPC-8-01, identificada como élemi.

Tabla 7: Muestras LPC-8-02 y LPC-8-03

Mezcla de solventes	Muestras corridas		Resultado TLC	Interpretación IR
	Posibles	Descartados		
Acetato de etilo/ hexano 2,5:1	Goma laca y cera carnauba	Dammar, élemi, cera de abejas		
metanol	Barniz a la cera, pva	Barniz satinado, a tableaux, blanc mat, aislante	Gomo Laca	Goma laca y/o élemi
Diclorometano/ metanol 2:1	Goma laca	Barniz a la cera, pva, cera carnauba		

La interpretación IR para las muestra LPC-8-02 y LPC-8-03 se explica al observar la Figura 7. En este caso el espectro no arrojó un resultado tan concluyente como en los anteriores. A continuación se listan las señales importantes:

	3444.9 cm^{-1} :	tensión O-H, banda ancha.
	2929.5 cm^{-1} :	tensión C-H alcanos CH_3
aprox.	2850 cm^{-1} :	tensión C-H alcanos CH_2
aprox.	2700 cm^{-1} :	tensión C-H aldehídos.
	1704.8 cm^{-1} :	tensión C=O
	1457.9 cm^{-1} :	deformación simétrica $-\text{CH}_2-$
	1384.0 cm^{-1} :	deformación deflexión $-\text{CH}_3$
	1178.3 cm^{-1} :	tensión C-O simétrico

Este espectro tiene la dificultad de mostrar características tanto del élemi como de la goma laca. La señal "hombro" en 2.700 cm^{-1} es un indicio de goma laca, pero las señales de la zona entre los 1.100 y los 1.500 cm^{-1} corresponden más al espectro de élemi. En el caso de estas muestras hay que considerar que corresponden a una segunda capa de barniz, habiéndose encontrado en la primera élemi. Por lo tanto, sería razonable pensar que nos encontramos frente a un barniz más impuro que lo normal, y que aunque la cromatografía sólo pudo identificar a uno de los dos, el espectro IR muestra indicios de esta mezcla.

Figura 7

UNIVERSIDAD DE CHILE, Fac. Cs. Qcas. y Farm., CEPPEDEQ

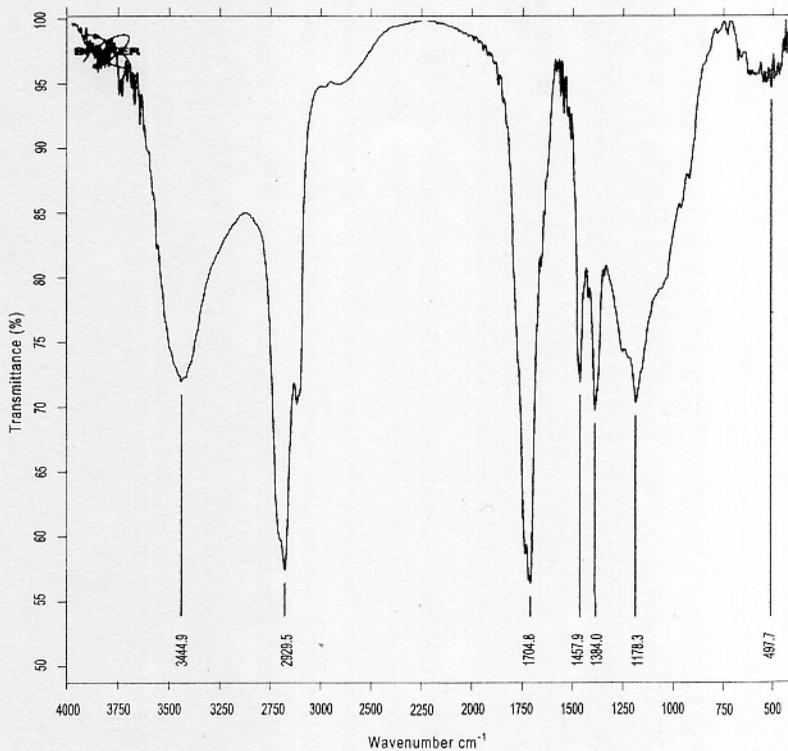


Figura 7: Espectro correspondiente a la muestra LPC-8-03, no se puede discriminar entre goma laca y élemi.

Tabla 8: Muestra LPC-9-01

Clase de solventes	Muestras corridas		Resultado TLC	Interpretación IR
	Posibles	Descartados		
Etanol de etilo/ etanol 2:1	Goma laca, cera de abejas y carnauba	Dammar, élemi		
Etanol	Barniz a la cera, pva	Barniz satinado, tableaux, blanc mat, aislante	PVA	
Etanol	Goma laca	Cera de abejas y carnauba	Goma laca	Goma laca
Clorometano/ etanol 2:1	pva	Barniz a la cera		

La interpretación IR para la muestra LPC-9-01 se explica al observar la figura 8. En dicho espectro se observan las siguientes señales coincidentes con el espectro patrón de la goma laca:

	3444.9 cm ⁻¹ :	tensión O-H, banda ancha
	2923.9 cm ⁻¹ :	tensión C-H alcanos CH
	2851.7 cm ⁻¹ :	tensión C-H alcanos CH ₂
aprox.	2700 cm ⁻¹ :	tensión C-H aldehídos
	1733.1 cm ⁻¹ :	tensión C=O
	1540.8 cm ⁻¹ :	señal no identificada
	1458.2 cm ⁻¹ :	deformación simétrica -CH ₂
	1384.6 cm ⁻¹ :	deformación C-O-C asimétrico
aprox.	1260 cm ⁻¹ :	tensión C-O-C
	1173.6 cm ⁻¹ :	tensión C-O simétrico

Las señales son muy coincidentes con el espectro de la goma laca y sólo queda una señal en 1.540 cm⁻¹ sin identificar. La cromatografía no pudo discernir entre PVA y goma laca, pero eso no es suficiente para inferir que exista una mezcla de ambos barnices, ni para decir que la señal no identificada corresponde a una señal de PVA.

Figura 8

UNIVERSIDAD DE CHILE, Fac. Cs. Qcas. y Farm., CEPEDQ

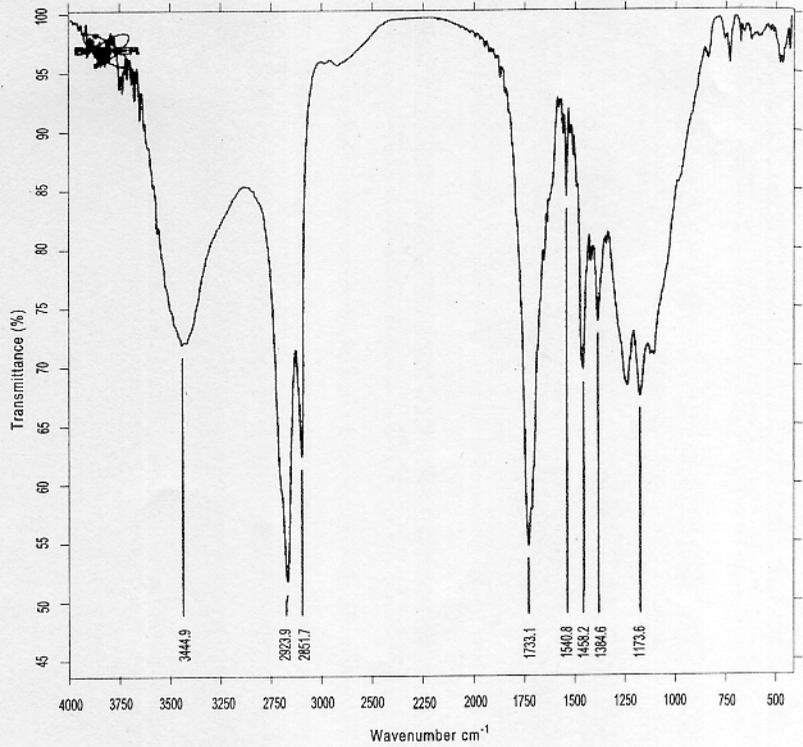


Figura 8: Espectro correspondiente a la muestra LPC-9-01.

Tabla 9: Muestra LPC-10-01

Mezcla de solventes	Muestras corridas		Resultado TLC	Interpretación IR
	Posibles	Descartados		
Acetato de etilo/ hexano 1:1	Goma laca, elemi	Cera de abejas y carnauba, dammar		
Metanol	Barniz a la cera, pva	Barniz satinado, tableaux, blanc mat, aislante	PVA	Goma laca
Acetato de etilo/ hexano 9:1	pva	Barniz a la cera, goma laca, élemi		

La interpretación IR para la muestra LPC-10-01 se explica al observar la Figura 9. En dicho espectro se observan las siguientes señales coincidentes con el espectro patrón de la goma laca:

3444.5 cm ⁻¹ :	tensión O-H, banda ancha
2954.5 cm ⁻¹ :	tensión C-H alcanos CH ₃
aprox. 2850 cm ⁻¹ :	tensión C-H alcanos CH ₂

aprox. 2700 cm^{-1} :	tensión C-H aldehídos
1706.0 cm^{-1} :	tensión C=O
1457.4 cm^{-1} :	deformación simétrica $-\text{CH}_2$
1384.6 cm^{-1} :	deformación C-O-C asimétrica
aprox. 1260 cm^{-1} :	tensión C-O-C
1179.0 cm^{-1} :	tensión C-O simétrico

En el presente caso no existió coincidencia entre la cromatografía y la espectroscopia infrarroja. Como dato adicional se puede decir que la aplicación del test de solventes sobre la obra no arrojó resultados positivos, y el barniz tan sólo se reblandeció con acetona y debió ser eliminado mecánicamente con bisturí. Por lo tanto, una posibilidad muy cierta es que el barniz no corresponda ni a PVA ni a goma laca, y la contradicción entre ambas técnicas descarta a cualquiera de los dos. Esto lleva a pensar que se trata de un barniz no contemplado en los patrones estudiados.

Figura 9

UNIVERSIDAD DE CHILE, Fac. Cs. Qcas. y Farm., CEPEDEQ

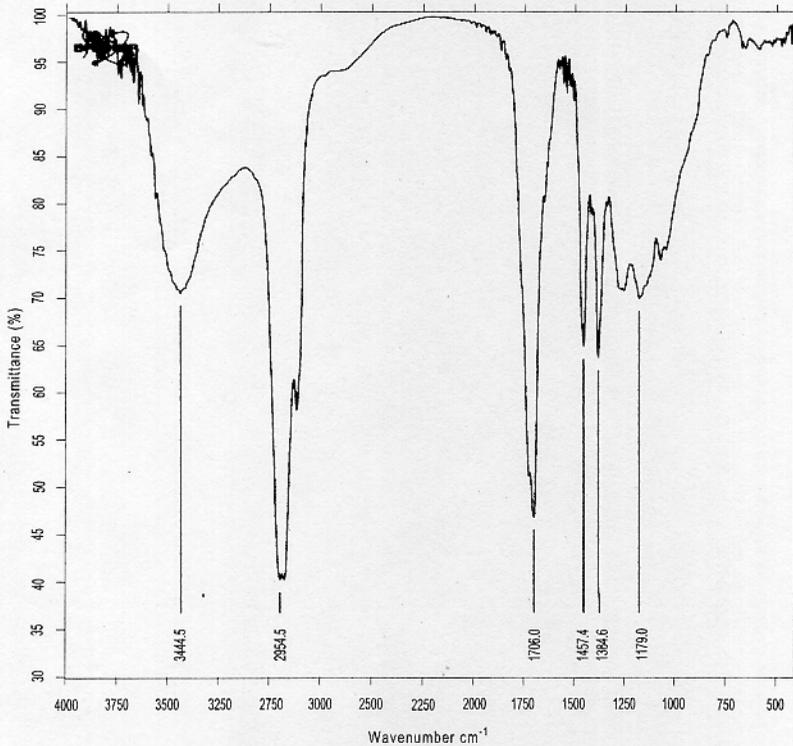


Figura 9: Espectro correspondiente a la muestra LPC-10-01.

Tabla 10: Muestra LPC-12-01

Mezcla de solventes	Muestras corridas		Resultado TLC	Interpretación IR
	Posibles	Descartados		
Acetato de etilo	Goma laca, élemi	Dammar, cera de abejas y carnauba		
Metanol/hexano 2:1	pva	Paraloid, barniz satinado, a tableaux, blanc mat, aislante	Goma laca	Goma laca
Metanol Diclorometano/ metanol 2:1	Goma laca Goma laca	Elemi pva		

Figura 10

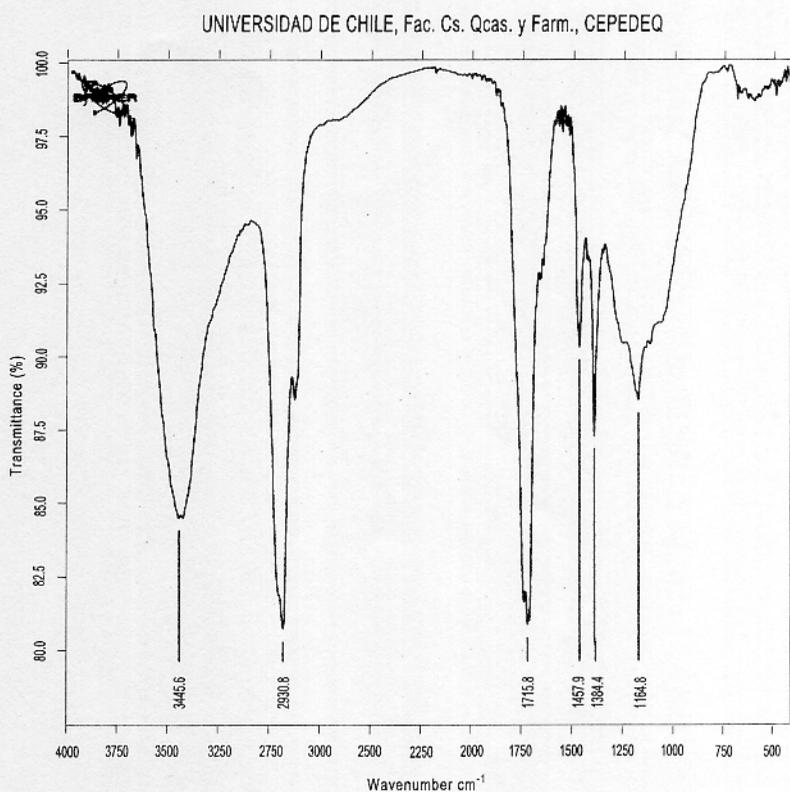


Figura 10: Espectro correspondiente a la muestra LPC-12-01.

La interpretación IR para la muestra LPC-12-01 se explica al observar la Figura 10. En dicho espectro se observan las siguientes señales coincidentes con el espectro patrón de goma laca:

- | | |
|--------------------------------|-------------------------------------|
| 3445.6 cm ⁻¹ : | tensión O-H, banda ancha |
| 2930.8 cm ⁻¹ : | tensión C-H alcanos CH ₃ |
| aprox. 2850 cm ⁻¹ : | tensión C-H alcanos CH ₂ |
| aprox. 2700 cm ⁻¹ : | tensión C-H aldehídos |

1715.8 cm ⁻¹ :	tensión C=O
1457.9 cm ⁻¹ :	deformación simétrica-CH ₂
1384.4 cm ⁻¹ :	deformación C-O-C asimétrica
1164.8 cm ⁻¹ :	tensión C-O simétrica

Para esta muestra ambas técnicas coincidieron y la identificación no presentó mayores dificultades.

CONCLUSIONES

La comparación de los resultados del análisis de barnices de pinturas de caballete con barnices patrones empleando cromatografía en capa fina y espectroscopia infrarroja, muestra una muy buena concordancia entre ambas técnicas. De las 11 muestras reales analizadas 7 fueron verificadas, 3 presentaron cierto grado de incertidumbre y 1 fue contradictoria.

La técnica de cromatografía en placa fina constituye una herramienta de diagnóstico muy apropiada para el estudio de este tipo de matrices, siempre y cuando se encuentre una muy cercana coincidencia entre el perfil de elusión de la muestra y de alguno de los barnices patrones. La verificación de los resultados cromatográficos por medio de técnicas instrumentales más sofisticadas como la espectroscopia infrarroja podría en principio ser necesaria sólo en aquellos casos en que los resultados cromatográficos sean dudosos.

Del estudio realizado sobre muestras reales, en que 3 de ellas no fueron identificadas con certeza por ninguna de las técnicas analíticas utilizadas, se concluye que es siempre importante tener en consideración que los barnices aplicados a una obra pictórica pueden corresponder a mezclas complejas de varias resinas y/o que sobre la misma obra se aplicaron varias capas de barnices diferentes. En estos casos la interpretación de los resultados analíticos puede conducir a la identificación de más de una resina. Por otra parte, debido a que la toma de las muestras se realiza de la misma forma en que un barniz es eliminado, resulta probable que en el caso de existir dos estratos de barniz, la tórula retire parte de ambos.

Para el caso de la muestra que no arrojó concordancia en ambos análisis, se debe considerar que sólo se analizaron algunos componentes probables de barnices y no se dispone de un conjunto completo de estándares. Para tener una idea más precisa de la composición de este barniz, existe la posibilidad de realizar análisis más finos en cuanto a determinación de estructuras. Por tratarse de muestras orgánicas con componentes de peso molecular relativamente alto, se podrían utilizar *Resonancia Magnética Nuclear* (H¹-RMN y C¹³-RMN) o *Cromatografía Gaseosa Acoplada a Espectrometría de Masa* (GC-MS).

Si bien, al analizar un barniz mediante cromatografía de placa fina se obtiene una evaluación cualitativa de la naturaleza del barniz, la precisión de este protocolo como método de identificación se puede mejorar aumentando progresivamente la cantidad de patrones. Necesariamente, una vez que se establece el perfil de elusión de una resina en diversos solventes puros y mezclas de solventes, sería conveniente disponer de su espectro FTIR. El trabajo de identificación de un barniz se facilitará enormemente en la medida que disponga de una base de datos digitalizada de ensayos cromatográficos y espectros FTIR, desarrollada a partir de los experimentos realizados en el CNCR con patrones y muestras obtenidas de obras pictóricas. Esto constituye una tarea pendiente, que se enfrentará mediante la búsqueda de nuevos barnices patrones.

En la etapa de identificación de un barniz utilizado en las obras pictóricas en proceso de restauración, resulta de importancia fundamental establecer una comunicación fluida entre el restaurador y el químico. La experiencia del restaurador es crítica para determinar qué y cómo realizar los análisis y para interpretar los resultados obtenidos. El químico, con la información que aporta el restaurador, puede acotar el número de variables a considerar para un determinado análisis y tener una idea del tipo de resina que debe identificar. La "historia" de la obra es un aspecto muy importante que el químico debe tener en cuenta, por ejemplo, si el barniz está compuesto por una o más resinas, situación bastante común en los objetos procedentes de museos, o que por razones de culto han sido sometidos a un "mantenimiento", lo que implica que han sido intervenidos y por lo tanto no se encuentran con sus barnices originales.

Aunque en algunos casos no es posible identificar con certeza la composición de una capa de protección, sin lugar a dudas su análisis entrega información importantísima acerca de la materialidad de una pintura de caballete y cualquier antecedente que contribuya al mejor conocimiento y documentación de los materiales constitutivos enriquece la información en todos los ámbitos que abarca una obra de arte.

Es importante destacar que las técnicas aplicadas en este estudio no son suficientes para definir con qué solvente se puede eliminar el barniz de una pintura, pero sí pueden aportar información para dicho propósito. A futuro se proyectan nuevos estudios que ayuden a construir una base científico-metodológica que permita tener una mayor certeza y seguridad en la eliminación de barnices, con el fin de salvaguardar la materialidad de la capa pictórica original.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a todas las restauradoras del Laboratorio de Pintura del CNCR, por su aporte y entusiasmo con este trabajo.

Se agradece también a Marcela Roubillard por el apoyo en el manejo de imágenes.

Por último, pero no menos importante, se agradece a Cristian Alcota, por su generosa discusión sobre este trabajo.

BIBLIOGRAFIA

- CAIN, E. Y KALASINSKY, V. Characterization of Eighteenth- and Nineteenth-Century Paper using Fourier Transform Infrared Spectroscopy and Thin-Layer Chromatography. *Application of Science in Examination of works of art*. 1983, pp. 55-58.
- CAROCA RODRIGUEZ, A. Barnices sintéticos: estudio comparativo de barnices sintéticos utilizados en la restauración de cerámicas. *Conserva*; n. 6, 2002, pp. 29-46.
- IZQUIERDO, M.E. *Un estudio del barniz como capa de protección en la pintura de caballete*. Estudio para optar al título de licenciado en Arte con mención en conservación y restauración. Santiago de Chile: Pontificia Universidad Católica de Chile, Facultad de Arquitectura y Bellas Artes, Escuela de Arte, Línea de restauración, 1993. 131 p.
- MATTEINI, M. Y MOLES, A. *La química de la restauración*. Sevilla, España; Editorial Nerea, S.A., Instituto Andaluz del Patrimonio 2001, p. 507.
- NICOLAUS, K. *Manual de restauración de cuadros*. Eslovenia: Editorial Kōnemann Verlagsgesellschaft mbH, 1999. pp. 310-371.
- PASTO, D.J. Y JOHNSON, C.R.; *Determinación de estructuras orgánicas*. Editorial Reverté S.A., 1981, pp. 24-37.
- SKOOG D. A. Y LEARY J. J. *Análisis Instrumental*: Madrid, España: Mc Graw Hill, 1994. pp. 771-775.