



Universidad Nacional Autónoma de México
Facultad de Química

“Estudio del blanco de plomo y su degradación por formación de jabones metálicos en las capas pictóricas de la pintura al óleo de caballete mediante técnicas fisicoquímicas de análisis”

TRABAJO MONOGRÁFICO DE ACTUALIZACIÓN

Que para obtener el título de:
LICENCIADO EN QUÍMICA

Presenta:

María Fernanda Delgado Cornelio

TUTOR PRINCIPAL: Dra. Elsa Minerva Arroyo Lemus



Ciudad Universitaria, CDMX, 2022



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO

Presidente: López Serrano, Lilia del Carmen

Vocal: Domínguez Romero, Allan Noé

Secretario: Arroyo Lemus, Elsa Minerva

Suplente 1: Díaz Arista, Patricia

Suplente 2: Baché Ortega, Émely

SITIO DONDE SE REALIZÓ LA INVESTIGACIÓN:

Instituto de Investigaciones Estéticas, UNAM. Circuito Exterior S/N, Ciudad Universitaria, Coyoacán, 04510, Ciudad de México, CDMX

Asesor del tema:

Elsa Minerva Arroyo Lemus



Supervisor técnico:

Edgar Casanova González

Sustentante:

María Fernanda Delgado Cornelio



AGRADECIMIENTOS

Como la mayoría de las personas empecé este trabajo sin saber todo lo que iba a involucrar y cuan difícil, estresante, y extenuante sería, y es por ello por lo que para mi esta sección es tan importante como el resto del trabajo. Este documento no sería posible sin tantas personas con las que he coincidido en esta vida y que me han enseñado tanto. Agradezco a todo lo que está más allá de mí por permitirme conquistar esta etapa de mi vida y concluir esta meta. Y tengo tanto que agradecer a tantas personas cuyo apoyo incondicional ha sido determinante.

Primero quisiera agradecer a la UNAM y a la Facultad de Química por darme la educación de calidad que ahora poseo, por ser una institución que me brindó la oportunidad de crecer profesionalmente y convertirme en una persona más preparada y con más conocimientos. Y personalmente por permitirme crecer como ser humano, por brindarme una casa y un lugar al que verdaderamente pertenezco. Nunca olvidaré de donde vengo y quién me formó. Agradezco a todas las oportunidades y apoyos que recibí en especial al Proyecto DGAPA PAPIIT UNAM IA401019 “Sebastián López de Arteaga y la construcción de un lenguaje pictórico en contexto” (2018-2020) bajo la responsabilidad de la Dra. Elsa Arroyo Lemus, investigadora del Instituto de Investigaciones Estéticas de la UNAM porque me permitieron adentrarme en el campo que verdaderamente me interesa y formar parte de proyectos que contribuyen con la sociedad y la preservación del patrimonio cultural mexicano.

Quisiera también agradecer a todos los maestros que han marcado mi camino profesional y que me han ayudado a llegar hasta aquí. Al profesor Tomás Rojas quien impulsó mi intelecto en las ciencias y cuyas palabras sobre la vida todavía vienen a mi mente. A mis Noemí quien me inculcó la rebeldía y el pensamiento crítico que hoy tanto me gusta en mí. A César Ibarra porque

me formaste el carácter e impulsaste mi ambición, por el “a que no puedes, cómo que no” y porque me enseñaste lo que es el trabajo duro. A Mary Jane Zamudio, quien escuchó a una persona rota y logró convertirse en la maestra por la que sonreía, sus clases siempre lograron darme más que solo inglés. A Paty Fuentes que me dijo que la UNAM estaba ahí y quien fomentó en todos sus alumnos el amor por la ciencia. A Alejandro Soriano cuyas clases siempre fueron mis favoritas y cuyas palabras me impulsarán a seguir en el campo de la conservación de arte, para él “no me rendí solamente tomé el camino que era adecuado para mí”. A Federico del Río quien siempre se tomó el tiempo para ayudarme. A Ana Adela Sánchez que verdaderamente se interesa porque sus alumnos aprendan. A Xochiquetzal Gamma cuyos “en cosas que no tienen que ver con la clase” solo hicieron mejores personas. A todos los maestros de la universidad que lograron transmitirme su pasión y que pusieron más de lo que se les exigía: Arturo García con su “atención”, Nora Rojas, Fernando León la mejor clase de orgánica, Emely Baché, Luz Nava, Noé Zúñiga, Juventino García, Vicente Esquivel, Carlos Cosío con “Regla 7”, y a quienes estoy olvidando. A los maestros cuyo apoyo incondicional ha sido invaluable y que agradezco su ahora amistad. A Aldo Arellano porque siempre te deseo bien y te tengo en mi pensamiento, a Karina Herrera cuyo apoyo incondicional siempre agradeceré y sin la cual la siguiente etapa de mi vida no sería posible y a Paty Díaz porque eres una gran profesional y una persona mucho mejor. Finalmente, a la Doctora Elsa Arroyo por su compromiso conmigo, por su paciencia y sus enseñanzas, siempre estaré agradecida con usted por asesorar este trabajo, por dirigirme en la dirección correcta y por abrirme los ojos en todo lo que ignoraba, pero era lo que quería. Espero algún día poder regresar un poco de lo mucho que usted me dio.

A mis amigos por estar ahí, por ser un apoyo incondicional y compartir conmigo un poco de esta vida. Porque juntos pasamos obstáculos, aprendimos y nos superamos pero más importante por toda la felicidad que compartimos. A Arantza Moratilla porque fuiste lo más importante cuando crecía y compartiste conmigo la pasión más grande. Porque juntas nos hicimos más fuertes e hicimos lo que pocas. A Alonso Garnier porque me conociste enojada y te quedaste y aún estas aquí hoy a pesar del tiempo y la distancia. A Ivan Gutierrez porque eres el alma más bonita que conozco y un refugio. A Caro Ordiales porque eres una amiga increíble y un salvavidas. A Jorge Toribio porque viste lo peor de mi y aún estas a mi lado. A Jonathan Cuin porque te quiero mucho. A Tamara Ibarra, a tu lado podría construir lo que quieras. A Emmaús

Villa y a Faty Trejo porque he sentido todo su apoyo y cariño y porque ambos han sido una ayuda inigualable. A Marianela López porque eres un ser admirable. A Edwin May, Alfonso Armenta y Álvaro Ramos porque me hacen sentir que les importo. A Diana Guerrero porque eres increíble y quisiera poder ser un poco como tú. A Miguel Zamorano cuyo consejo me gusta escuchar. Y a todos los que conocí y me dieron un lugar en sus vidas: Jaime Ochoa, Lourdes Potrero, Estelly de los Santos, Daniela Bonilla, Ariadne Polo, Brandon Bárcena, Natalia Navarro, Eliseo López, Sara Vázquez, Emilia López, Rodrigo Zzenti y Pamela Amaro, Aranza Lopez, Efrén Rosaldo, Getse Cabrera, Emilia López, Ale Muro, Víctor Figueroa, Camila De la Piedra, Arturo García, Abril Herrera, Helena Téllez, Luis Massieu, Bat López, Dany Juárez, Tania Olivera, Misael Mejía, Salvador Pérez, Cristina Díaz, Esmeralda Tinajero, Sofía Olvera, Roberto Alcántara, Cecilia Pacheco y todos los que estoy olvidando en este momento.

A mi familia porque siempre han estado ahí, porque me han visto crecer y cambiar y me han acompañado en cada etapa del camino. A Vero Castañeda porque eres como una mamá para mí y te admiro mucho, a mis primos Ariel, Priscila y Jonathan porque son mi familia y los quiero con todo mi corazón. A mis tíos Alex y Claudia López porque son un ejemplo a seguir. A Selene López porque no sabe cuando la veo y me importa. A mi familia en Tampico. A Maru Hernández quien me ha ayudado a crecer y la quiero tanto. A mi tío Miguel Cornelio porque sus palabras siempre las escucho. A mi abuela Catalina Díaz porque eres la mujer fuerte que ha seguido adelante y soy igual a ti. A mi abuelo Miguel Ángel Cornelio y mi tía Rosa Díaz que no están para ver este logro pero que me acompañan y me hicieron quien soy. A Enna Negrón que quiero como abuela, te agradezco tus enseñanzas, cariño y apoyo cuando no lo sentí de nadie más. A Ana Rodríguez cuyo amor sentí durante mucho tiempo. A Ana Karen López porque eres mi hermana y porque siento tu apoyo más que el de nadie en este mundo, porque sé que tengo un lugar contigo y porque deseo que te quedes en mi vida todo lo que dure. A mi hermano Francisco Delgado porque hemos compartido todo y porque me diste el mejor incentivo para acabar esta tesis: te titulaste primero.

Finalmente sobre todos tengo que agradecer a mis padres que sea como sea me trajeron hasta aquí. A mi papá Francisco Delgado quien nos dio todo lo que pudo y que hizo que tuviéramos una buena vida. A mi mamá Enriqueta Cornelio, quien sé que me ama con todo su corazón, te

agradezco que estes conmigo y me escuches, agradezco que me dejaras ser yo y a la vez que me hicieras un poco como tu. Y a mi abuelo Francisco Delgado, porque más que un abuelo eres mi papá, siempre has estado en la punta de la trinchera. Sé que pase lo que pase estas a mi lado y solo necesito llamarte, siempre te llevaré conmigo porque cada paso que doy está inspirado y guiado por ti.

A todos ustedes les agradezco porque me gusta engañarme pensando que sin ustedes esta tesis hubiera sido escrita mucho más rápido pero sé que tendría detrás mucho menos pasión, experiencias, risas, éxitos, recuerdos, felicidad y más. Les agradezco por acompañarme hasta este punto y espero poder compartir con ustedes todo lo que queda.

NOTAS DEL AUTOR

La importancia del patrimonio cultural radica en que contiene la esencia de la humanidad. Una sola obra de arte alberga en sí misma más que una imagen ya que de manera indirecta también habla del contexto en el que se realizó la obra, por ejemplo, la tecnología y tradiciones que imperaban al momento. Además, siempre cargará la perspectiva de la sociedad y del artista. Aunque por esto mismo el arte es tan especial y sería ideal que quedara paralizado en su estado de máximo esplendor, el deseo por sí solo no lo exime del efecto de la segunda ley de la termodinámica. Esta ley también es conocida por ser la que aborda la entropía que es una variable de estado que indica la probabilidad de que un determinado microestado ocurra en un sistema. El postulado de Clausius y su *Principio de máxima entropía del universo* se lee de la siguiente forma: “En todo proceso espontáneo que ocurra dentro del universo termodinámico su propia entropía irá en continuo aumento en la dirección de dicho proceso.” En palabras más coloquiales, la entropía se asocia con el desorden inherente de un sistema y según el postulado todo tiende a aumentar el desorden. El envejecimiento es un proceso hacia la destrucción, el desgaste y el deterioro; el desorden molecular. Así una de las batallas más grandes, sino es que la más grande, que debe librar el arte es con la entropía y el inminente desorden que causará el tiempo; quien inevitablemente va a dejar su huella como con cualquier otra clase de materia. Toda clase de arte, desde esculturas, objetos, papel y más está sujeta a deteriorarse, sin embargo, en comparación el deterioro de muchos objetos es relativamente pequeño al que afecta a la pintura. Como lo escribe Taylor en su libro *The Ageing of Art*¹, las esculturas de madera de Nueva Caledonia pueden fragmentarse, pudrirse e incluso ser atacadas por microorganismos. En comparación, los soportes de afamadas obras pictóricas europeas sobre madera no sólo deben afrontar estas degradaciones, sino que a ello se les suman las alteraciones propias del

resto de materiales propios del sistema, lo cual se advierte en su potencial para deformarse, ampollarse, agrietarse, escamarse, oscurecerse, blanquearse, desaparecer bajo la oxidación del barniz, volverse traslúcida y más. Y por si todo esto fuera poco, en ciertas ocasiones ocurre que la intervención humana sobre la obra resulta ser el origen de los daños a largo plazo porque cualquier intervención o material ajeno que se añade al sistema puede desencadenar nuevas formas de degradación. Así mismo, factores inertes a la naturaleza de las obras pictóricas, cuyo objeto es ser expuestas, fomentarán la paulatina degradación. Así la humedad, la radiación, la contaminación ambiental entre otros serán responsables del envejecimiento y el cambio de los componentes de las obras.

Es verdad que muchas veces los cambios son realmente lentos por lo que muy probablemente una sola persona no alcance a notar las diferencias que se hayan producido durante su tiempo de vida. Por el contrario, si se pudiera comparar lado a lado una obra original con su actual versión podríamos encontrar todos esos pequeños detalles que el tiempo ha logrado robar, transformar, esconder y alterar. A pesar de que el cambio constituye una ley inevitable de la realidad, no quiere decir que no exista un campo del conocimiento y profesionales como historiadores, conservadores, restauradores y científicos cuyo propósito es comprender y buscar disminuir la rapidez o en el mejor de los casos detener el deterioro de las obras de arte. En este sentido para estas personas es de vital importancia tener en cuenta que la imagen que hoy observamos puede ser completamente distinta de aquella que el autor firmó considerándola terminada. Para los historiadores, la lectura de una obra alterada por el deterioro puede provocar interpretaciones erróneas, por ejemplo, una obra oscurecida puede ser interpretada como un claro oscuro anticipado a su época, como ya lo ha expuesto Taylor en su libro sobre el envejecimiento de las obras de arte. En cambio, los restauradores deben saber que lo que ven puede haber cambiado a lo largo de la historia de uso del objeto. De acuerdo con la normativa internacional para la conservación y restauración de los monumentos y obras patrimoniales, toda intervención directa debe estar precedida de la documentación integral del estado actual del objeto y descansar en estudios científicos que en muchas ocasiones revelan pinturas subyacentes, repintes o algo tan importante la técnica, los materiales constitutivos y las alteraciones de la propia obra. Finalmente, los científicos, que en ocasiones pueden llegar a ser un tanto ajenos a la historia de su objeto de estudio, son quienes pueden intentar interpretar las

rutas de deterioro con base en los productos y proporcionar evidencia objetiva. Bajo la opinión de que el patrimonio cultural tiene un papel importante en nuestra identidad, me interesé por este campo de conocimiento que busca preservar y desentrañar tanto como sea posible los secretos que esconden los objetos de nuestro pasado.

Así, cuando comencé el planteamiento de mi proyecto de titulación, busqué desarrollar un protocolo experimental para determinar la presencia de plomo degradado a jabones en la pintura mexicana de esta época. Seleccioné un caso de estudio que parecía ser un buen candidato para comenzar a rastrear la degradación de la pintura novohispana: *La Anunciación* de Juan Rodríguez Juárez (1675-1728) perteneciente a la colección del Museo Nacional del Virreinato. Desafortunadamente, en 2020 con la declaración de la pandemia debido a COVID-19 y el consecuente cierre de todas las actividades no esenciales, la UNAM dejó de permitir el acceso a laboratorios y suspendió la investigación científica. Como estudiante de últimos semestres de licenciatura en química tenía la esperanza de una pronta reincorporación a actividades lo que me permitiría poder realizar un trabajo experimental de titulación. Un año después en 2021, y sin haber conseguido un permiso por parte del museo para la realización de un estudio sobre la obra de Juan Rodríguez Juárez, tuve la necesidad de buscar una alternativa de titulación. Con el avance realizado para la elaboración del protocolo experimental decidí optar por un Trabajo Monográfico de Actualización que integra la revisión crítica de literatura especializada. En este proyecto, se da a conocer, de manera integral, el problema de la formación de jabones y los estudios y avances realizados hasta el momento por diversos grupos de investigación.

ÍNDICE DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	12
a. Planteamiento del problema.....	12
b. Hipótesis	14
c. Objetivos generales	15
d. Objetivos particulares	15
INFORMACIÓN GENERAL DEL TEMA	16
1. BLANCO DE PLOMO.....	16
1.1. Definición del pigmento	16
1.2. Estructura cristalina y composición química.....	16
1.3. Propiedades generales del pigmento.....	18
1.4. Propiedades químicas.....	19
1.4.1. Estabilidad.....	19
1.4.2. Alteraciones químicas.....	21
1.4.2.1. Transparencia	21
1.4.2.2. Oscurecimiento	22
1.4.2.3. Saponificación.....	24
1.4.3. Reacciones características	26
1.4.4. Toxicidad.....	26
1.5. Historia.....	27
1.5.1. Nombres antiguos y registros históricos.....	27
1.5.2. Manufactura	28

2. DEGRADACIÓN DE PINTURA AL ÓLEO POR FORMACIÓN DE JABONES METÁLICOS	36
2.1. Definición	36
2.2. Uso de carboxilatos metálicos	38
2.3. Estructura.....	38
2.4. Daños estructurales y visuales en las obras.....	40
2.5. Composición, formación y migración de jabones metálicos en pintura al óleo.....	43
2.5.1. Pintura al óleo.....	43
2.5.2. Naturaleza química y aceite secante.....	43
2.5.3. Etapas del curado.....	45
2.5.3.1. Autooxidación y polimerización.....	46
2.5.3.2. Hidrólisis	48
2.5.3.3. Formación de carboxilatos metálicos y su cristalización.....	50
3. IDENTIFICACIÓN DEL PLOMO Y SUS ALTERACIONES MEDIANTE TÉCNICAS ANALÍTICAS	55
3.1. Identificación y caracterización	55
3.2. Microscopía	60
3.2.1. Microscopía óptica	60
3.2.2. Microscopía de barrido electrónico	65
3.3. Técnicas espectroscópicas vibracionales.....	71
3.3.1. Espectroscopía infrarroja.....	72
3.3.2. Espectroscopía Raman	79
3.4. Difracción de rayos X.....	83
3.5. Otras técnicas analíticas	89
3.5.1. Cromatografía de gases	89
3.5.2. Resonancia magnética nuclear	92
DISCUSIÓN	94
CONCLUSIONES	100
REFERENCIAS	102

INTRODUCCIÓN

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La formación de jabones metálicos, carboxilatos metálicos comúnmente de plomo (Pb) y/o zinc (Zn), daña la integridad de las capas pictóricas de una obra de caballete. Los jabones se generan como productos de la reacción de saponificación entre ácidos grasos de triglicéridos y cationes metálicos presentes entre las capas pictóricas. Los primeros provienen del medio aglutinante^a (regularmente aceite secante) y los segundos forman parte de los pigmentos; aunque alternativamente pueden proceder de aditivos o cargas^b. El estudio de los carboxilatos de plomo es muy importante debido a que gran parte de las pinturas europeas y americanas, desde la Edad Media y hasta el Siglo XX, están compuestas por mezclas donde predomina el blanco de plomo, un pigmento de coloración blanca que se usa en la base de preparación y como base para proporcionar dicho color a una zona.

Por primera vez en 1996, Pietra Noble identificó la saponificación como un problema de degradación de las pinturas al óleo tras realizar el análisis puntual de un área de color alterada en *La clase de anatomía* de Rembrandt van Rijn (1606 -1669). En sus análisis, confirmó la formación de jabones metálicos de plomo.² Estudios posteriores han develado que este tipo de

^a El aglutinante se refiere a un medio compuesto de una fase continua en que produce la cohesión entre las partículas libremente reunidas que componen a la pintura y es la fracción de la mezcla que secará para formar una película dura.⁷⁴

^b Las cargas son compuestos sólidos que se agregan a las mezclas con la finalidad de modificar sus propiedades fisicomecánicas (grosor, opacidad, resistencia, etc.) o para eficientar los costos de producción. En el arte por lo general se utilizan las cargas de origen mineral en polvo, por ejemplo, carbonato de calcio, vidrio molido, algunos silicatos, alumbre, etc.

alteración química en las capas internas del color de una pintura es bastante común y ha sido encontrada en muchos cuadros de épocas y artistas muy variados, por ello, es una preocupación constante que afecta de modo general a las colecciones de arte.^{3,4} Entre las obras que se encuentran afectadas por estos jabones se enlistan, por proporcionar algunos ejemplos en orden cronológico: Retratos de El Fayum del siglo II AD, *El nacimiento de San Juan Bautista*, Francesco Granacci (1469-1543), *Village Among Trees*, Meyndert Hobbema (1638-1709), *Retrato de Andrés Peral*, Francisco de Goya (1746 -1828) , Marc Chagall (1887 -1985), *Falling leaves*, Vincent van Gogh (1853 -1890), Piet Mondrian (1862 -1944), y *Pedernal*, Georgia O'Keeffe (1887 -1986).

Las principales degradaciones físicas causadas a raíz de la saponificación son el surgimiento de protuberancias, parecidas a cráteres, que otorgan una apariencia opaca, bastante nebulosa y arenosa. Así mismo, en los casos más graves se han observado fenómenos como descamado de la superficie, la eflorescencia y la transparencia de la capa de color.⁵ Todas estas son afectaciones que dañan la integridad estructural y la apariencia de las obras de arte causando cambios que es necesario tomar en cuenta.

En el campo de la restauración y conservación de arte, los carboxilatos metálicos (referidos de aquí en adelante también como jabones) representan un problema central. La presencia de los jabones produce una afectación en el esquema de color de las pinturas ya que cambian por completo su significado y la unidad visual de la imagen. Esta problemática recae directamente en el campo de la restauración y la conservación de obras de arte; y de manera importante, para la historia del arte es un tema central debido a las lecturas incorrectas que pueda producir. Los jabones metálicos generalmente son identificados como pequeñas protuberancias blanquecinas que atraviesan las capas superiores de la pintura. En varios casos, la alteración en la superficie de las obras se ha interpretado como una textura intencional colocada por el artista que incluyó arena u otro material de partículas gruesas. Dos ejemplos conocidos son el vestido negro en *Madame X* de John Singer Sargent (1856-1925) y el aspecto blancuzco de los techos de *Vista de Delft* de Johannes Vermeer (1632- 1675).^{6,7} Así mismo, el cambio en las tonalidades y transparencias puede provocar una lectura incorrecta en una obra, como ocurrió con la obra de Vermeer donde los techos rojos contaminados por jabones de plomo que aparecen como protuberancias que estallan en la superficie de la pintura.^{8,9} Se han publicado imágenes de micro

muestras de esta obra preparadas en secciones transversales en las que se observan bajo el microscopio zonas amorfas un tanto traslúcidas que cambian la homogeneidad de la partícula del pigmento conocido como blanco de plomo. Finalmente, y no menos importante, está el hecho de que la existencia de jabones metálicos altera las decisiones relacionadas a las estrategias que se tomarán para el tratamiento, preservación y conservación de obras de arte basadas en pintura al óleo puesto que los tratamientos de limpieza que involucran el uso de soluciones acuosas generalmente potencian la formación de estas especies.

Por otro lado, se sabe que, siguiendo la tradición española, la pintura virreinal adoptó la pintura al óleo como una técnica de creación artística común. Los mismos procedimientos empleados en Europa se trasladaron a la Nueva España, la tradición fue traída desde España hasta América. Actualmente existen estudios donde se ha publicado la aparición de jabones metálicos en pintura europea renacentista y posterior, algunos de ellos forman parte de la revisión que se desarrolla en la presente investigación. Debido a la semejanza de las técnicas se cree probable la identificación de estos mismos jabones en la pintura novohispana. A pesar de que es una suposición lógica todavía no hay estudios científicos aplicados que confirmen el fenómeno de formación de jabones de plomo en obras de la pintura virreinal

Esta investigación se divide en tres partes principales: el blanco de plomo, los jabones metálicos y finalmente los métodos analíticos utilizados para la identificación del pigmento íntegro y su posterior degradación. Se espera que este texto sea una guía para cualquier interesado en la investigación concreta de jabones de plomo, que sea un compendio que le permita conocer un poco más el pigmento y su degradación a jabones de plomo y las técnicas analíticas a su disposición para la identificación de estas especies en las pinturas al óleo.

HIPÓTESIS

- A partir de la revisión de la información publicada sobre el blanco de plomo y su degradación a jabones metálicos se puede proponer una combinación de técnicas y metodologías no destructivas para la investigación de este fenómeno. Con la información se pretende no solo hacer una detección de estos compuestos sino generar

y contribuir al conocimiento que hay sobre la degradación por saponificación de la pintura al óleo de modo que el fenómeno se comprenda a cabalidad. Finalmente, el correcto diagnóstico del estado de la obra permitirá generar un plan de preservación eficiente.

OBJETIVOS GENERALES

- Generar una revisión actualizada de la literatura especializada más significativa generada en los últimos cinco años respecto al pigmento blanco de plomo y su degradación por saponificación para la formación de jabones de plomo en pintura al óleo.

OBJETIVOS PARTICULARES

- Recabar información sobre el blanco de plomo, con este fin explicar la naturaleza química y su papel como pigmento, las propiedades químicas y situar el contexto bajo el que se utilizó y fabricó.
- Recabar información sobre los jabones de plomo, explicar su naturaleza química incluyendo su estructura, los factores que favorecen su formación y las etapas de su crecimiento.
- Resaltar la importancia del estudio de los jabones de plomo como productos de degradación que dañan la integridad y la apariencia visual de una pintura al óleo.
- Explorar las técnicas analíticas con las que se detecta la presencia de jabones de plomo, hacer énfasis en las que se utilizan con más frecuencia y las que han obtenido mejores resultados.
- Con base en la revisión bibliográfica, proponer una metodología adecuada para el estudio de jabones de plomo en pintura americana.

INFORMACIÓN GENERAL DEL TEMA

BLANCO DE PLOMO

Definición del pigmento

El blanco de plomo es un material compuesto de una mezcla de carbonato de plomo e hidróxido de plomo, este pigmento, conocido en castellano como albayalde. Representa el blanco más cálido de los pigmentos blancos conocidos y puede llegar a tener una coloración ligeramente rojiza. Este carbonato se puede encontrar en la naturaleza como cerusita, pero desde la antigüedad es producido sintéticamente a partir de plomo metálico y vinagre. Históricamente, es el pigmento blanco con mayor importancia y fue el más utilizado hasta el siglo XX cuando se restringió debido a su alta toxicidad.

Estructura cristalina y composición química

En el arte, el blanco de plomo o carbonato básico de plomo son dos formas aceptadas de referirse a la mezcla de carbonatos de plomo e hidróxido de plomo. La fórmula condensada es $2\text{Pb}(\text{CO}_3)\cdot\text{Pb}(\text{OH})_2$ aunque en realidad el pigmento no tiene una composición uniforme. El blanco de plomo es una combinación en diferentes proporciones de plaquetas de hidrocerusita ($\text{PbCO}_3\cdot\text{Pb}(\text{OH})_2$) y una forma cristalina pseudo-hexagonal de cerusita (PbCO_3).¹⁰ De esta manera el blanco de plomo se trata de un pigmento constituido por partículas cristalinas de

hidrocerusita (HidCer) y partículas con características de la cerusita (Cer) (Figura 1). En la literatura se ha reportado las morfologías (tamaño y forma) características para estos compuestos cristalinos demostrando que existe una marcada variación en los productos que se obtienen del proceso tradicional de síntesis.¹⁰

La cerusita tiene una estructura ortorrómbica tipo aragonita (grupo espacial $Pm\bar{c}n$), $a=5.1820$ Å, $b = 8.4953$ Å, $c = 6.1436$ Å en cuanto a su morfología puede ser variada pero generalmente se elonga a lo largo de la dirección [100]. Por otro lado, la hidrocerusita es trigonal romboédrico (grupo espacial $R\bar{3}m$) con parámetros de red $a=b=5.2475$ Å y $c = 23.6795$ Å, y tiende a cristalizar en platos hexagonales.^{11,12}

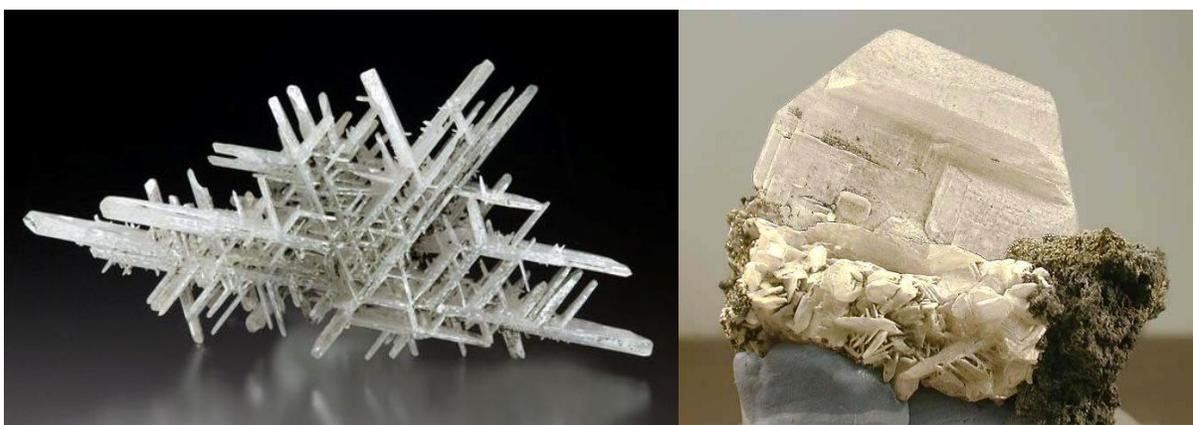


Figura 1. (der) Estructura laminar de cristales de cerusita $PbCO_3$ y (izq) plato hexagonal cristalino de hidrocerusita $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$. Ambas son partículas de color blanco a gris que bajo luz transmitida son incoloras.¹³

En la mayoría de los casos la hidrocerusita (HidCer) tiene un diámetro de $3 \mu m$ mientras que los prismas de cerusita (Cer) miden menos de $0.5 \mu m$.¹⁴ En cuanto a la proporción de la mezcla de HidCer:Cer los estudios realizados por González *et al.* (2019) sobre varias pinturas que van del Renacimiento a la segunda mitad del Siglo XIX; indican la existencia de una mezcla bimodal. La primera mezcla tiene una proporción HidCer:Cer $> 80:20\%$, mientras que la segunda proporción es recíproca, es decir: HidCer:Cer $< 20:80\%$.^{10,12} La primera corresponde al rendimiento del proceso de producción clásico, por el contrario, la última proporción, llamada inversa, se asocia a tratamientos ácidos post síntesis. González *et al.* en varios estudios ha reportado el uso de tres tratamientos al pigmento sintetizado. El primero es un lavado con agua caliente que favorece la hidrocerusita. El segundo tratamiento es un lavado con ácido acético

que ocasiona una precipitación que genera una mayor cantidad de cerusita. Finalmente está la levigación que solo separa las partículas por su tamaño seleccionando solo algunas lo que resulta en una proporción de hidrocerusita y cerusita similar a que se obtiene de la síntesis.^{10,12,15}

Así mismo, se han encontrado impurezas en el blanco de plomo como lo son el óxido carbonato hidróxido de plomo, es decir, la plumbonacita $Pb_5(CO_3)_3(OH)_2O$; y el óxido de plomo, PbO . A ellos, se atribuyen la tonalidad cálida que puede llegar a adquirir el blanco de plomo ya que ambos poseen una coloración rojiza o amarillenta.^{12,13}

Propiedades generales del pigmento

En el arte, prácticamente todas las sutilezas del color pueden ser rastreadas hasta los atributos de los pigmentos y la forma en como la luz interactúa con sus partículas dentro de una capa de pintura al presentarse los fenómenos de *absorción*, *dispersión*, *transmisión* y *la reflexión*. Los pigmentos, como el blanco de plomo, están caracterizados por su composición química, el tamaño de sus partículas, el índice de refracción y su coeficiente de dispersión; de igual modo, las películas o capas de pintura que formen impactarán en el color por su carga, grosor y su brillo.

El blanco de plomo es considerado como el blanco más cálido de todos los pigmentos blancos. Tiene un sutil color rojizo muy característico que puede apreciarse cuando se busca o se compara lado a lado con otros tipos de blanco.¹³ Es posible que estudios con colorimetría puedan dar una medida cuantitativa de la intensidad del color por medio de absorción óptica. El pigmento tiene una buena estabilidad química, baja solubilidad en agua y aglutinantes orgánicos, y una opacidad alta. Además, tiene un elevado índice de refracción debido al alto número atómico del plomo, lo cual ocasiona un poder cubriente alto, incluso en aceite, lo cual es una de las cualidades más apreciadas en el arte. Aunque este pigmento aparenta ser menos blanquecino que el blanco de titanio o zinc, resulta que cuando se observa a distancia es más luminoso que los anteriores, y al menos durante el momento de creación de la obra, el blanco de plomo genera una mayor cobertura.¹⁶ El blanco de plomo tiene una permanencia muy alta, y se mantiene inalterado al exponerse a la luz.¹⁷ Además presenta un índice de absorción de aceite bajo, se requiere solo de 9 a 13 ml de aceite por cada 100 g de blanco de plomo para hacer una pasta adecuada.¹⁷ Finalmente resulta ser mucho más barato que otras alternativas.¹⁶ En conjunto todo

lo anterior ocasiona en que se deban aplicar capas mucho más finas para lograr obtener un buen acabado.

Otra peculiaridad importante del pigmento (también se ha observado con el rojo de plomo y el acetato de plomo) es el hecho de que aumenta la velocidad de polimerización del aceite, por eso, desde los tratados del arte de la época medieval, se le considera uno de los materiales secativos más notables en la paleta del artista. Al incluir plomo en la pintura el secado será mucho más rápido, esto resulta ser una ventaja pero también una desventaja, ya que el blanco de plomo puede a la larga -o incluso a corto y mediano plazo- craquelar la pintura, sobre todo en las zonas de impasto^c.^{4,16}

Propiedades químicas

Estabilidad

El aceleramiento del secado es un efecto general del plomo en la pintura, sin embargo, el comportamiento general de los diferentes compuestos de plomo varía enormemente entre sí. Por ejemplo, el minio (Pb_3O_4) es el compuesto más reactivo e inestable entre los óxidos de plomo, en cambio, los carbonatos de plomo tienen la mayor estabilidad de acuerdo con sus propiedades termodinámicas (p.e. energía de Gibbs a 298K).¹⁸ En condiciones ácidas el minio (Pb_3O_4), como un compuesto de valencia mixta, atraviesa un proceso redox que conlleva a la formación de platternita ($\beta\text{-PbO}_2$).¹¹ Por su parte, el blanco de plomo es insoluble en agua y etanol pero, como la mayoría de las sales metálicas, se disuelve en medio ácido liberando dióxido de carbono.¹⁹ Así mismo, en los pigmentos los iones disociados de plomo (II) sufren un lixiviado^d y subsecuentemente reaccionan con iones sulfato o carbonato para formar fases más estables como anglesita (PbSO_4) y cerusita (PbCO_3). Por el contrario, el amarillo de plomo estaño (Pb_2SnO_4) es estable en un entorno alcalino; y la luz y la humedad relativa no tienen ningún efecto negativo sobre este pigmento.²⁰

^c El impasto o empaste viene de la palabra italiana “mezcla”, se refiere a la técnica que consiste en una capa gruesa y opaca de pintura. Se aplica con espesas pinceladas de pintura o con una espátula sobre el lienzo o soporte, de modo que el volumen y la forma de las pinceladas quedan visibles y generan un efecto tridimensional y una textura añadida^{74,75}

^d Lixiviar: Tratar una sustancia compleja, como un mineral, con un disolvente adecuado para separar sus partes solubles de las insolubles. Extracción de un elemento o compuesto de una aleación o mezcla sólida por disolución.⁷⁴

Los diagramas de Pourbaix de minerales de plomo comúnmente encontrados en pinturas sugieren que, en valores de pH altamente alcalinos, pigmentos como el blanco de plomo o el amarillo de plomo estaño tipo I se vuelven inestables y se transforman en minio (Pb_3O_4) o litargirio (PbO) dependiendo del potencial redox. El diagrama a su vez concuerda con la transformación que se lleva a cabo al aumentar la temperatura. De acuerdo con el diagrama de fases (Figura 2), el minio en conjunto con el litargirio y la platernita son las fases minerales más estables en ambientes altamente alcalinos. ($\text{pH}=13$)^{19,21} Así mismo se reporta que en medio acuoso se realiza la formación de dos fases dependientes del pH: la cerusita es estable en entornos ácidos ($\text{pH} < 6$), mientras que la hidrocerusita predomina en medio alcalino ($8 < \text{pH} < 10$).^{12,22} La transformación de un compuesto a otro es importante porque los pigmentos cambian su coloración de acuerdo con su estado de oxidación, por ejemplo, los compuestos de plomo van de rojo a amarillo a blanco cuando cambian de Pb(II) /óxido de Pb(IV) a estanato de Pb(II) a carbonato básico de plomo (II).²³

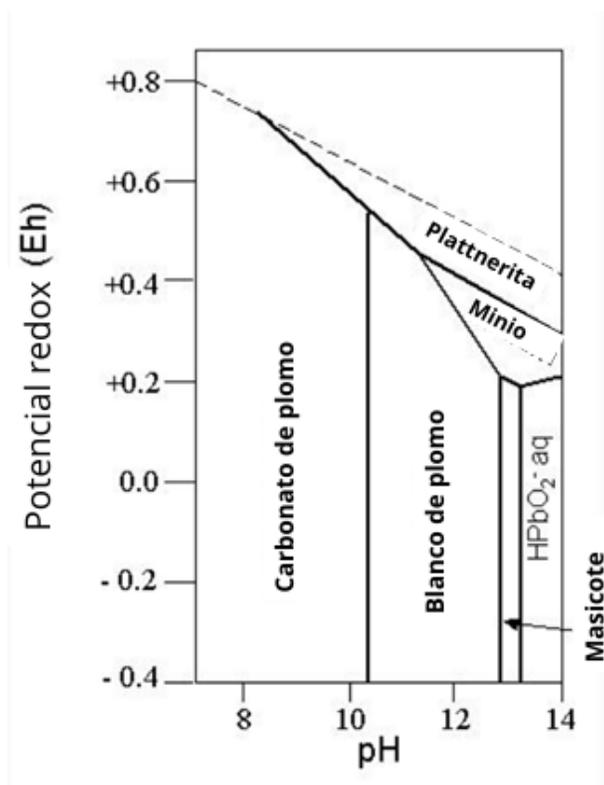


Figura 2. Diagrama parcial de potencial redox (E°) vs pH, en el gráfico se muestran los minerales de plomo comunes en pintura que imperan según los valores de potencial y pH. El diagrama se calcula con el total de especies de carbonato disueltas de 10-1.5 y un

$$\log [\text{HPbO}_2^-] = -2^{24}$$

Alteraciones químicas

Transparencia

A pesar de que ya se mencionó que el blanco de plomo es un pigmento que exhibe propiedades interesantes y apreciadas en la pintura, y resulta más estable que otros pigmentos de este metal, también es vulnerable y susceptible a degradarse. Entre las reacciones que lo alteran se encuentra la susceptibilidad a ser transparente con el paso del tiempo. Cuando es usado en películas de pintura gruesas, realmente no presenta mayor problema, en contraste, cuando se usa en películas que de por sí son delgadas, a la larga se volverán demasiado sutiles e incluso podrían perderse.

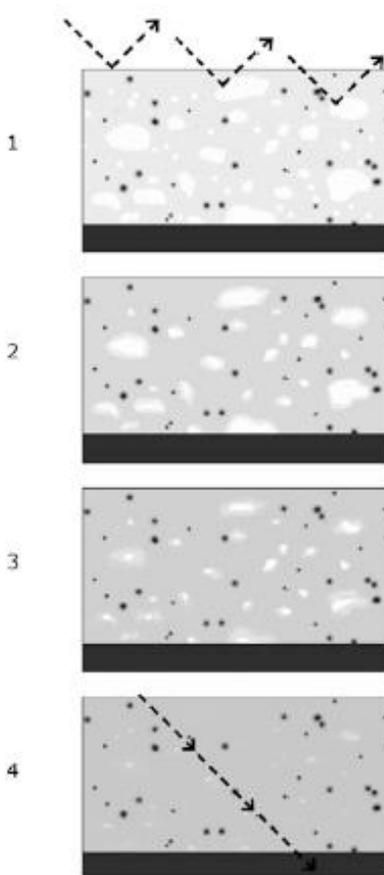


Figura 3. Diagrama de la sección transversal donde se explican las etapas por las que una capa de pintura se vuelve transparente y en consecuencia se oscurece. La saponificación de las partículas de plomo cambia el índice de refracción de las partículas y evita que la luz se difracte de la misma forma en que lo hacía originalmente.⁹

Oscurecimiento

Otra de las degradaciones del pigmento blanco de plomo, aunque es una tendencia general de los compuestos de plomo y también se ha identificado en el amarillo de plomo estaño y en minio, es el oscurecimiento al ser expuesto a azufre u oxidantes. La coloración marrón o negra se debe a la formación de plattnerita (PbO_2) y galeana (PbS). El primer compuesto se genera por la oxidación con peróxidos mientras que el segundo se produce por la reacción con compuestos sulfurosos. En realidad, la exposición a pequeñas cantidades de azufre como los contaminantes que se encuentran en el aire (e.g. SO_2 , SO_3), especialmente sulfuro de hidrógeno (H_2S) y otros sulfuros, como los encontrados en pigmentos como el bermellón, son causa del ennegrecimiento del pigmento. Así mismo, otros factores como las sustancias alcalinas, ácidos, sales, contaminantes (NO_x) y agentes oxidantes y por otro lado las condiciones ambientales como la humedad, temperatura y actividad microbiana son determinantes para dirigir la reacción.¹¹ De hecho, la transformación de minio a plattnerita (PbO_2) es la principal causa del oscurecimiento del pigmento en las pinturas. Más aún, el cambio de coloración en las obras de arte puede llegar a tal punto que se obtengan tonos negros con el paso de los años, todos ellos atribuibles a la formación de sulfuro de plomo (PbS).^{13,18,19} Tal es el caso de la Figura 4 que muestra un manuscrito bizantino en resguardo por la Biblioteca Británica. Su exposición a los gases de las lámparas utilizadas en la época victoriana causó que la piel en los rostros se volviera negra. La reacción entre cualquiera de los dos pigmentos, el blanco de plomo y el pigmento rojo que constituyen las encarnaciones, con el sulfuro de hidrógeno genera la característica tonalidad negra del sulfuro de plomo.¹³



Figura 4. Manuscrito bizantino ilustrado de 1220, en la imagen se muestra un detalle de las lecturas sobre el evangelio. Documento bajo resguardo de la Biblioteca Británica.¹³

Afortunadamente, hoy en día existen maneras de devolver químicamente la blancura a las capas de pintura blanca oscurecidas. E tratamiento consiste en hacer reaccionar con un oxidante adecuado para obtener sulfato de plomo ($PbSO_4$), un compuesto diferente al original pero que también tiene una coloración blanca.^{11,17} Es históricamente relevante mencionar que pintores como Rembrandt tenían conocimiento de esta degradación ya que agregaban cera en sus barnicetas^e para pintar con impastos de blanco de plomo. La cera tiene la propiedad de encapsular las moléculas de los materiales que quedan atrapados en ella, bloqueando el contacto de estos con el medio ambiente. En la pintura al óleo es poco frecuente ver esta degradación ya que el aglutinante y el barniz, que se coloca en una capa posterior a la finalización del cuadro, ofrecen una protección que evitan el contacto de azufre con el plomo.

^e Una barniceta es una mezcla de sustancias que se utilizan vez de aceite puro, es un vehículo para diluir la pintura y hacerla más fluida.

Saponificación

Por último, otra degradación mucho más frecuente y que es el tema central de este trabajo es la saponificación del blanco de plomo en las capas pictóricas oleosas. La saponificación es el proceso por el cual se forman los llamados jabones de plomo que se definen como compuestos insolubles en agua que contienen metales pesados en combinación con un ácido carboxílico de 7 a 22 átomos de carbono.³ Como se mencionó antes es un problema que altera la apariencia original de una obra y que puede llegar a causar graves daños en la integridad estructural de la pintura.^{25,26} Es importante mencionar que se trata de una alteración que muchas veces pasa inadvertida a la mirada del público, e incluso puede ocurrir que solo los estudios espectroscópicos y analíticos aplicados logren indicar un estado de saponificación avanzado en un cuadro y a pesar de ello no se perciban cambios en la apariencia de la superficie de las pinturas. Esta falta de síntomas puede ocasionar que la degradación pase desapercibida.¹⁸



Figura 5. Johannes Vermeer *Vista de Delft*, óleo sobre lienzo, 96.5 x 115.7 cm, Mauritshuis, La Haya, Países Bajos. La obra se muestra en conjunto con detalles de micro muestras extraídas de las zonas afectadas por los jabones de plomo en los techos, y en la sección transversal tomada del borde izquierdo bajo microscopio óptico con luz visible (campo claro) y filtro ultravioleta (365 nm) donde se aprecia un agregado de jabón de plomo que deformó la capa de pintura superior.^{8,9}

Reacciones características

La identificación parcial del blanco de plomo se puede hacer mediante pruebas químicas sencillas que brindan información acerca de la naturaleza del compuesto. Una de ellas es la solubilización del carbonato en ácido nítrico diluido cuya reacción emite burbujas de dióxido de carbono. Así mismo seguido de este paso se puede agregar yoduro de potasio que reaccionará con el Pb^{2+} para generar un característico precipitado amarillo llamado coloquialmente como lluvia de oro. Aunque son una primera aproximación a la identificación del compuesto distan mucho de ser útiles cuando se quiere determinar de forma más certera la naturaleza del pigmento y aún más son inútiles si se requiere un análisis no destructivo. Es con ello que la implementación de técnicas instrumentales de análisis ofrece mayor información.¹⁷

Toxicidad

En la historia de la tecnología de los materiales para artista y en paralelo con la revolución industrial, el blanco de plomo fue remplazado por otros pigmentos blancos útiles en medios oleosos. Primero por el blanco de zinc (1834) y sus derivados como el litopón y luego surgió el blanco de titanio (1908) que son pigmentos más inocuos.¹⁹ Con el desarrollo tecnológico también aparecieron muchas otras opciones tales como el blanco de bario y el blanco de bismuto y muchas otras variedades que son combinaciones de ellos. Actualmente compañías dedicadas a la venta de pigmentos para artistas como Kremer o Natural Pigments advierten de los peligros de su uso. En sus páginas se resalta el peligro por inhalación, ingesta y contacto con la piel. Aun más, se designa como un compuesto peligroso y es importante seguir las medidas de precaución para su manipulación.^{13,27}

La Organización Mundial de la Salud (OMS) señala que el plomo es una sustancia tóxica que se acumula en el organismo y puede tener severos efectos sobre el cerebro, hígado, riñones y huesos.²⁸ Finalmente, aunque su uso ha disminuido considerablemente, aún sigue siendo un pigmento considerado por algunos como insustituible en la pintura debido a su poder cubriente y a su tonalidad más cálida con respecto a los otros materiales disponibles.¹⁶ En la primera mitad de la década de 1940, Piet Mondrian (fecha) pintó su famosa *Broadway Boogie Woogie and Victory Boogie Woogie*, y para ello utilizó *Permalba*, un reconocido blanco de titanio

americano. Las quejas del autor sobre las propiedades de la pintura no se hicieron esperar y se asume que hubiera preferido blanco de plomo.¹⁶ Pintores como el mexicano Saturnino Herrán, de quien se dice que trabajaba el blanco de plomo directo con las manos, o artistas como Gordon Mata Clark, quien en sus intervenciones arquitectónicas respiraba mucho del polvo de la pintura con blanco de plomo de las casas que cortaba, han muerto trágicamente a corta edad y con un futuro prometedor en el arte.²⁹ Lucian Freud se había percatado que este pigmento le daba a su pintura un carácter particular que ningún otro pigmento producía, resaltando de manera extraordinaria los juegos de luces y sombras, cobrando un carácter distinto y añadiendo mayor espacialidad que no se puede conseguir sin ese material; y dando como resultado una obra mucho más impactante visualmente y que no tenía que ver con su talento sino exclusivamente con el uso y manejo del material. Por ello, al enterarse Freud de la prohibición sobre el blanco de plomo, entró en pánico. Fue tal su miedo con respecto a la pérdida del pigmento, que mandó comprar todo el óleo de blanco de plomo, de todas las tiendas que encontró en Inglaterra.³⁰

Historia

Nombres antiguos y registros históricos

El blanco de plomo ha sido conocido desde la Antigüedad y se ha identificado con nombres como albayalde, blanco de cremnitz o blanco de plata, y además fue el único pigmento blanco disponible durante muchos siglos y el más usado en la pintura en Europa y América desde la Antigüedad hasta el siglo XX. Y aunque el mineral existe de forma natural, tradicionalmente el pigmento blanco de plomo se sintetiza artificialmente. Existen referencias donde autores clásicos como Vitruvio (primer siglo BC) y Plinio (77 AD) describen diversos métodos de producción, y de acuerdo con Needhan (1974) la técnica es tan antigua que es probable que se usara desde comienzos del 300 BC en China.^{17,31} De hecho, se cree que es uno de los pigmentos de manufactura más antiguos.¹⁷

El blanco de plomo se encuentra en cosméticos griegos de la época Helenística, en el arte clásico, la edad Media, el Renacimiento, en las capas preparatorias de siglo XIX y la pintura de caballete moderna.²⁷ En policromía, este pigmento se puede apreciar en varias obras que abarcan desde el arte clásico en obras de Egipto, Grecia y Roma; también, está en las miniaturas y

retablos del medievo tardío que decoran las iglesias y ya en el siglo XX artistas como Georgia O'Keeffe lo seguían utilizando. Hasta hoy, el blanco de plomo es una pintura que se sigue comercializando.^{18,21} Aún más importante está presente en obras notables de valor universal como *La joven con arete de perla* de Johannes Vermeer (1632-1675)²⁰, *Las Meninas* de Diego Velázquez (1599-1660) o *La Virgen, el Niño Jesús y Santa Ana* de Leonardo Da Vinci (1452-1519).³²

A lo largo de la historia ha sido utilizado no sólo como pigmento blanco sino también como una carga para dar consistencia a las bases de preparación, imprimaturas o imprimación de las telas de los artistas^f, de igual forma, se ha usado ampliamente como secativo, como medio para hacer aceite negro y para dar cuerpo a los impastos a manera de carga. El blanco de plomo se ha mezclado con goma arábiga para trabajar acuarelas, con cola animal en la pintura china y japonesa, en una base acuosa con huevo en las témperas de huevo, con cera para la encáustica, finalmente en raras ocasiones se usó al fresco.¹⁷ A pesar de los múltiples usos y la variabilidad en composición casi todos los blancos de plomo identificados presentan una mezcla de cerusita e hidrocerusita, anteriormente descritas. Los estudios sobre su síntesis destacan la diferencia de propiedades que existe cuando se utiliza el método tradicional de manufactura en comparación con los procesos estandarizados actuales. Se hace especial énfasis en la tixotropía de la pintura que es mayor cuando el pigmento viene de una síntesis tradicional donde se genera un tamaño de partícula heterogéneo, en comparación el proceso industrial resulta en partículas idénticas y homogéneas.³³

Manufactura

En cuanto a la obtención, la alta demanda ocasionó que se desarrollaran varios métodos para producir el material. Se conocen registros desde el siglo III AC en el texto de Theophrastus y en el tratado de Plinio el Viejo del Siglo I.²⁷ El método más común de síntesis es el referido como “stalk process” desarrollado en el siglo XVI, y cuya producción en masa en Holanda durante el siglo XVII le otorga el nombre alternativo de método “a la holandesa”. En la

^f La imprimatura o imprimación es una capa delgada y preliminar de algún material especial, comúnmente gesso, que se aplica en la superficie de un soporte antes de pintar sobre él. Las imprimaturas reducen la capacidad absorbente de los soportes y a veces se usan para dar una tonalidad de base o fondo a la pintura,⁷⁶ en ocasiones la imprimación también opera como una base de preparación.⁷⁴

actualidad todavía se vende blanco de plomo siguiendo este método de síntesis (Natural Pigments). A pesar de la popularidad del método a la holandesa, existen muchas variaciones como en los tratados persas del siglo XXII al XVI; donde se reporta el uso de materiales crudos clorados como laurionita $\text{Pb}(\text{OH})\text{Cl}$, blixita $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{OH})_2\text{Cl}_4$ y fosgenita $\text{Pb}_2\text{Cl}_2(\text{CO}_3)$.¹¹

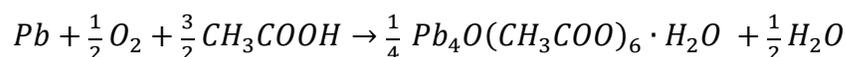
Aunque el método tradicional fue optimizado y sufrió cambios desde que se empezó a utilizar en su época de auge, la síntesis tiene como precursores al plomo metálico, ácido acético y materia orgánica en fermentación que aporta calor continuo y dióxido de carbono. El procedimiento se basa en la corrosión del plomo, donde el metal se oxida hasta conseguir el desarrollo del carbonato básico de plomo en la superficie de las láminas de metal que después se raspan para recolectar el pigmento.^{13,19,27} Los parámetros como la temperatura, la presión parcial y la presencia de otras moléculas rara vez se controlan y dificultan la repetitividad de los experimentos a nivel laboratorio. En la síntesis tradicional son estas condiciones las que causan variabilidad en los resultados y son realmente difíciles de controlar debido a que derivan de situaciones naturales como la descomposición de estiércol que es un proceso exotérmico.

En la práctica, la metodología consiste en apilar frascos con bobinas de plomo parcialmente sumergidas en vinagre y alrededor se coloca materia orgánica en descomposición. Los gases reaccionan con el plomo metálico para formar acetatos de plomo que eventualmente se carbonatan en hidrocerusita y cerusita.²⁷ La acción combinada de dióxido de carbono y vapor de ácido acético, además de oxígeno y probablemente vapor de agua, tienen un efecto conjunto debido a que por sí solos no son oxidantes suficientemente fuertes. En las siguientes imágenes se puede apreciar las etapas del proceso llevado a cabo por la marca Natural Pigments que reproduce la síntesis a la holandesa del siglo XVI. (Figura 6)

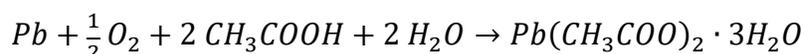


Figura 6. Reproducción del proceso de síntesis del blanco de plomo a la holandesa.^{27,33}

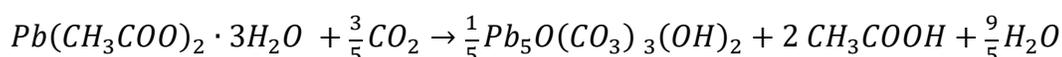
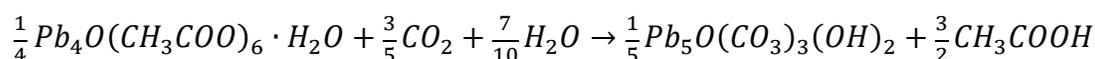
En cuanto a la química, las reacciones se pueden escribir como¹⁵:



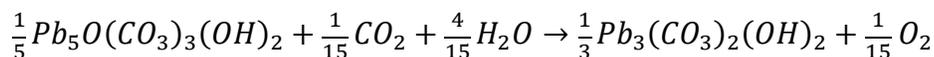
Los estudios revelan que el O₂ es un oxidante forzoso en la primera reacción, mientras que la presencia de CO₂ no es necesaria, aunque la corrosión ocurre mucho más lentamente en su ausencia. Alternativamente, en un medio con agua en constante condensación se favorece la formación de un compuesto hidratado como se observa a continuación:¹⁵



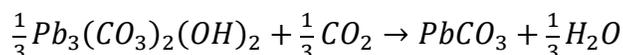
Al transcurrir una hora como segundo paso de reacción se identifica el crecimiento de plumbonacrita a partir de acetatos, la segunda reacción corresponde a la formación en presencia de exceso de vapor de agua.¹⁵



A partir de la plumbonacrita, la hidrocerusita empieza a crecer:¹⁵



A las tres horas de comenzado el proceso, la capa de corrosión es suficientemente ancha para impedir la identificación de los picos de difracción del plomo metálico. Para las 24 horas, se registra la desaparición de plumbonacrita y la cerusita comienza a aparecer mediante la siguiente reacción:



De este modo la hidrocerusita y la cerusita coexisten hasta el consumo completo del plomo metálico con una disminución progresiva de la proporción de HidCer: Cer, lógicamente del procedimiento se obtienen compuestos con mayor grado de carbonatación con respecto al tiempo. En el estudio, la síntesis se sigue mediante difracción de rayos X, donde los productos monitoreados son acetato de plomo, plumbocita, hidrocerusita y cerusita, en la se observa que con el paso del tiempo el producto prioritario es la cerusita.

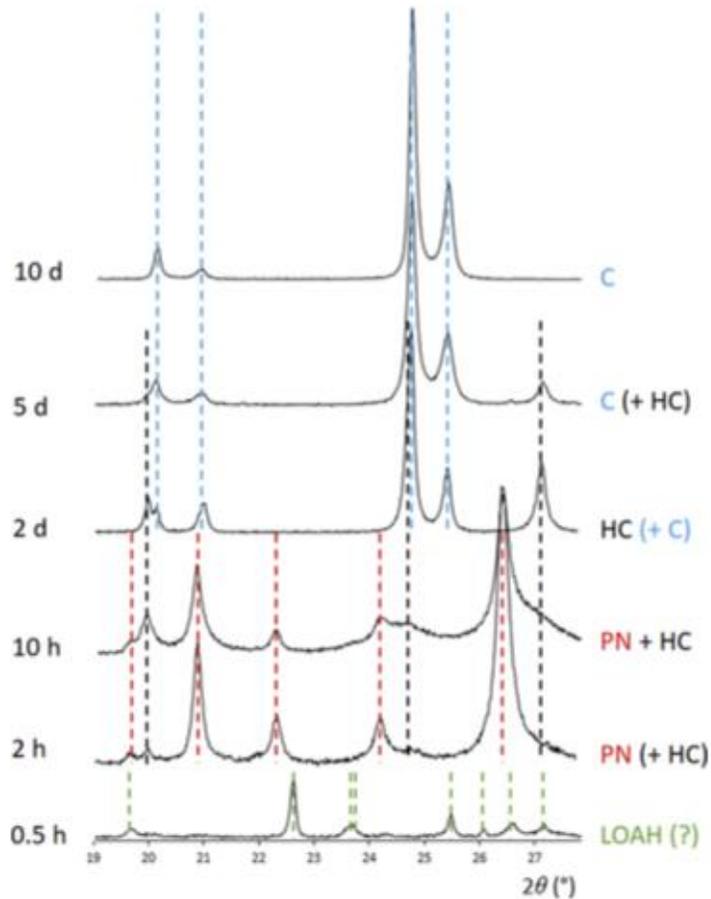


Figura 7. Patrón de difracción de los productos encontrados en la superficie de placa de plomo durante 10 días en los que se lleva a cabo la corrosión, las líneas punteadas identifican cada compuesto, a saber: acetato de plomo (verde), plumbocita (rojo), hidrocerusita (negro) y cerusita (azul).¹⁵

Además, cabe mencionar que los procesos no solo ocurren de forma sucesiva en el tiempo, sino de forma simultánea en varias profundidades, de modo que en las escamas obtenidas se puede identificar una mezcla de productos. En el estudio de González et al de 2015, las escamas fueron recolectadas a diferentes profundidades y se estudiaron por medio de difracción de rayos X a lo que se encontró que los productos con mayor carbonatación predominan en las capas más externas. De este modo a diferentes profundidades existen diferentes productos o mezclas de ellos, los compuestos encontrados de la capa más interna a la más externa son: primero plumbocita, después una mezcla de plumbocita, cerusita e hidrocerusita, luego solo los últimos dos y finalmente solo cerusita. Este mecanismo y la multi estratificación de fases son

probablemente favorecidos por la alta permeabilidad de los gases de baja densidad a través de la microestructura. En el siguiente patrón (Figura 8) se hace una distinción entre los compuestos identificados en diferentes profundidades de una placa de plomo sometida a corrosión.

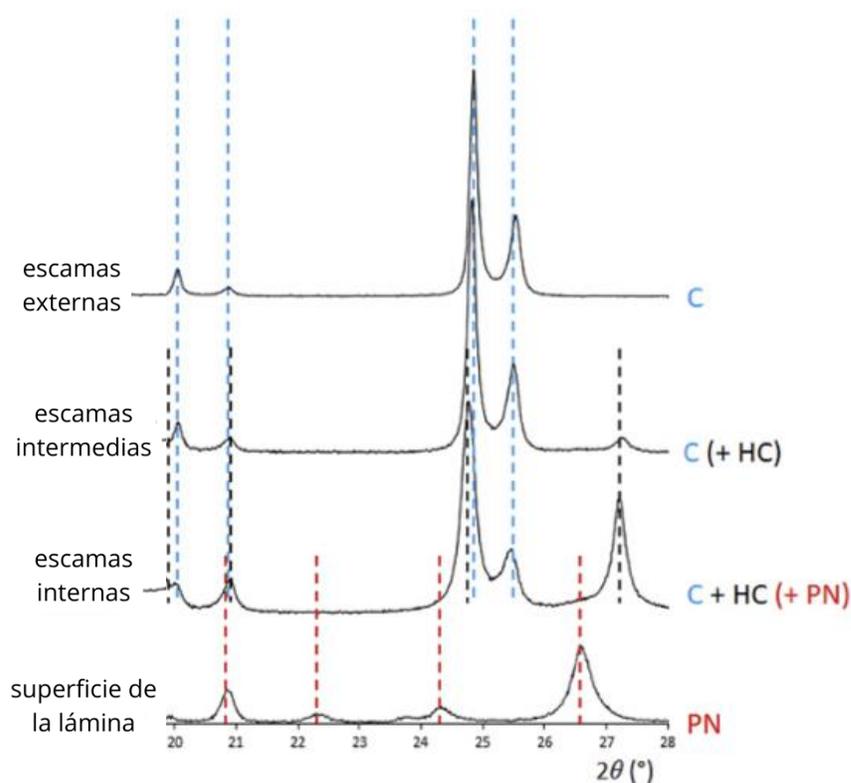


Figura 8. Patrón de difracción de las escamas de blanco de plomo de diferentes profundidades, la capa más interna en contacto con la superficie del plomo muestra un gran contenido de plumbocita, en la siguiente capa la hidrocerusita y la cerusita predominan en la capa, en las siguientes dos capas la cerusita aumenta su presencia mientras que la hidrocerusita va desapareciendo.¹⁵

Como se observa en las reacciones, el ácido acético tiene un papel catalítico. Cuando se encuentra en exceso los vapores se vuelven dañinos para la síntesis del blanco de plomo ya formado, por el contrario, cuando el suministro de CO_2 se detiene la reacción se desplaza en reversa.¹² Históricamente las reacciones se desplazaban a reactivos cuando no se colocaba ninguna fuente del gas, limitándose al ambiental, o cuando el suministro se agotaba. Además, la síntesis de los productos intermediarios, los acetatos o carbonatos depende de la concentración relativa de los gases.¹²

De hecho, la producción, el procedimiento empleado y los métodos de procesamiento son pasos fundamentales para la coloración y calidad final del pigmento ya que determinan la composición final. El balance de masa de la corrosión finalmente indica que para la síntesis de hidrocerusita se requiere 2/3 de una molécula de CO₂ por cada átomo de plomo mientras que la cerusita necesita una molécula de CO₂ por átomo de plomo.¹⁵ El rendimiento por mol de CO₂ en masa y volumen respectivamente para la cerusita es de 267.2g y 40.75cm³ por el otro lado para la hidrocerusita es de 386.8g y 56.58cm³.¹⁵ De esta manera, la obtención de hidrocerusita en lugar de cerusita acortaría la producción un 31% en masa y un 28% en volumen. Prácticamente y tomando en cuenta el contexto, por el bien de las ganancias, los productores no esperarían a la completa carbonatación hasta la cerusita y preferirían coleccionar el pigmento en etapas intermedias asegurando un alto contenido de hidrocerusita. Históricamente esto fue reportado por Heráclito, Theófilo, La Hire y Field.¹⁵ Varios estudios hacen referencia a las tonalidades que adquieren las pinturas blancas de acuerdo con su proporción de cerusita e hidrocerusita, sin tomar en cuenta que de encontrarse otras impurezas la coloración puede variar.²⁷ Las diferencias en la proporción de blanco de plomo tienen una influencia en la opacidad y el brillo del pigmento, mientras que un cambio en el tamaño de partícula influenciará sustancialmente el poder cubriente del pigmento y lo hará más transparente o más opaco.

En el estudio de *La Joven con arete de perla* de Johannes Vermeer (1632 - 1675) se encontraron al menos cuatro tipos distintos de blanco de plomo, gracias a la aplicación de una metodología complementaria de m-XRPD y MA-XRPD como técnicas analíticas. Los cuatro tipos de pigmento encontrado difieren en la composición siendo la capa preparatoria rica en hidrocerusita, pero mezclada con tiza, en el rostro existen dos pinturas ricas en hidrocerusita y diferenciadas porque una está mezclada con bermellón y otra contiene mayor cantidad de hidrocerusita. En las sombras y el fondo se usa un blanco de plomo transparente con gran cantidad de cerusita. Estos factores ayudan a inducir la sensación de contraste con las secciones brillantes de la pintura. El hallazgo de diferentes pigmentos demuestra que es posible que artistas como Vermeer estuvieran conscientes de las diversas propiedades ópticas que poseían los diferentes tipos de blanco de plomo y por ello hacía un uso selectivo de cada uno de ellos en sus pinturas.²⁰

Actualmente, la obtención de blanco de plomo se puede hacer por precipitación a partir de soluciones acuosas de nitrato de plomo y carbonato de sodio en medio alcalino. Es un método simple, rápido y sin subproductos o tratamientos complejos, del que se obtiene un pigmento de gran pureza con similitudes en composición al sintetizado a la holandesa.¹⁴ De este modo, bajo el método tradicional de preparación se obtiene un pigmento caracterizado por una distribución de partículas no bien definidas de tamaño que va de pequeñas a grandes. Esta variabilidad *potencia* la reacción entre el metal y los ácidos grasos liberados del entrecruzamiento de aceites en etapas tardías de envejecimiento, lo cual da lugar a lo que se conoce saponificación, formando como productos los jabones de plomo.

DEGRADACIÓN DE PINTURA AL ÓLEO POR FORMACIÓN DE JABONES METÁLICOS

Definición

Los jabones metálicos son complejos de iones metálicos y ácidos grasos formando carboxilatos metálicos que están presentes en la pintura al óleo. Tienen la estructura $(RCOO)_nM$ donde R corresponde a una cadena alifática de más de 7 átomos de carbonos denominada ácido graso, y M, es un catión metálico, en el caso específico de obras de arte se identifican el plomo y el zinc (Figura 9). En una obra pictórica, los primeros provienen de los aglutinantes, que son esencialmente aceites conformados a partir de triglicéridos de ácidos grasos, que una vez degradados pueden formar ácidos mono y dicarboxílicos. Mientras tanto los metales están presentes en la mayoría de los pigmentos inorgánicos.³⁴ Algunos de los pigmentos que se utilizan como materiales pictóricos y que contienen plomo o zinc son: el blanco de zinc (ZnO), el blanco de plomo ($2PbCO_3 \cdot PbOH$), el amarillo de plomo estaño (Pb_2SnO_4), el amarillo de cromo ($PbCrO_4$), el rojo de plomo sintético (Pb_3O_4) (llamado minio cuando se extrae del mineral), el litargirio (PbO) y el acetato de plomo ($Pb(CH_3COO)_2$).³⁵ De ellos se ha encontrado que particularmente el blanco de plomo, el rojo de plomo y el amarillo de plomo estaño reaccionan por saponificación con el medio aglutinante.⁴ A pesar de la identificación de estas tres sustancias como actores principales, en la mayoría de los casos, los jabones de plomo se encuentran presentes en capas pictóricas que contienen blanco de plomo en un aglutinante oleoso, así mismo, se ha reportado la formación de jabones metálicos en réplicas de pinturas al

temple de huevo.^g En particular, se ha reportado la presencia de jabones metálicos cristalinos no específicos en un panel al temple del siglo XV, en algunos barnices e incluso en cera de abeja, lo que se debe a la presencia de ácidos grasos en el aglutinante y en las resinas.^{h,3} También cabe destacar que los jabones se presentan casi exclusivamente en ácidos grasos saturados como ácido palmítico ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$), esteárico ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$), azeálico ($\text{COOH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$) y ocasionalmente con ácido oleico ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$).^{4,35,36} El plomo y el zinc son los metales que más comúnmente presentan esta degradación, sin embargo no son los únicos, a ellos se une el cobre y con menor frecuencia el calcio, potasio y aluminio.^{21,25} Por estas razones, la formación de jabones se observa en muchas obras indiscriminadamente de su periodo de creación y de su ubicación.

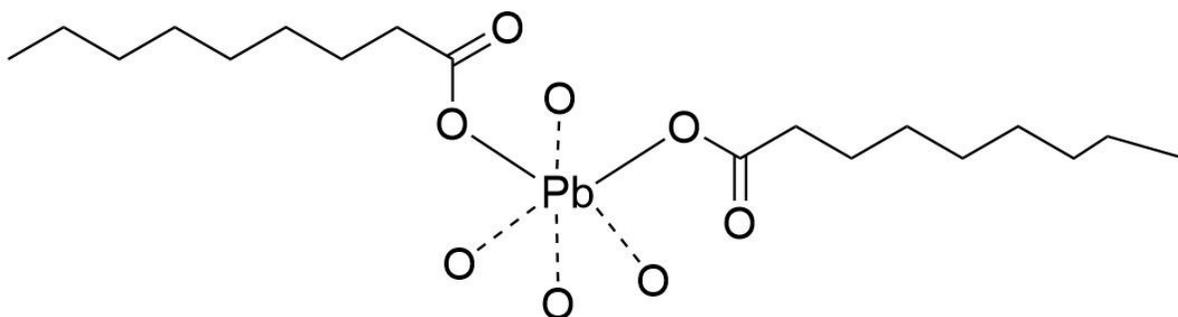


Figura 9. Estructura de un carboxilato de plomo, el nanonato de plomo se estabiliza por oxígenos vecinos.³⁷

^g El témpera es una técnica de pintura en que el medio en que los pigmentos se en una emulsión de grasa en un componente acuoso, lo m as común es la yema de huevo en agua. Aunque se puede utilizar esta palabra en un espectro amplio (variantes de emulsiones artificiales como huevo entero, aceite de linaza, cola de caseína, goma o cera) comunmente se refiere a la témpera de huevo que es una técnica utilizada desde la antigüedad. La mayoría de las pinturas Italianas se hicieron con este medio, después de finales del siglo XV en Italia se combinan con aceite y es hasta despues de 1500 que se hace mucho menos frecuente.⁷⁴⁻⁷⁶

^h El huevo seco contiene aproximadamente 60% de lípidos y 33% de proteínas; los lípidos compuestos a su vez de triacilgliceroles y fosfolípidos contienen ácidos grasos insaturados (~ 40% oléico C18:1, ~ 17% polinsaturado, principalmente linoléico C18:2) y 33% de ácidos saturados de los cuales predominan el palmítico C16:0 (~ 28%) y el esteárico C18:0 (~ 5%). El huevo inicialmente se seca por evaporación de agua, pero también presenta un proceso de oxidación similar al de aceites secantes aunque genera una menor polimerización así como menor cantidad de ácidos grasos libres.⁴⁵

Uso de carboxilatos metálicos

El uso de carboxilatos de plomo puede remontarse a la Antigüedad,³⁸ donde se agregaban como aditivos a fin de mejorar las propiedades de las pinturas, comúnmente, el plomo se añadía para obtener un secado más rápido. En la actualidad los jabones metálicos se siguen usando en diferentes áreas de la industria como en las ciencias de materiales, donde se usan como precursores de nano partículas o en la catálisis homogénea.³⁸ Estas especies tienen funciones como aceleradores de secado, agentes a prueba de agua o modificadores reológicos, el agregar estos aditivos a las fórmulas modifica las propiedades finales del producto. Especialmente en la pintura los jabones metálicos siguen siendo un componente importante para conseguir efectos como: secado mejor y más rápido, actividad anticorrosiva y efectos dispersantes o humectantes.^{3,20} Estas propiedades están ligadas a la capacidad de los grupos carboxilato de adsorberse en las superficies de óxidos metálicos que los hace estabilizadores de dispersiones coloidales. A su vez, esto es porque la coordinación del carboxilato a la superficie del pigmento disminuye la energía interfacial entre el pigmento y el aglutinante.³⁵

Estructura

En cuanto a la estructura de los jabones metálicos, el proceso espontáneo de curado ocasiona que se genere un aglutinante lleno con iones metálicos que se clasifica como una red polimérica tipo ionomérica.^{39,40} Los sistemas ionoméricos son definidos como polímeros donde una fracción del monómero posee una funcionalidad cargada, de modo que el polímero en sí tiene una naturaleza iónica.³⁶ A pesar de que la formación de esta estructura inevitablemente significa que haya una pérdida de pigmento, esta etapa es una parte natural del proceso de secado ya que los iones metálicos estabilizan la red polimerizada de aceite.¹⁷ Así mismo, los cationes divalentes se coordinan con dos carboxilatos lo que resulta en un entrecruzamiento adicional, aunque estas interacciones metal carboxilato se disocian más fácilmente que los enlaces covalentes, son suficientemente fuertes para incrementar la rigidez de las estructuras tipo ionoméricas.^{35,41} Lo anterior es sugerido por la banda ancha metal carboxilato desplazada a mayor número de onda comparada con referencias de jabones metálicos puros en espectros de FTIR. Se considera que la estabilidad estructural remanente de pinturas que han sufrido una

extensa fragmentación de la red polimérica debido al envejecimiento se debe a la existencia de sistemas ionómericos porque estos promueven los mecanismos de auto reparación y reducen la hinchazón.^{4,35,42} En lo individual la química y estructura de los jabones metálicos es complicada ya que existe una variedad inmensa que involucra múltiples mezclas de metales y aniones así como una larga gama de estructuras que poseen un ordenamiento creciente de amorfo a cristalino. Es así como la estructura y la química de los jabones metálicos conjunta dos variables: la composición, en la que varían tanto los metales como los aniones involucrados, y el acomodo de las moléculas que puede adoptar estructuras con diferentes grados de ordenamiento que van desde amorfos hasta cristalinos.²⁰

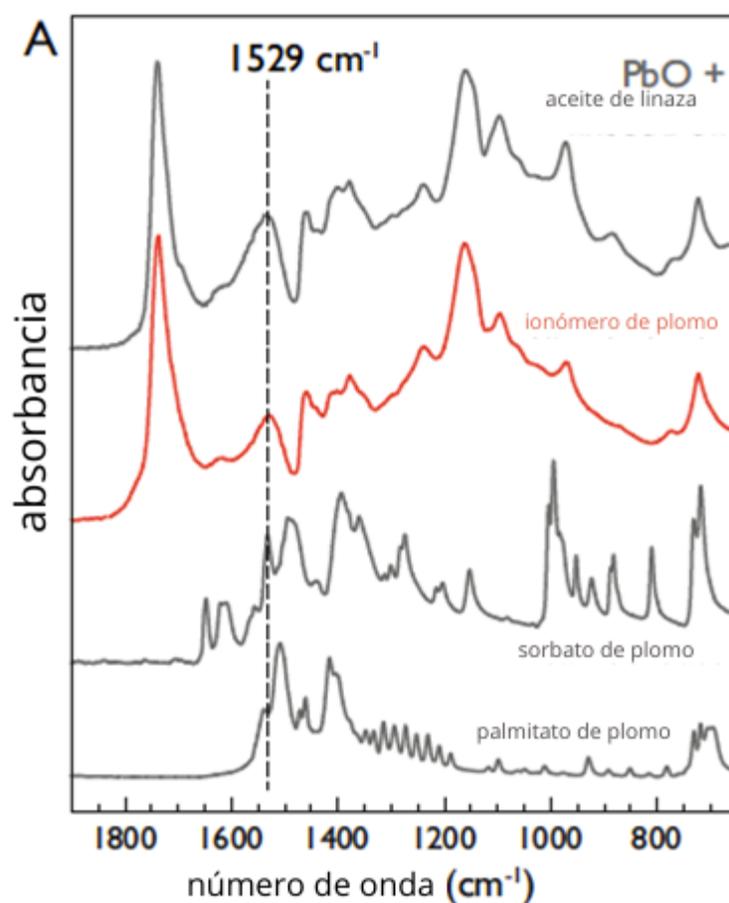


Figura 10. Espectro de FTIR donde se identifica la banda en 1529 cm^{-1} indicada con una línea punteada asociada a la vibración de los carboxilatos metálicos. En la imagen se compara el espectro de dos referencias palmitato de plomo y sorbato de plomo, un sistema ionomérico a base de aceite de linaza y un modelo de pintura con un óxido de plomo.³⁵

Daños estructurales y visuales en las obras

Aunque los beneficios de estas especies para la estabilidad de las pinturas son indudables y se han conocido desde hace tiempo, los jabones metálicos también pueden causar cambios poco deseables e incluso daños en una obra pictórica. Las protuberancias asociadas a los jabones aparecen como bultos blancos que generalmente son visibles en la superficie de las pinturas. Además, se ha encontrado que mientras algunas protuberancias permanecen pequeñas, otras crecen y aumentan su tamaño. Cuando se encuentran en capas inferiores la expansión del volumen rompe las capas superiores y provoca que salgan a modo de erupción hacia la superficie.⁴³ Estas protuberancias tienen un tamaño entre 30 y 200 μm y se caracterizan por tener una apariencia específica en la que el carboxilato metálico se ha agregado entre las capas pictóricas justo debajo de la superficie. Existe una diferencia importante entre los jabones de plomo que comúnmente se agregan lo que obliga a las capas de pintura superiores y a su alrededor a deformarse en una erupción del tamaño de un alfiler, y los jabones de zinc que, por el contrario, no se comportan de esta manera y permanecen dispersos.^{36,44} La aparición de protuberancias blancuzcas o ligeramente amarillentas o rojizas de carboxilatos metálicos se ha asociado al deterioro en la integridad de las obras de arte al generar problemas como la eflorescencia, la decoloración y el oscurecimiento, así como la alteración de las superficies pictóricas por la generación de agregados, costras y exudados.^{4,20,21} Una vez que los jabones de plomo han cristalizado, bajo condiciones altamente alcalinas ($\text{pH} > 12$) pueden sufrir una mineralización y promover la formación de nuevos compuestos minerales como carbonatos, sulfatos, cloratos y óxidos.²¹ A todo lo anterior se debe agregar que en las etapas de crecimiento avanzado las masas cristalinas que rompen las capas pictóricas superiores y salen como erupciones comprometen la integridad mecánica de las capas. Así, la formación de carboxilatos metálicos es un fenómeno frecuente que provoca daños irreversibles en la estructura interna de las capas pictóricas de las obras de arte. Todo esto daña la obra en diferentes grados que pueden ir desde alteraciones cromáticas al cambiar por completo la coloración o textura y hasta llegar al deterioro estructural que causa estrés mecánico, fracturas y, en casos severos, es motivo del desprendimiento de las capas pictóricas, fenómeno al que se le conoce como delaminación.⁴⁵ A pesar de que no todos los jabones son perjudiciales, existe una asociación inequívoca con el desprendimiento de pinturas, las protuberancias, transparencia, fragilidad y descamación, como

ocurre en la obra *Rosas* (1890) de Vincent Van Gogh, donde se identificó una apariencia pastosa además de pequeñas fisuras.⁴⁶

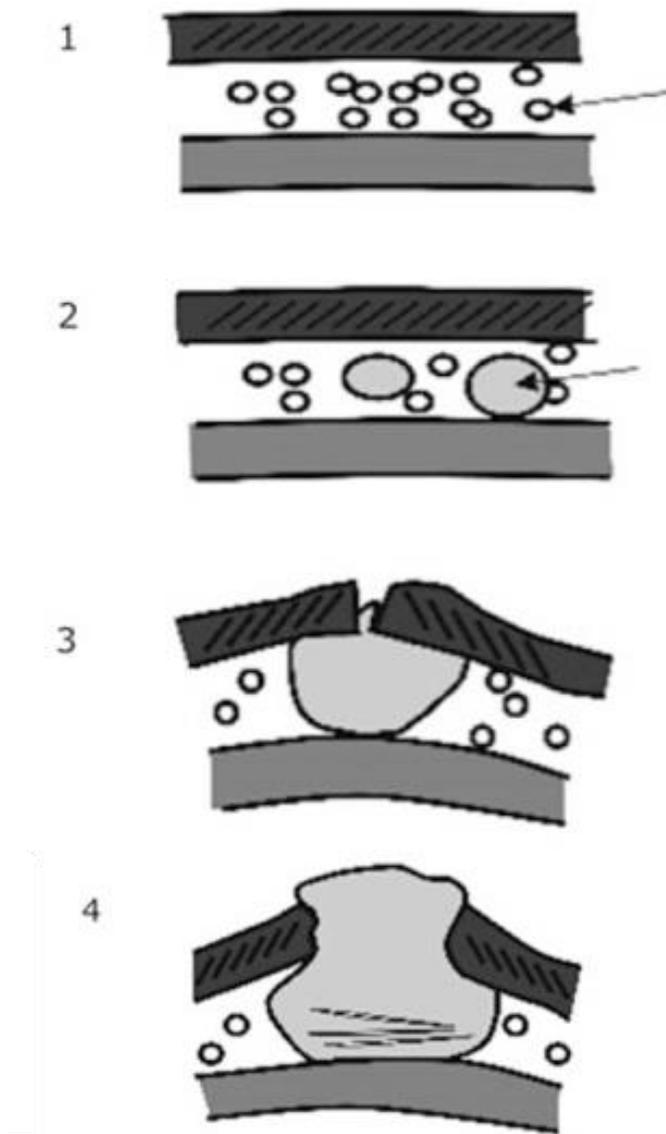


Figura 11. Diagrama de las etapas de formación de un agregado de carbóxilatos metálicos ubicado en la capa intermedia de una pintura. En las secciones transversales se puede observar que (1) la pintura se encuentra inalterada (2) algunas partículas se comienzan a agregar (3) el agregado alcanza un tamaño tal que logra estallar a través de la capa superior rompiendo la continuidad (4) la protuberancia es completamente notoria.⁹

Dado que la formación de jabones metálicos representa un serio problema en el campo de la historia de arte, debido a los cambios en la apariencia superficial de una obra, la comunidad científica dedicada a la atención del patrimonio cultural ha realizado diversos estudios en este ámbito, pero es importante mencionar que la formación de jabones metálicos es un fenómeno que no ha sido comprendido a cabalidad y por tanto, todavía no se conocen con certeza absoluta los mecanismos y factores que afectan la aparición de estas especies, por esta razón, resulta fundamental profundizar en el conocimiento de este fenómeno fisicoquímico. Hasta el momento, algunos trabajos han proporcionado información sobre la degradación, y ahora se sabe que factores como la humedad, la exposición a solventes, los cambios de temperatura y la exposición a la luz influyen en la estabilidad de una pintura al óleo.³⁹ En el estudio realizado por *Catalano et al.* en probetas usadas en el estudio del ácido palmítico y el palmitato de plomo se concluye que la temperatura y la humedad son determinantes y que el aumento de cualquiera de estas variables favorece la saponificación.⁴⁷ En modelos sencillos de pintura de blanco de plomo bajo 70% de humedad relativa (HR), los carboxilatos de plomo son detectados por FTIR desde la segunda semana de secado, demostrado mediante una banda ancha con un máximo alrededor de 1578 cm^{-1} y una banda más débil en 1415 cm^{-1} , ambas asociadas al estiramiento simétrico de los carboxilatos de plomo. En los patrones de XRD los picos anchos en las regiones de ángulos bajos se pueden explicar con la formación de carboxilatos de plomo, estas señales son indicios de un estado amorfo de los jabones neoformados en condiciones de alta humedad. Además de la acelerada formación de los carboxilatos, las condiciones de alta humedad reducen casi a la mitad el tiempo de transformación de los dobles enlaces aislados del sistema conjugado, lo que indica un acortamiento del periodo de oxidación. En cambio, bajo una $HR \leq 15 \pm 5\%$ no se detectan carboxilatos de plomo mediante FTIR durante los dos meses de experimentación a pesar de observar el proceso de autooxidación e hidrólisis a las pocas horas de secado sugerido por el ensanchamiento de la banda en 1723 cm^{-1} debido a la absorción de los ácidos carboxílicos aproximadamente en 1710 cm^{-1} . Este comportamiento se confirma mediante mediciones de XRD donde no se detectan cambios en los patrones de difracción. De lo anterior se deduce que el aumento de humedad relativa aumenta significativamente la rapidez de la formación de carboxilatos de plomo durante la polimerización de pintura al óleo.²⁰ La humedad relativa en combinación con la composición de un pigmento en la mezcla influye en la formación de carboxilatos de plomo. Mientras que la oxidación y el proceso hidrolítico se observan en todos

los experimentos dentro de un intervalo de tiempo comparable (de acuerdo con la composición de la muestra) la formación de los productos secundarios exhibe una fuerte dependencia con la humedad relativa del entorno, factor que por sí solo influencia fuertemente las primeras etapas de interacción. Se ha descrito que el nivel de humedad en combinación con una alta temperatura es un factor peligroso.²⁰

La estabilización y secado de la pintura al óleo y la tendencia a la degradación son procesos que ocurren de forma simultánea en diferentes escalas de tiempo a determinada extensión; con la estabilización de pintura siendo dominante en relativamente cortos periodos de tiempo.³⁵

Composición, formación y migración de jabones metálicos en pintura al óleo

Pintura al óleo

La pintura al óleo tradicional es una mezcla de básicamente pigmentos inorgánicos, aceite secante (triglicéridos con un alto contenido de insaturaciones) y una amplia variedad de aditivos y cargas.³⁴ Una obra de caballete al óleo tradicionalmente consiste en varias capas de diferentes tipos de pintura superpuestas que se han secado sobre un soporte, generalmente un lienzo o un sustrato de madera, metal, piedra, papel, etc. A medida que el aceite, utilizado como medio aglutinante, seca y envejece a través de reacciones de autooxidación, esta mezcla se vuelve un complejo sistema heterogéneo compuesto de partículas sólidas suspendidas en una matriz polimérica muy densa.³⁹ Históricamente, en Europa la yema de huevo fue el aglutinante predominante en la pintura a la ténpera durante la Edad Media, sin embargo, se encuentra un cambio gradual hacia los aceites secantes (los análisis científicos reportan la identificación de aceites como medios pictóricos en obras desde el siglo XI en el Norte de Europa). Finalmente, la pintura al óleo se desarrolló por completo a partir de finales del siglo XV y principios del XVI y ha permanecido presente hasta el siglo XX cuando se introdujeron nuevas técnicas como el acrílico.³

Naturaleza química y aceite secante

Como se explicó antes, la pintura al óleo utiliza como aglutinante un aceite secante, cuya principal propiedad es que, explicado de forma coloquial, “solidifica” creando una película o capa después de un tiempo de estar expuestas al aire. En un principio esta sustancia tendrá una consistencia líquida y es el medio que contiene a las partículas de pigmento dispersas, finalmente se endurece manteniendo a la mezcla que conforma a la pintura en una localización fija.²³ Entre los aceites utilizados como aglutinantes se enlistan el aceite de linaza, cártamo, adormideras o nueces. Los aceites secantes están hechos de triacilgliceroles con una gran proporción de ácidos grasos polinsaturados pocas veces frecuente en aceites. Para que se adquiriera esta categoría, el aceite debe contener un mínimo de 65% de ácidos grasos polinsaturados, entre los que resultan más importantes por su efecto sobre la capacidad de secadoⁱ y calidad de envejecimiento se encuentran los ácidos linoleico 18:2(9,12) y linolenico 18:3(9,12,15).⁴⁰ El aceite de linaza, el principal aceite secante utilizado en la pintura al óleo, contiene de 48 a 60% de ácido linolenico y 14 a 19% de ácido linoleico, aproximadamente el triple de ácido linoleico que presenta el aceite de nueces y seis veces lo del aceite de amapolas.^{45,48} Como lo indica su nombre, y se explicó con anterioridad, los aceites secantes se “secarán” o endurecerán al ser expuestos al medio ambiente debido a que reaccionan con oxígeno en un proceso oxidativo que genera redes poliméricas.⁴⁹ A este fenómeno se le conoce como reacción de reticulación o entrecruzamiento y en inglés como *cross-linking reaction*. De esta forma, la mezcla de pintura al óleo se convierte en un polímero heterogéneo complejo con partículas sólidas de pigmento suspendidas en la maya altamente entrecruzada.⁴⁰ El polímero contiene en su mayoría enlaces de tipo éter o peróxido como uniones entre cadenas, mismos que se forman por autooxidación de los dobles enlaces en las cadenas laterales de los ácidos grasos. Esta es la razón por la que el alto contenido de ácido linoleico y linolenico es importante para un aceite secante puesto que estos compuestos poseen una gran cantidad de insaturaciones que pueden reaccionar para generar un curado adecuado.³⁹ Por ejemplo, de los aceites secantes comunes el aceite de linaza que contiene 6.4 enlaces C=C por TAG seca mucho más rápido que el aceite de adormideras que posee apenas 5.0 enlaces C=C por TAG.²³ Aunque un alto

ⁱ En el campo de los recubrimientos existe una diferencia entre los términos curado, oxidación y secado, debido a que cada uno describe un método distinto mediante el cual se llega al endurecimiento del recubrimiento. Para este trabajo se utilizarán indistintamente estos términos.

contenido de insaturaciones es esencial para que la pintura se pueda utilizar, al mismo tiempo resulta contraproducente su susceptibilidad a generar muchos subproductos durante su secado y envejecimiento, entre los que destacan los ácidos mono y di carboxílicos libres.^{50,51}

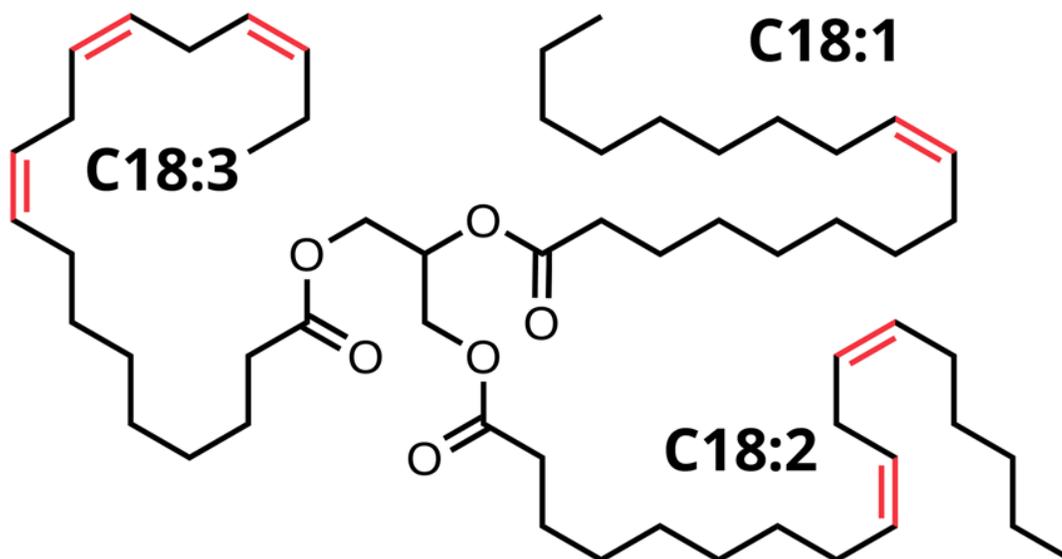


Figura 12. Estructura de un triacilglicerol (TAG) con tres diferentes cadenas de ácido grasos diferentes: ácido linoleico (C18:3), ácido linoleico (C18:2) y ácido oléico (C18:1).⁴⁰

Etapas del curado

El proceso de endurecimiento de una pintura de aceite consiste en una serie de reacciones químicas que frecuentemente ocurren de forma simultánea, para explicarlo de forma más sencilla se pueden considerar los siguientes tipos: autooxidación y polimerización, hidrólisis y formación de carboxilatos metálicos.²⁰ Cabe mencionar que las reacciones empiezan a ocurrir apenas se mezcla el pigmento con el aceite secante y persisten hasta después del secado al tacto y algunas de ellas derivan en la formación de jabones metálicos como se discutirá más adelante en este trabajo. Así mismo, se debe destacar que con el tiempo todos los aceites sufrirán deterioro sin importar su composición, sin embargo, los ácidos insaturados son más reactivos que los saturados y sus cambios químicos se hacen presentes más rápido en condiciones ambientales.

Autooxidación y polimerización

La primera etapa del secado de pintura al óleo, la autooxidación y la polimerización, comienza con la exposición a oxígeno; los aceites secantes forman una red polimérica altamente entrecruzada por medio de polimerizaciones vía reacciones por radicales libres. En el curso del curado de películas de pintura ocurre un patrón complejo de reacciones químicas: la inclusión de oxígeno por medio de radicales que dan lugar a la formación de enlaces intermoleculares C-C, éter (C-O-C) y peróxido (C-O-O-C).⁴⁰ La reactividad de las cadenas laterales de los ácidos polinsaturados se debe a que poseen enlaces dobles en sistemas 1,4 pentadieno que activan a los carbonos alílicos para reaccionar con oxígeno y formar peróxidos que se polimerizan. En el caso específico de los ácidos insaturados este tipo de deterioro es un proceso de autooxidación que resulta en una estructura polimérica principal de alta masa molecular. Además, varias de las vías de reacción posibles resultan en el seccionamiento de las cadenas del ácido carboxílico que contiene un radical peróxido. La ruptura de cadenas acíclicas genera alcoholes o aldehídos que se oxidan parcialmente primero a aldehídos y luego a ácidos carboxílicos y cuando estos grupos se encuentran en dos extremos de la cadena se obtienen ácidos dicarboxílicos (oxálico, azeálico, sebácico, subérico), en ambos casos son productos oxidados de menor peso molecular que la red principal.^{5,40}

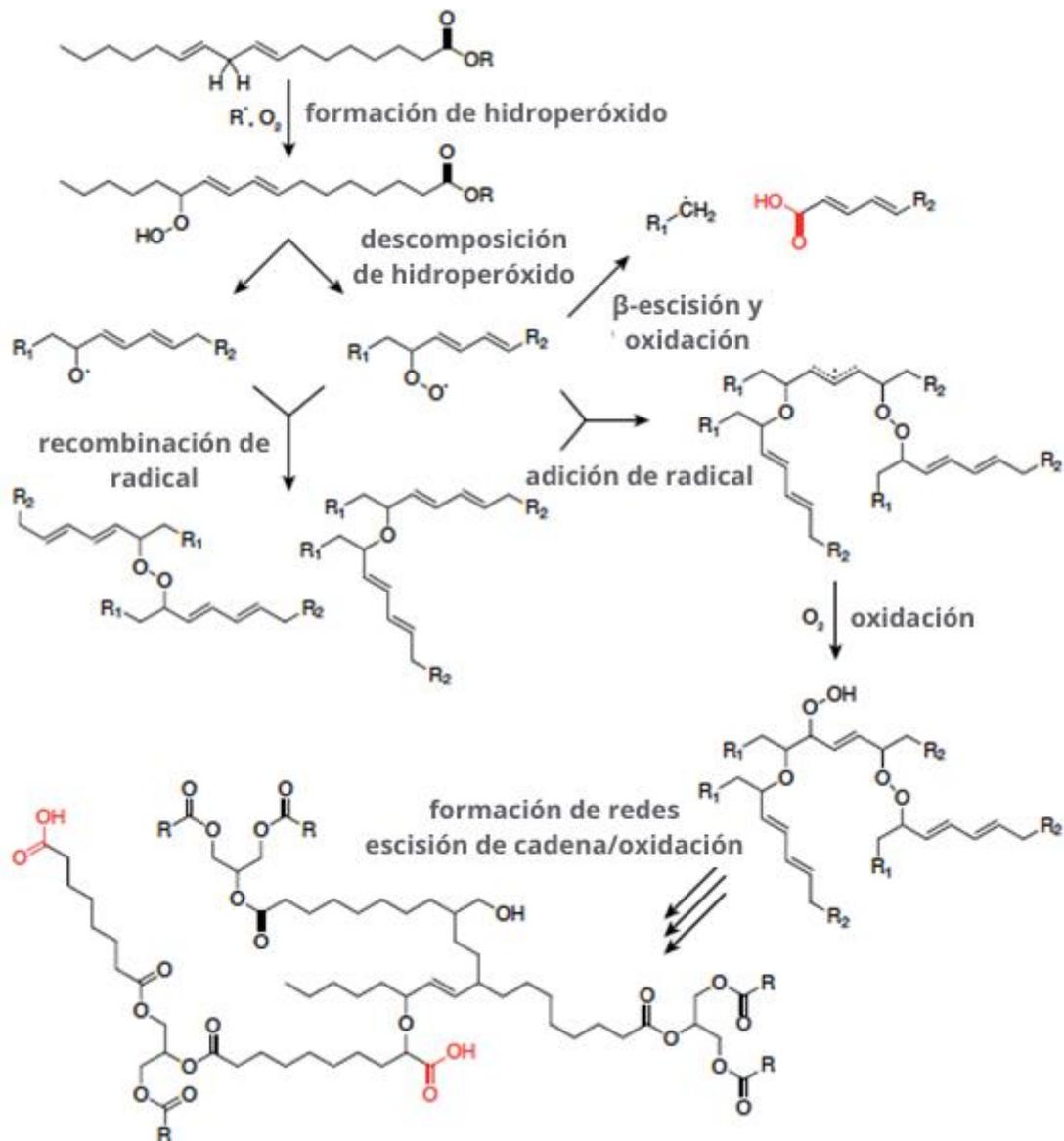


Figura 13. Esquema con las reacciones representativas del mecanismo que sigue un aceite secante al secarse. A partir de ácido linoleico como cadena lateral la iniciación empieza con la presencia de radicales libres y oxígeno que reaccionan mediante la abstracción de hidrógeno para la formación de hidropéroxidos. A su vez estas especies forman nuevos radicales que se pueden reordenar o reaccionar mediante una adición para formar enlaces éteres o peróxidos que unen dos cadenas. Alternativamente puede ocurrir la β -fragmentación y subsecuente oxidación de los hidropéroxidos para formar ácidos carboxílicos. a la larga estos procesos son la causa de la reticulación del aceite lo que forma una red polimérica con varios ácidos carboxílicos.²³

Este secado y su posterior envejecimiento, que da lugar a la reticulación de las unidades de triacilglicerol, se lleva a cabo mediante una descomposición térmica oxidativa. Las condiciones requeridas para esta reacción son la presencia de una alta presión de oxígeno y temperaturas elevadas, mismas que se alcanzan en las películas de pintura por el pretratamiento del aceite y por la exposición a la luz, el oxígeno ambiental y el largo periodo de secado. Así mismo algunos catalizadores son los metales, sustancias altamente conjugadas y la luz, los primeros dos, componentes que invariablemente se encontrarán presentes en obras de arte debido a que constituyen los pigmentos y el último presente debido a la naturaleza del objeto. Los procesos de autooxidación y/o hidrólisis se detectan inmediatamente por medio de FTIR debido al ensanchamiento de las bandas de éster en 1723 cm^{-1} en pocas horas después de comenzado el secado, a pesar de ello, en prototipos sencillos de mezcla de blanco de plomo no se detectan carboxilatos en dos meses de experimentación.²⁰

El producto de la autooxidación de estas cadenas acíclicas se ha descrito como una fracción polimérica porosa con un amplio intervalo de peso molecular que puede verse influenciado por la edad, el espesor y la presencia de pigmentos, mientras que las especies no ligadas están presentes en los intersticios, e.g. ácidos mono y dicarboxílicos libres, mono, di y triglicéridos, o se han escapado de la película de pintura debido a su alta volatilidad, e.g. aldehídos, cetonas, etc. Otras fuentes describen la pintura como un sistema semipermeable, donde las partículas aglomeradas resulta en un sistema de apariencia tipo brecha^j que proporciona a la capa con cierta porosidad.⁴⁴

Hidrólisis

Como tercer proceso, y a pesar de no ser requerido para la producción del entrecruzamiento, también puede ocurrir la hidrólisis del enlace éster en el triacilglicerol que constituye una segunda forma de deterioro. Aunque existen dos tipos de hidrólisis de ésteres, en ambas se requiere agua.³⁶ La primera clase es la hidrólisis espontánea completa que produce tres ácidos

^j Brecha: Roca clásica de granos gruesos compuesta de fragmentos angulares de rocas partidas mantenidas unidas por un cemento mineral o una matriz de grano fino. ⁷⁴

carboxílicos y una molécula de alcohol; cuando la cadena de ácido graso es saturada se generan ácidos grasos saturados libres SFA. Por otra parte, puede ocurrir que los componentes de las mismas capas pictóricas participen en la hidrólisis. Los iones de plomo o zinc dispersados en el sistema aglutinante actúan como ácidos de Lewis y se coordinan con el grupo carboxilato. Una banda ancha en FTIR sugiere que la coordinación no está bien definida e indica sistemas dinámicos y no asociados directamente a un solo carboxilato. Los ácidos de Lewis atraen densidad electrónica del enlace carbonilo del éster desestabilizando el enlace C-O que une al ácido graso al esqueleto de glicerol haciéndolo más propenso a la hidrólisis. De modo que los iones metálicos en el medio aglutinante tienen un papel en la liberación de los ácidos grasos por hidrólisis.^{35,36}

Es importante notar que por la formación natural y desde las primeras etapas de los grupos COOH, el sistema tiene una carga potencial, que se encuentra presente en pintura relativamente reciente. Más tarde con el envejecimiento y la hidrólisis de los enlaces éster se introducen grupos COOH adicionales; de esta manera dos mecanismos diferentes gobiernan la formación de grupos carboxilato en distintas etapas de la vida de la pintura al óleo.⁴⁰ Ambos, la autooxidación y la hidrólisis de triglicéridos producen ácidos grasos libres que reaccionan con pigmentos metálicos presentes en el sistema oleoso dando paso a la formación de carboxilatos metálicos. Más aún, se cree que la formación de carboxilatos de plomo es consecuencia de las reacciones de autooxidación del aceite al encontrarse en presencia de pigmentos metálicos.²⁰

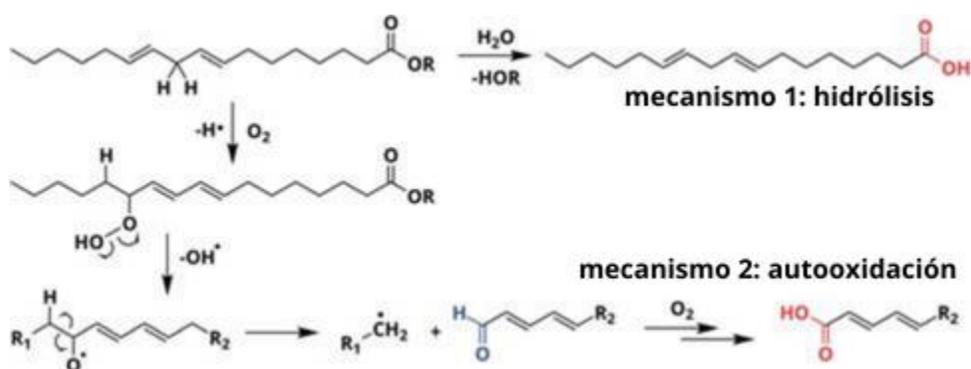


Figura 14. Mecanismos de reacción para la formación de ácidos a partir del ácido linoléico mediante hidrólisis por medio de una desesterificación y por autooxidación por radicales libres lo que genera la ruptura de enlaces C-C de los cuales se obtienen aldehídos de menor tamaño que son susceptibles a oxidarse.⁴⁰

Por último, la formación de jabones ocurre debido a la pérdida de los protones ácidos de los grupos carboxilo y su posterior sustitución con cationes metálicos. Los grupos carboxilato, que son el sitio de unión, pueden o no estar enlazados a la red polimérica; en cualquier caso, se requieren ácidos grasos libres que tengan cierta movilidad para que los jabones metálicos se agreguen y luego cristalicen. Es más, estos grupos COOH libres son los que indirectamente determinan la extensión de la formación de los jabones metálicos porque antes de que pueda ocurrir la cristalización las funcionalidades COOM unidas a la red deben intercambiarse por ácidos grasos saturados libres.³⁹ Lo anterior quiere decir que el proceso de cristalización es más complejo y será descrito a continuación.

Formación de carboxilatos metálicos y su cristalización

Como se mencionó el modelo que rige la formación de jabones en la pintura envejecida es el ionomérico, en este modelo los iones metálicos están distribuidos en las capas pictóricas en la interfaz como complejos con los carboxilatos y pueden actuar como catalizadores o reactivos en reacciones sucesivas. Las bandas anchas de carboxilatos metálicos en FTIR indican la existencia de una red polimérica de aceite de linaza con iones metálicos en la estructura. Este tipo de redes pueden resultar estables en largos periodos de tiempo, una vez que se han agotado todos los aniones, todos los carboxilatos han alcanzado un estado constante y se han unido a un ion metálico. Los jabones metálicos cristalinos se forman a partir de estos sistemas ionoméricos. El primer paso de la formación de jabones metálicos es la unión a elementos libres de la cadena polimérica principal, que no estén sujetos y por ello presenten cierta movilidad.

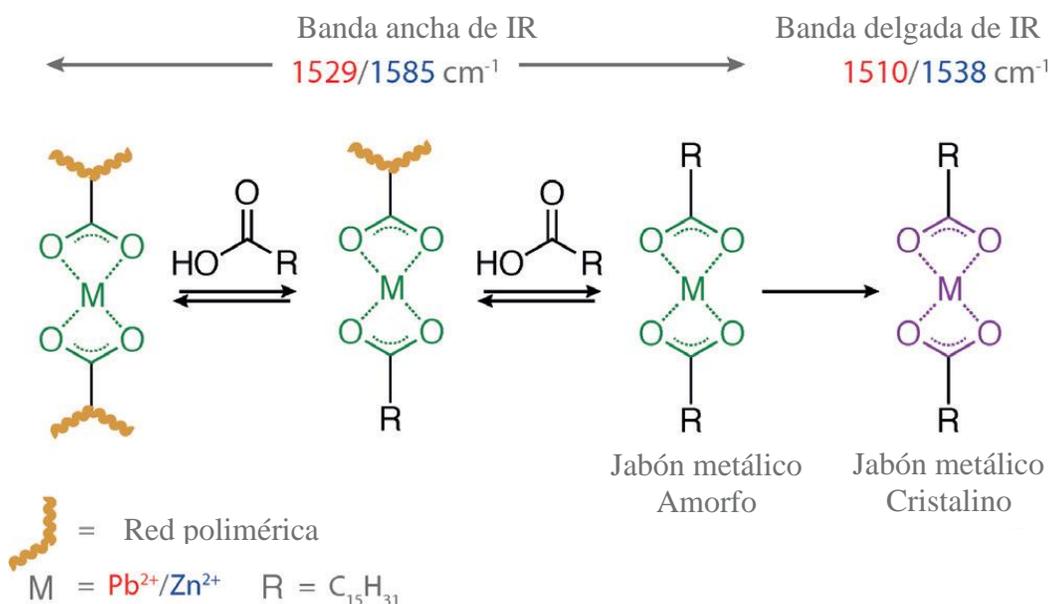


Figura 15. Mecanismo de formación de jabones metálicos cristalinos. A partir de un medio ionomérico con los grupos ácidos unidos a la cadena polimérica el primer paso es la reacción para generar ácidos grasos libres que forman los agregados de jabones metálicos amorfos que cristalizan. La imagen muestra la longitud de onda en que aparecen las bandas asociadas a la vibración de los compuestos MCOOR donde el metal corresponde a plomo (rojo) y zinc (azul).³⁹

La formación de los jabones metálicos en su estado final (cristalizado) consta de dos etapas principales, en primer lugar, al formarse, los jabones metálicos presentan un estado amorfo reversible y subsecuentemente cristalizan por medio de una reacción irreversible que resulta en grandes agregados. La cristalización a su vez está regida por la formación de un centro de nucleación del cual crecerán los demás cristales.³⁹ Las reacciones pueden resumirse de la siguiente manera:



En donde M + nR denota un ion metálico cualquiera unido a n número de cadenas de ácidos grasos R que son parte de la red polimérica, M(RCOO)_n se refiere al complejo de jabón metálico y k₊ y k₋ son las constantes de cada reacción, finalmente los prefijos a y c se refieren a los estados amorfo y cristalino respectivamente del jabón metálico. A continuación, la explicación

de los mecanismos es más compleja y se explicará más a fondo en conjunto con las condiciones que determinan cada etapa.

La descripción de la cristalización de los jabones metálicos comienza con el aglutinante, la baja concentración de ácidos grasos saturados libres de forma natural en aceites secantes indica que derivan de la hidrólisis de los enlaces éster de los triglicéridos, de los subproductos de degradación durante el secado autooxidativo y en algunos casos de las fuentes externas como los aditivos de las pinturas. Al realizar estudios sobre pintura curada se encuentran casi exclusivamente ácidos grasos saturados, entre los que están presentes naturalmente son el ácido palmítico, esteárico y ocasionalmente oleico, mientras que el diácido azeálico es formado durante la oxidación.⁵²⁻⁵⁴ Una vez que el aglutinante adquiere grupos carboxilato, los iones metálicos difunden por la superficie del pigmento lo que resulta en la formación de un ionómero. En las secciones entrecruzadas los agregados de jabones metálicos se encuentran separadas del pigmento por el aglutinante, lo que indica que los iones metálicos difundieron

El siguiente paso se refiere a la migración; considerando la masa, el impedimento estérico y la baja solubilidad de los complejos, el modelo que señala primero la formación de jabones cerca de la interfaz pigmento-aceite y luego la migración es muy poco probable. Es así como la difusión de los iones metálicos dentro del aglutinante polimerizado es un modelo mucho más aceptado. De esta forma la migración de cationes está mediada por las cargas negativas de los carboxilatos en un mecanismo tipo “hopping”; los iones de zinc y plomo se mueven al saltar de un grupo carboxilato al otro.^{5,35} Para que esta transferencia sea posible se necesita de la proximidad de las moléculas lo que a su vez requiere de la movilidad de ciertos segmentos del polímero. Las condiciones que aumentan el dinamismo del polímero incrementan a su vez la tasa de migración de iones, la variable que esencialmente controla esto es la temperatura. El aglutinante de la pintura al óleo tiene una temperatura de transición (T_g)^k entre -2 a 45°C con un ablandamiento gradual; aunque todavía hay cierta incertidumbre para capas pictóricas completamente curadas.³⁵

^k Temperatura de transición vítrea: Intervalo de temperatura en la que un material cambia de forma reversible de un estado sólido amorfo vítreo a otro líquido, suave y elástico.⁷⁴

El mecanismo de reacción continúa con la formación de fases cristalinas de jabones metálicos en las capas de pintura al óleo, donde se indica que la reacción entre el catión metálico y el carboxilato no es el paso determinante de reacción, en otras palabras, su formación es suficientemente rápida. Por otro lado, la cinética general de la cristalización es aún incierta, aunque los estudios realizados por Hermans et al en 2021 sobre probetas con palmitato de plomo sugieren que el fenómeno sigue una cinética de segundo orden.⁵⁵ Experimentos sobre las temperaturas de fusión y cristalización medidas con DSC (calorimetría diferencial de superficie), señalan que la solubilidad a temperatura ambiente de los jabones metálicos en aceite de linaza es muy baja, del orden de 10^{-3} a 10^{-4} mol% e incrementa significativamente alrededor de 80°C .^{26,55} Se encuentra también que la solubilidad no se ve alterada por la polimerización del aglutinante. De este modo, los jabones metálicos se acumulan en un estado ionomérico metaestable que evita la cristalización y que es potencialmente duradero bajo ciertas condiciones.^{26,36} Lo anterior deriva en que pueda existir una cristalización espontánea que depende de la barrera energética que debe alcanzarse para que surjan de los primeros centros de nucleación, donde la fuerza motriz es la alineación de las cadenas alquílicas para maximizar las fuerzas de Van der Waals. Una vez con el núcleo de cristalización el crecimiento de los cristales está regido por el límite de difusión, las observaciones indican que los jabones de plomo cristalizan relativamente rápido.^{35,41,55}

Finalmente, una vez formado el cristal se procede al crecimiento, todavía no son claros los factores que lo controlan; se ha sugerido que la maduración de Ostwald causa el crecimiento de jabones metálicos más grandes a expensas de los más pequeños debido a la observación de protuberancias grandes de jabones metálicos cristalinos.^{54,55} Así mismo, los agregados de jabones de plomo normalmente se localizan en la interfase entre las capas pictóricas. Por ello, se supone que el crecimiento depende de los suministros de las capas de pintura vecinas causando que los jabones metálicos aparezcan en las interfases. Otro factor se encuentra en que las capas de pintura no polimerizan homogéneamente, lo que ocasiona que tengan una menor densidad de entrecruzamiento en las secciones más profundas, y que la nucleación de las fases cristalinas sea más fácil en esas áreas. Lo que es relevante mencionar es la acción de los pigmentos de plomo como secantes produciendo un gradiente en las propiedades del polímero. Por último, la reacción o tasa de difusión tiene una fuerte dependencia de las condiciones

ambientales y de la composición de la pintura. Los grupos polares de las moléculas se adsorben en la superficie de las sales de metales de pigmentos, aunque es poco claro el mecanismo de disociación de iones metálicos. En cambio, los estudios de Hermans *et al.* indican que la existencia de los grupos COOH en el aceite envejecido del aglutinante es la fuerza motriz para la liberación de iones metálicos de los pigmentos inorgánicos.²⁶ Se encontró que la humedad es consistente con la influencia en el grado de degradación relacionada a la formación de jabones.⁵⁶ Cuando la concentración local de iones metálicos y ácidos grasos cercanos a los jabones metálicos disminuye, el gradiente de concentración aumenta, lo que causa una difusión neta de los componentes hacia la fase cristalina.^{35,36} De este modo, la pintura al óleo está sujeta a grandes cambios por el crecimiento de la fase cristalina que potencializa las reacciones de equilibrio que liberan los ácidos grasos del medio polimerizado y los iones metálicos de los pigmentos causando la descomposición de todo el sistema pictórico.

IDENTIFICACIÓN DEL PLOMO Y SUS ALTERACIONES MEDIANTE TÉCNICAS ANALÍTICAS

Identificación y caracterización

En general los estudios científicos sobre patrimonio cultural están orientados a obtener un mejor entendimiento de la estructura fisicoquímica del artefacto, así como del contexto en que se generó y su estado actual; todo con miras a garantizar su conservación, preservación y salvaguarda. Los estudios de los objetos también permiten conocer la naturaleza, composición y origen de los materiales que los conforman lo que puede ayudar, en ciertos casos, a fechar y dar procedencia. Específicamente al analizar los jabones de plomo se pretende obtener respuestas sobre su estado de conservación en el sistema de la pintura, los factores que potencian su aparición y desarrollo y, más aún, el papel que tienen en la degradación de las obras de arte. Tener conocimiento y el control sobre los factores que generan la aparición de jabones metálicos dañinos, en especial en las etapas tempranas de formación, es la medida más efectiva para prevenir las alteraciones ocasionadas por estas especies. Así mismo, esta información permite generar un plan de intervención y preservación adecuado.⁵⁷

El gran interés por los jabones metálicos en conjunto con su identificación puso en evidencia el avance rápido de las técnicas analíticas aplicadas al estudio de patrimonio cultural y su composición. Los estudios de los jabones metálicos demuestran un desarrollo tecnológico rápido que constantemente está evolucionando, implementando las técnicas más innovadoras como el uso de radiación generada por sincrotrón que permite disminuir el límite de detección.⁵⁸ Así mismo, una de las nuevas propuestas es la resonancia magnética nuclear en estado sólido (ss-RMN) que representa una técnica potente para el estudio de átomos y su ambiente químico, de la cual es posible deducir la forma en que las moléculas se encuentran unidas unas a otras. Como desventaja se tiene la baja sensibilidad por lo que existe la necesidad de una toma de muestra que puede ser de tamaño relativamente grande. Para el campo dedicado al patrimonio y según el objeto que se estudiará puede resultar imposible tomar una sección del objeto bajo estudio. Por consecuencia se ha impulsado el desarrollo de técnicas microanalíticas, no solo para esta técnica sino para muchas otras de este modo se requiere una menor cantidad de sustancia para llevar a cabo el análisis. Una ventaja que trae consigo es que los análisis se vuelven más puntuales y a su vez resultan más específicos. Son estas problemáticas las que han llevado a que se desarrollen, implementen y prefieran técnicas no invasivas y no destructivas. Lo primero se refiere a que no se intervenga la muestra mientras que la segunda a que de haber una toma de muestra esta sea recuperada después de terminar el análisis. Finalmente es evidente que el uso de una técnica que no afecte la integridad de la capa pictórica es necesario cuando el principal propósito es la preservación del objeto.

Una de las aproximaciones a la que se recurre cuando se desea estudiar un objeto designado como patrimonio cultural es el uso de una amplia gama de técnicas de análisis de forma simultánea. Con ello se pretende obtener una variedad de información complementaria sobre un mismo punto de análisis lo que finalmente responde una pregunta específica. Esta táctica permite llegar a respuestas incluso a pesar de las múltiples restricciones ligadas al estudio de estos objetos. Entre las limitantes se encuentran, las condiciones bajo las cuales se permite el análisis como lo son el tiempo con el objeto, los análisis autorizados, la manipulación, etc. En ocasiones no es posible el traslado de una obra por lo que son los equipos los que deben moverse, en otras, se deben emplear exclusivamente técnicas no invasivas ya que se prohíbe la toma de muestra. La lista de consideraciones continúa con especificaciones particulares para cada obra.

Históricamente y aún hoy en día, la microscopía óptica (OM) es una de las principales técnicas usadas para la identificación de los ingredientes de las pinturas. En la actualidad, técnicas más modernas se aplican con frecuencia para el análisis de jabones de plomo como la microscopía electrónica de barrido con electrones retrodispersados (SEM-BSE), espectroscopía de infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR), espectroscopía Raman y difracción de rayos X (XRD); y son precisamente estas las que se discutirán a mayor profundidad en los párrafos posteriores. Estas técnicas que se basan en la medición de las señales que resultan de la interacción de la materia con energía. En general, esta energía se presenta como radiación en forma de partículas u ondas electromagnéticas que, cuando se organizan en un continuo de acuerdo a sus longitudes de onda conforman el espectro electromagnético (Figura 16). Algunas de estas técnicas dan acceso a la identificación elemental de pigmentos y aditivos inorgánicos, mientras que otras permiten la identificación molecular de aglutinantes orgánicos y barnices.^{36,59} Con ello, los análisis proporcionan información sobre la composición, la morfología y la distribución de jabones metálicos tanto en pinturas como en probetas¹. Los estudios con probetas, que en esencia son ensayos controlados de capas pictóricas, son de gran importancia en este campo. Esto se debe a que los resultados obtenidos de estas muestras de referencia son fundamentales para interpretar aspectos complejos relacionados con los mecanismos de formación y migración de jabones metálicos ya que permiten el estudio bajo condiciones conocidas.

¹ Probeta: muestra creada en laboratorio bajo condiciones controladas con el propósito de usarse como referencia durante un análisis

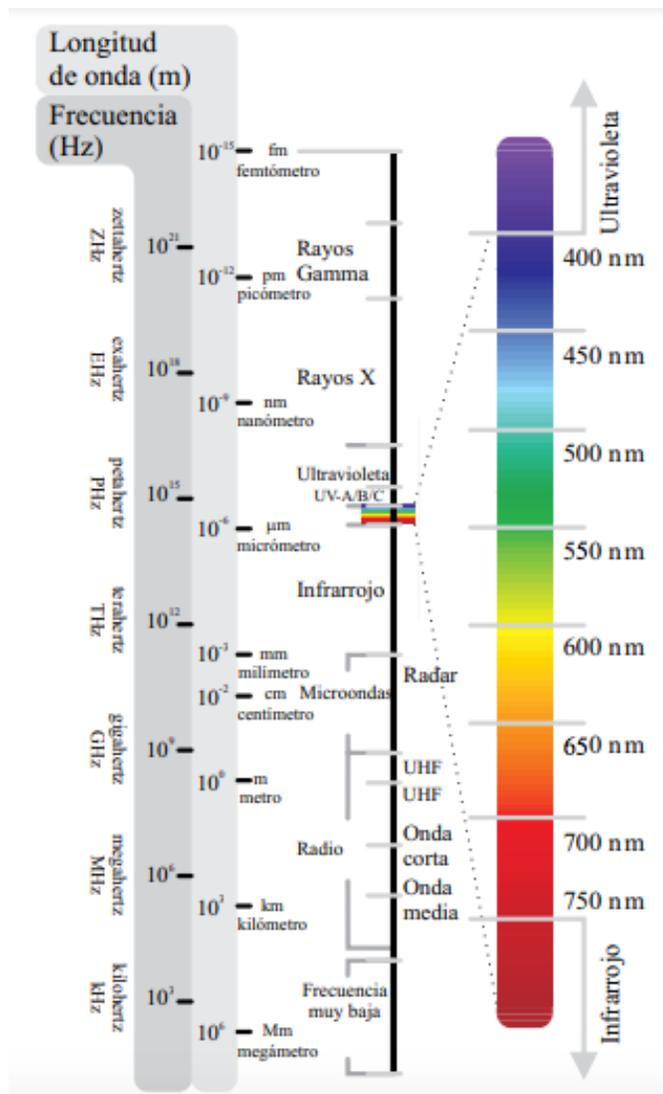


Figura 16. Espectro elegcromagnético⁶⁰

Bajo un uso estándar, una sola de estas técnicas por sí misma no es apropiada para la identificación de los carboxilatos metálicos. Por ejemplo, SEM-EDX detecta carbono, oxígeno y el metal, elementos que componen a los jabones, sin embargo, estos mismos elementos pueden encontrarse en otras formas como carbonatos y su localización elemental en un mismo punto no es suficiente para inferir una composición molecular. Así mismo con SEM-BSE, se obtiene evidencia parcial de la existencia de carboxilatos ya que no es posible hacer una identificación inequívoca solo con la imagen que se obtiene. En esta imagen con electrones retrodispersados las diferentes escalas de grises y el contraste entre ellas dependen de las diferencias entre números atómicos y cambia de acuerdo con la composición de la muestra.

En general los estudios sobre obras pictóricas siguen una metodología que va de lo macroscópico a lo microscópico y de lo no invasivo a lo invasivo evitando en la medida de lo posible los análisis destructivos o reduciendo su uso a cuando se considera que la información obtenida será de gran valor. Los análisis utilizados para el estudio y la caracterización de las piezas de arte se apegan tanto como se puede a cinco propuestas esenciales que buscan su cuidado⁶¹:

1. Respetan la integridad del objeto: resulta en técnicas que no causan ningún daño y que evitan la toma de muestra
2. Rapidez: en muchas ocasiones el tiempo con la muestra es limitado y por lo general se busca hacer muchos puntos de análisis para incrementar la representatividad
3. Universales y versátiles: la metodología se debe poder adaptar para el estudio de varias obras.
4. Alta sensibilidad: se refiere a la detección adecuada de los elementos incluso a bajas concentraciones
5. Multielementales: permite la detección de más de un solo elemento

Así mismo el análisis se divide en tres etapas que consisten en un examen visual al que le sigue de ser posible, uno *in situ*^m. Luego se lleva a cabo un análisis en laboratorio con técnicas no destructivas y finalmente un microanálisis de puntos específicos (en algunos casos puede ser semidestructivo o destructivo). En todos los casos el procedimiento depende de la información que se requiere obtener del estudio y puede ser llevado a cabo de forma integral o parcial.⁶¹

Es importante destacar que en ocasiones el análisis de los materiales constitutivos de los objetos de patrimonio cultural puede ser difícil o estar limitados debido a varios factores. Para empezar, las matrices suelen estar compuestas por mezclas complejas de pigmentos, aglutinantes, cargas, entre otros. Además, a los materiales originales se deben añadir los productos de degradación y los materiales agregados por las intervenciones ya sea aquellas realizadas hace tiempo o a las

^m *in situ* Úsese para describir la localización de algo en su lugar de costumbre o posición inalterada. En los estudios científicos aplicados sobre el patrimonio cultural se refiere a que el análisis se haga en el mismo lugar donde se encuentra el objeto y es por ello que se requieren equipos portátiles.⁷⁴

recientes. A esta heterogeneidad, se le debe sumar que debido a que las muestras proceden de bienes culturales sólo se dispone de cantidades muy pequeñas de muestra. En materiales orgánicos se debe considerar que la identificación de polímeros sintéticos no siempre es precisa debido a que el curado genera copolímeros que a su vez contienen aditivos difíciles de diferenciar. En cuanto a los análisis se debe tomar en cuenta las capacidades y alcances de una técnica, por ejemplo, hay técnicas que no tienen una gran penetración por lo que los resultados son de la superficie. Aún teniendo en cuenta estas problemáticas, en la mayoría de los casos el estudio de estos materiales es posible por medio del uso del conjunto de técnicas adecuadas.⁶² En cuanto a los artículos que se discutirán a continuación la mayoría empleó un método invasivo con una toma de muestra microanalítica y cada uno utilizó una metodología determinada para hacer la identificación, a continuación, se hablará un poco de cada uno.

Microscopía

La microscopía consiste en un arreglo que permite obtener una imagen aumentada de una muestra de tal forma que permite al observador distinguir con mayor detalle los objetos. Esta técnica genera una imagen del registro de una señal emitida o reemitida por un objeto después de haber sido bombardeada con una fuente de radiación. En la actualidad existen dos tipos de microscopía: la óptica que utiliza lentes y su fundamento es la interacción entre luz en el intervalo visible y la materia, en segundo lugar, está la microscopía electrónica que emplea bobinas y la interacción es entre un haz de electrones y la materia.⁵⁷

Microscopía óptica

La microscopía óptica es una de las técnicas más antiguas utilizadas para la identificación de pigmentos. Por lo general y basado en las técnicas de petrografía se puede realizar una identificación de los componentes de los pigmentos de origen mineral por medio de las características observables. Para ello se hace uso de cuatro filtros principales: microscopía compuesta, microscopía de luz polarizada, fluorescencia con luz UV y campo oscuro.⁵⁷ Aunque es una técnica rápida, que requiere poca muestra y de bajo costo para la caracterización de minerales aún cuando se encuentran como mezclas complejas, la principal desventaja es que se necesita un alto grado de experiencia para lograr una correcta interpretación de la micrografía.

También es importante tener en cuenta que se necesita una laboriosa preparación de muestra antes de comenzar los estudios.^{57,63}

Bajo luz polarizada en el plano, el blanco de plomo forma partículas cristalinas traslúcidas sin color de tamaño muy fino. Cada uno de sus dos constituyentes presenta una morfología característica, mientras que las partículas de cerusita aparecen como platos redondeados que tienden a ser grandes, la hidrocerusita exhibe una apariencia que tiende a ser más prismática y de tamaño más pequeño (Figura 21). Es importante mencionar que el proceso de síntesis afecta tanto el tamaño de partícula como la morfología, por lo que las partículas pueden variar de lo reportado. Bajo polarización cruzada el blanco de plomo presenta birefringencia que se puede notar fácilmente en la cerusita y en menor medida en la hidrocerusita.³¹

Por otro lado, los jabones de plomo presentan una morfología característica que se puede identificar fácilmente mediante técnicas microscópicas, y en ocasiones a simple vista.³⁴ Al observar la superficie se puede apreciar las protuberancias generalmente de colores blancos o amarillentos relacionadas con los jabones metálicos. La microscopía óptica, la técnica más sencilla, permite identificar los agregados de carboxilatos en las secciones transversales que aparecen como masas transparentes o blancuzcas opacas de formas circulares con diámetro de 10 a 200 μm que pueden llegar a crecer hasta 500 μm .⁴³

La OM permite observar las secciones transversales en su totalidad, detectar los agregados, el número de capas afectadas por el fenómeno y las diferencias con las partículas circundantes. Esta clase de análisis permitió determinar que los jabones de plomo tienen una localización preferencial, tienden a formarse cerca de la interfase de las capas de pintura, lo cual se asocia a la nucleación y el crecimiento de los cristales.²¹

La Figura 17 muestra un ejemplo claro de un cristal de jabón metálico originado en la base de preparación que ha atravesado varias capas superiores de pintura hasta que llega a la superficie, como es observado en el *Retrato de Marten Soolmans* (1634) por Rembrandt van Rijn (Rijksmuseum, Amsterdam).⁶⁴ En ella un acercamiento de la superficie permite identificar la zona afectada donde entre las grietas se observan puntos blancos, por otro lado la sección transversal muestra una clara apariencia traslúcida y nebulosa característica de los jabones de plomo.

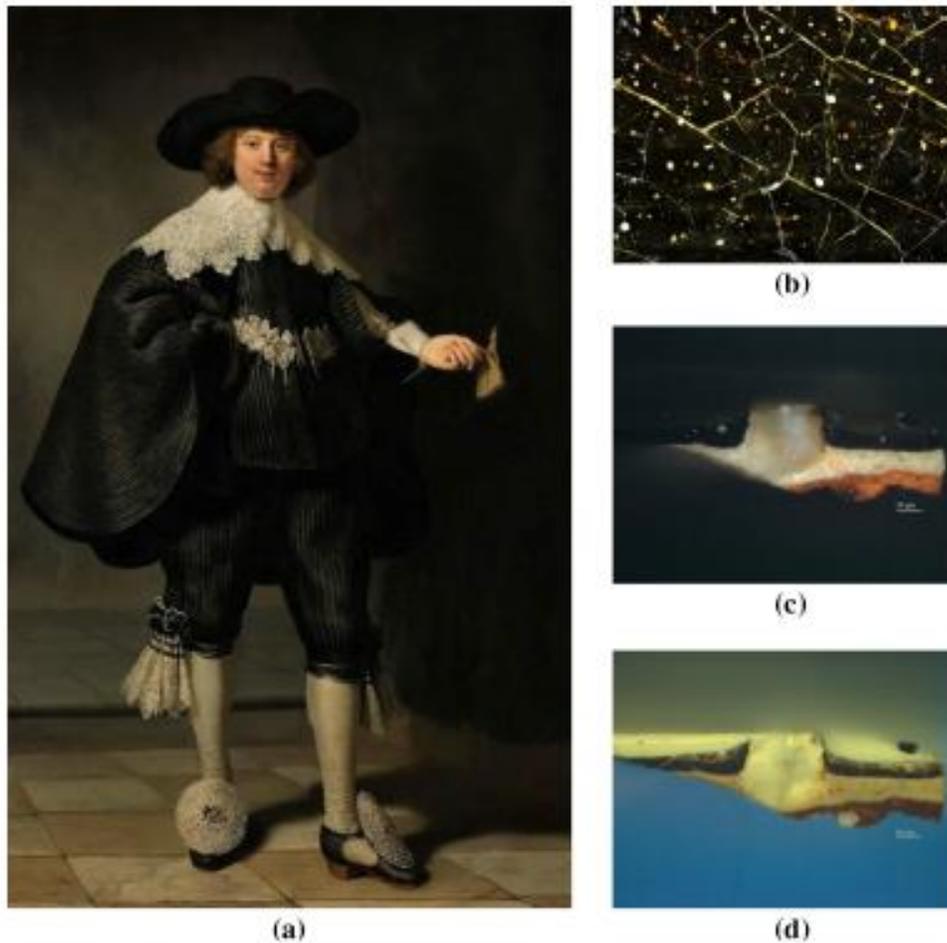


Figura 17. Rembrandt van Rijn, *Retrato de Marten Soolmans*, 1643, óleo sobre tela, 207.5 cm x 132 cm, Rijksmuseum, Amsterdam, Países Bajos. En el detalle de arriba, se aprecia la superficie del cuadro con los puntos blancos correspondientes a las protuberancias de los jabones de plomo. Abajo, las secciones transversales de las muestras extraídas permiten ver los agregados traslúcidos del jabón de plomo que rompe la uniformidad de los estratos sucesivos. Micrografías bajo luz visible y con iluminación ultravioleta (365 nm).

Aunque la OM es una técnica fácil de emplear y proporciona resultados de alta importancia para el estudio de la estratigrafía de pintura, su principal desventaja es la baja especificidad química.^{63,64} A continuación, se presenta otra sección transversal correspondiente a la pintura que decora un altar gótico del siglo XV donde se ha identificado la presencia de jabones metálicos en una capa de blanco de plomo. Ahí los jabones aparecen como granos o áreas traslúcidas con una coloración diferente al resto de la capa.³

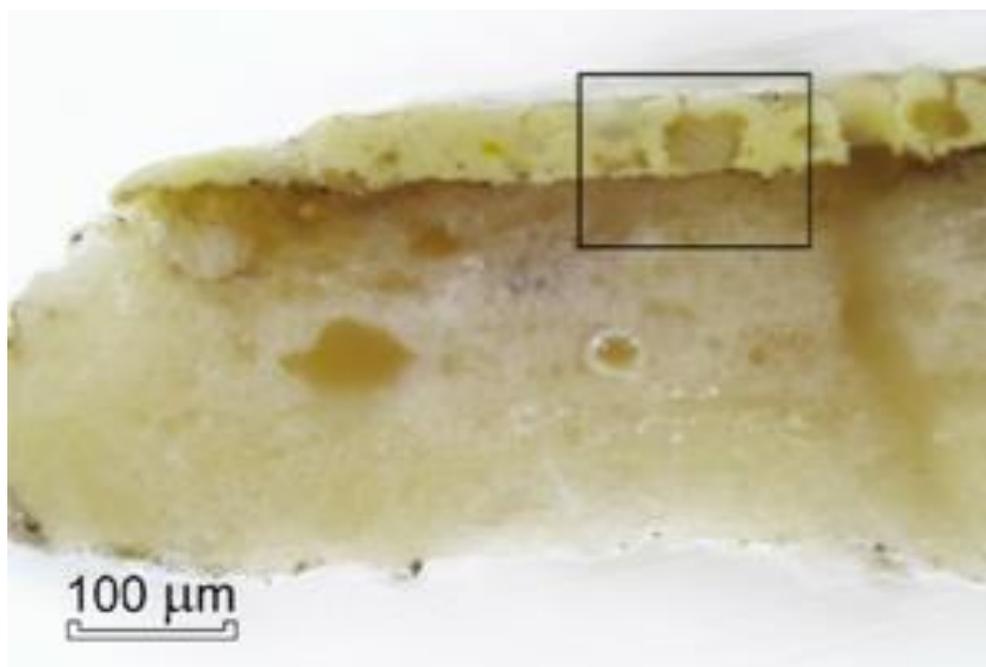


Figura 18. Sección transversal bajo luz normal de una muestra pulida de la pintura que decora un altar gótico del siglo XV, en el recuadro se muestra el jabón de plomo como un agregado traslúcido.

El uso de diferentes iluminaciones por medio de filtros proporciona más información sobre el comportamiento de la muestra, por ejemplo, el pleocroísmo en luz polarizada o la birrefringencia con luz polarizada cruzada. Esos comportamientos característicos permiten la identificación de una muestra mineralógica. Bajo luz visible los jabones de plomo se observan como inclusiones en las capas pictóricas formando agregados que aparecen traslúcidos (en su totalidad o solo los bordes) como se muestra en la Figura 18 y que en ocasiones es difícil de identificar.³

Por otro lado, cuando la luz que se utiliza se encuentra desplazada fuera del intervalo visible hacia mayor longitud de onda en el UV, los materiales presentan un comportamiento diferencial. Por ejemplo, bajo radiación UV (365 nm) los jabones se aprecian mejor debido a la fluorescencia característica que difiere de la matriz que lo contiene.^{46,63} Así, la fluorescencia de los agregados de plomo varía permitiendo la distinción entre las diferentes partículas de los pigmentos, de hecho el pigmento inalterado no muestra una fluorescencia detectable en determinados

intervalos de luz UV mientras que los datos indican que la formación de jabones de plomo y los cambios químicos en los bordes de las partículas de pigmento se caracterizan por una fuerte reacción a la luz en esta longitud de onda.^{36,65} Aún más los jabones de plomo muestran una diferencia en la fluorescencia en el proceso inicial de saponificación y después de la formación de agregados lo que permite su distinción.

En el estudio de Platania *et al.* en 2020, se analizó la mineralización de jabones de plomo en secciones transversales tomadas de un panel lateral medieval de la Edad Media tardía, originalmente ubicado en el altar de la iglesia de Skjervoy (Troms) en el norte de Noruega, actualmente pertenecientes a Museo de Historia Cultural de la Universidad de Oslo. Siguiendo el protocolo común se comenzó por la observación de las muestras con microscopio bajo diferentes filtros, a la cual se siguió con técnicas analíticas más complejas (SEM-EDX y espectroscopía Raman como se presenta más adelante).²¹ Con microscopía óptica de luz visible se observaron zonas con productos secundarios que aparecen con una coloración distinta y bajo luz UV tienen una fluorescencia de color amarillo característico. Las secciones transversales en microscopía óptica con luz visible aparecen como partículas anaranjadas de diferentes tamaños con distribución homogénea, bajo filtro de luz UV se observa una asociación a bultos altamente fluorescentes, que pueden indicar la presencia de jabones metálicos. En estas muestras se identificaron productos secundarios generados de la conversión de jabones de plomo a nuevas fases minerales. La combinación de un centro blancuzco (jabón) rodeado de un compuesto anaranjado (producto secundario) sugiere la presencia de mineralización de los carboxilatos metálicos que, en esta obra, se identifican como óxidos de plomo y se asocian a carboxilatos de plomo.



Figura 19. Pinturas que decoran el tablero lateral del altar de Skjervoy, en las micrográficas de las secciones transversales se observan las capas de pintura y en círculos rojos se encuentran identificados los jabones metálicos que aparecen traslúcidos bajo luz normal campo oscuro y que se presentan una fluorecencia naranja característica de productos de remineralización cuando se observan con filtro ultravioleta a 365nm.²¹

Microscopía de barrido electrónico SEM

A pesar de que la microscopía óptica es de gran utilidad y en varias ocasiones permite realizar una identificación parcial de una muestra, existe un límite después del cual no es posible obtener una imagen resuelta con microscopía con luz visible. Una mejor imagen se obtiene al usar electrones en su lugar. Aunque los principios son similares las practicidades operacionales son diferentes. La microscopía electrónica obtiene magnificaciones que se encuentran en un intervalo de $10-10^6\times$. Una de las principales desventajas es que las moléculas de aire interaccionan con el haz de electrones por lo que las muestras se deben analizar a bajas presiones o bajo vacío.⁶⁶ La microscopía electrónica de barrido genera imágenes en blanco y negro, cuyo contraste proporciona la sensación de una tercera dimensión. Dado que se logra un mayor aumento que con MO, la textura y la morfología se puede estudiar a mayor profundidad. Cuando se acopla a otras técnicas también se puede hacer un análisis químico elemental en micro áreas.⁶⁷

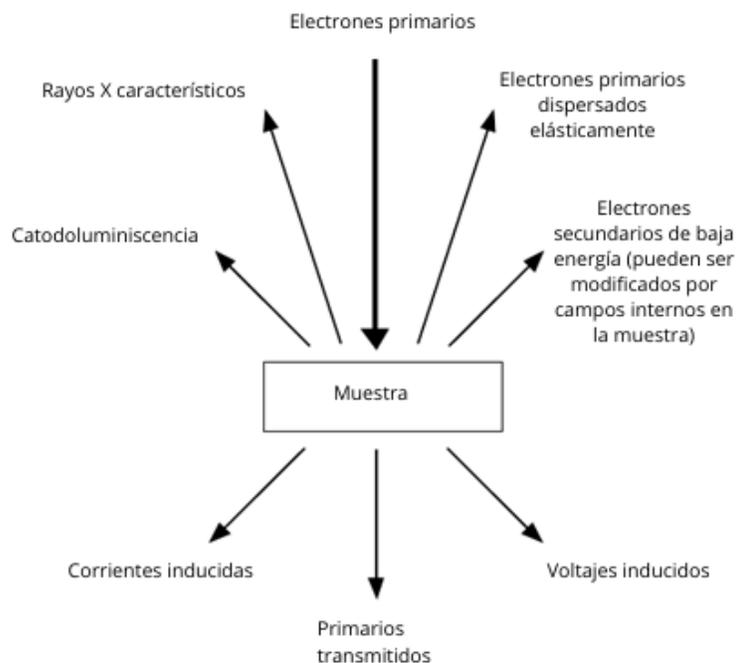


Figura 20. Tipos de interacciones de los electrones con los materiales⁶⁶

Las señales más importantes son:

1. Electrones secundarios
2. Electrones retrodispersados
3. Fluorescencia de rayos X

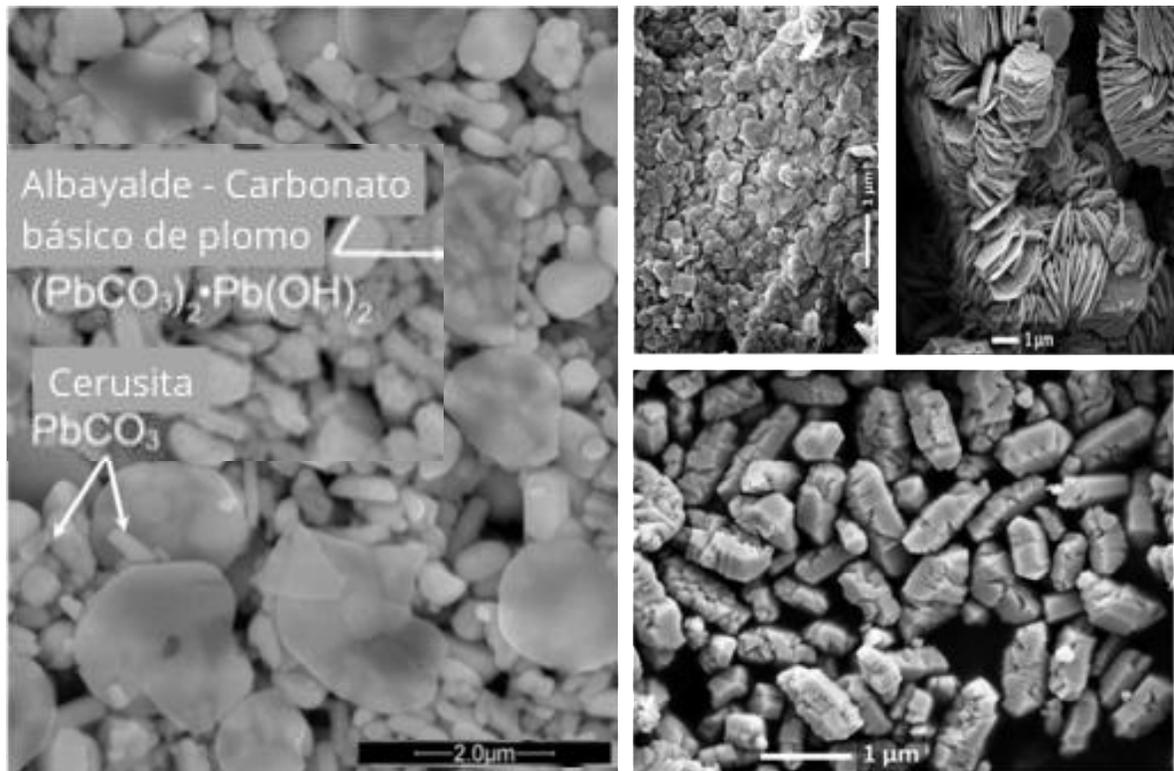


Figura 21. Caracterización de la morfología del blanco de plomo por medio de SEM, las imágenes muestran las partículas alargadas de cerusita y las hexagonales de hidrocerusita.^{14,15}

La imagen obtenida por SEM con electrones secundarios que se presenta arriba muestra las morfologías del blanco de plomo y permite identificar la cerusita y la hidrocerusita por medio de sus estructuras características.^{14,15} La microscopía electrónica de barrido con electrones retrodispersados (SEM-BSE) o acoplada a espectroscopía de energía de difracción de rayos X (SEM-EDX) representa una herramienta esencial para observar, identificar y detectar los jabones metálicos y su morfología.⁵⁶ La principal ventaja de la microscopía es la alta magnificación que alcanza, lo que permite observar las muestras a nano escala.³⁶ Bajo SEM-BSE se obtiene información de la morfología estructural interna y se caracteriza por proporcionar imágenes características donde las zonas amorfas y oscuras se asocian a un contenido altamente orgánico, las zonas más brillantes y claras se refieren a elementos pesados, en este caso plomo.^{3,57} Por otro lado, SEM-EDX permite determinar la composición elemental, que resulta ser otro factor que puede indicar la presencia de jabones metálicos y los procesos de mineralización.⁵⁷

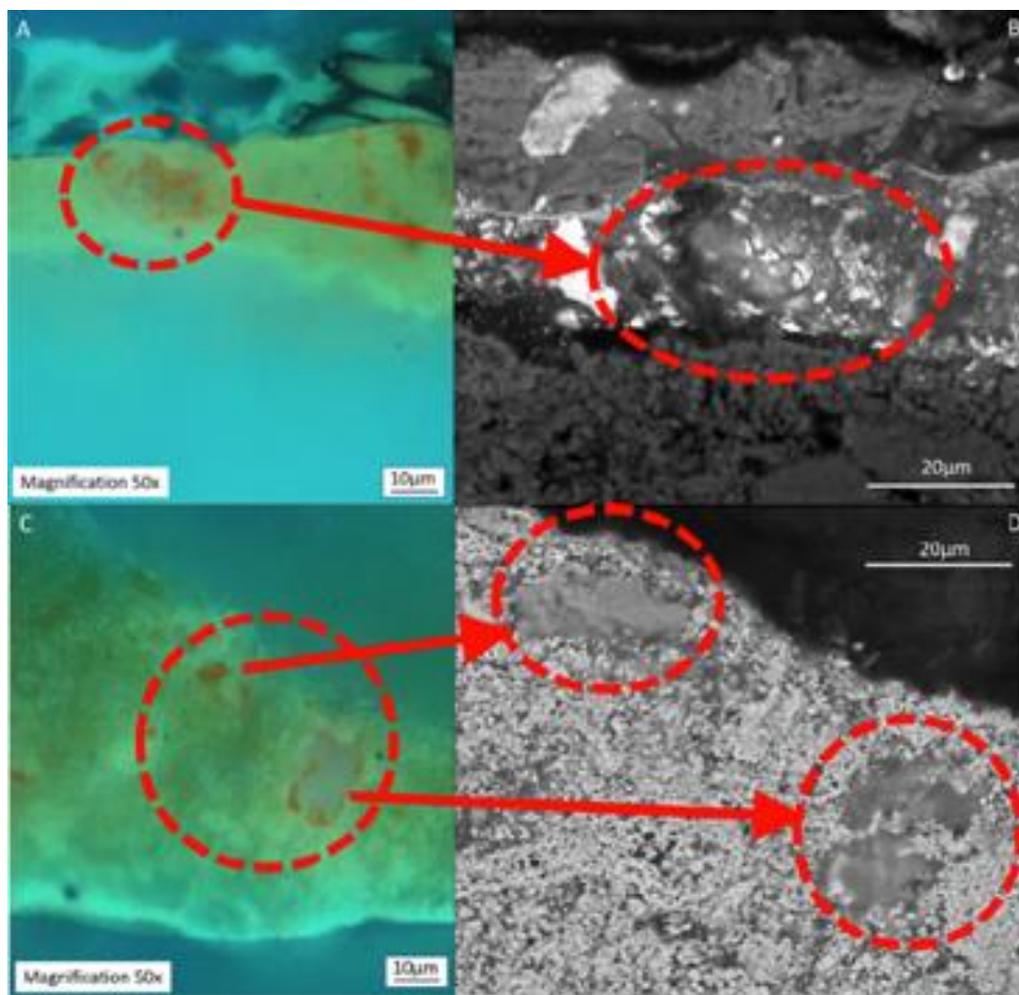


Figura 22. Detalles de las secciones transversales del altar de Skjervoy con luz ultravioleta y SEM-BSE que muestra la morfología característica de los jabones de plomo que aparecen como zonas grises más oscuras que el resto de la capa por el aumento de carbono en la muestra.²¹

Las imágenes generadas por SEM-BSE se caracterizan por ser monocromáticas con diferentes escalas de grises donde las regiones altamente retrodispersadas corresponden a las zonas más brillantes y con mayor número atómico y, las zonas menos retrodispersadas aparecen con grises más opacos.⁵⁷ El blanco de plomo tiene una alta capacidad de retrodispersar electrones debido al alto número atómico del plomo y a la alta cantidad del elemento en el pigmento le dan un alto brillo, en cambio, los jabones de plomo son menos retrodispersantes debido al gran contenido orgánico. En secciones transversales que presentan saponificación, se observan ambas clases, el plomo sin ninguna degradación como un gris brillante que se puede distinguir de las zonas donde

el pigmento se ha disuelto y por ello es más oscuro y opaco. En la imagen superior con SEM-BSE, la saponificación se caracteriza por partículas grises brillantes bien definidas y altamente retrodispersadas que corresponden al blanco de plomo, a ellas las rodean los jabones metálicos que aparecen de color grises oscuro amorfos.²¹ Adicionalmente los jabones de plomo tienen una estructura laminar, sobre todo hacia el centro de las inclusiones o estrías que representan los agregados que han precipitado.^{3,21} En el mismo estudio sobre el altar gótico la imagen con SEM-BSE confirma las observaciones bajo microscopio óptico al presentar una morfología característica.³

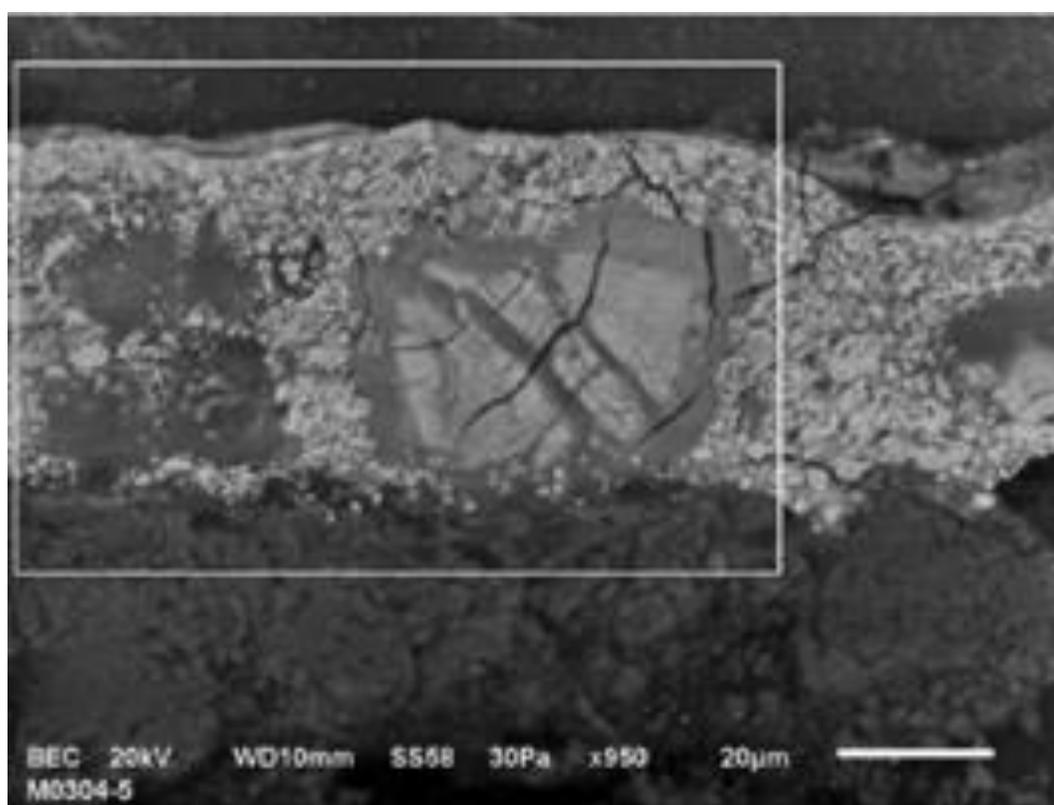


Figura 23. Sección transversal de una pintura gótica del siglo XV observada con SEM-BSE que muestra la estructura lamelar del jabón de plomo con estrías que atraviesan la muestra. El contraste indica la presencia de dos composiciones distintas donde la más oscura contiene mayor proporción de elementos con número atómico bajo.

Al analizar una muestra del *Tríptico de Sherborne*, una obra de autor desconocido del siglo XV, Keune y Boon utilizaron como primera aproximación una combinación de técnicas de

microscopía. Con la óptica se puede identificar dos partículas grandes que abarcan gran parte de la sección transversal, a la derecha una partícula grande que corresponde al pigmento de plomo en proceso de degradación mientras que a la izquierda se encuentra un agregado más grande y traslúcido que se identifica como un jabón de plomo. Con electrones retrodispersados, la escala de grises de la imagen revela la existencia de tres capas diferentes. Se observa que el agregado a la izquierda presenta una morfología compleja con una estructura interna laminar. Estas fracturas y la manera en que parece deformar las capas superiores son características de los jabones. El contraste de gris ocasionado por las diferentes densidades electrónicas indican que coexisten una fracción orgánica y otra de metales pesados. Por otro lado, la partícula de la izquierda aparece brillante lo que se explica por su alto contenido de plomo.²³

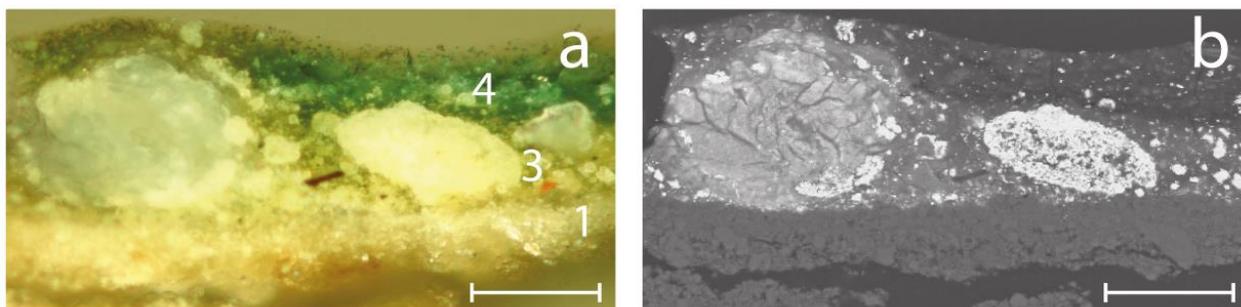


Figura 24. Sección transversal del Tríptico de Sherborne, de autor desconocido, siglo XV, Dorset, Reino Unido. La microscopía óptica con luz normal muestra lado a lado un agregado de jabón de plomo que empieza a deformar la capa superior y a la derecha una partícula grande de pigmento de plomo. El jabón de plomo en luz normal aparece traslúcido mientras que en SEM-BSE se presenta de color gris opaco con apariencia lamelar, por otro lado el pigmento es de color sólido y bajo SEM-BSE es brillante debido al predominio del plomo que posee un alto número atómico.

A continuación, se retoman las imágenes que muestran en su trabajo de tesis de Camacho y Mederos⁶⁸ donde se realizaron estudios con microscopía con luz visible y con SEM-BSE. En ellos se sugiere la presencia de jabones de plomo por medio de su apariencia característica. Según los jabones de plomo se pueden identificar en la pintura anónima del coro alto del templo de San Fernando de la Ciudad de México titulada “San Fernando y San Luis, entre papas, obispos y doctores seráficos”. En las zonas blanquecinas de la imprimatura donde se identificó plomo, carbono y oxígeno se observa también un agregado grande traslúcido de plomo bajo

microscopía óptica que a su vez muestra una estructura laminar característica bajo SEM-BSE. En el mismo texto los autores recalcan eventos por los cuales creen que la formación de agregados se haya acelerado.⁶⁸ Se requieren más estudios para determinar la presencia inequívoca de jabones de plomo.

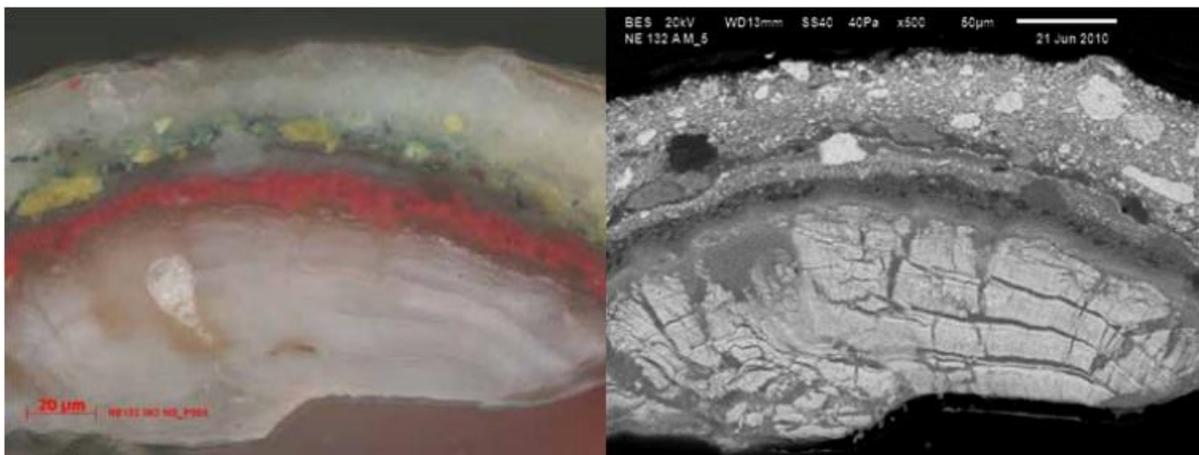


Figura 25. Secciones transversales observadas con luz polarizada (izq) y SEM-BSE (der) de una muestra de *San Fernando y San Luis, entre papas, obispos y doctores seráficos*.⁶⁸

Las técnicas SEM tienen limitaciones técnicas en su resolución espacial y de profundidad de 1-5 nm y 10-1000 nm respectivamente, el límite de detección con EDX es de aproximadamente 0.1 %m/m para materiales puros. La calidad de las imágenes BSE dependen de la rugosidad de la superficie y la detección de los elementos ligeros se limita a cuando están presentes en concentraciones pequeñas.^{36,63}

Técnicas espectroscópicas vibracionales

La espectroscopía consiste en la medición e interpretación de fenómenos de absorción, dispersión o emisión de radiación electromagnética que ocurren cuando esta interacciona con la materia. La representación de la distribución de intensidad de la radiación absorbida o emitida por la muestra en función de su longitud de onda es lo que se conoce como espectro, cuya interpretación proporciona información sobre la naturaleza de la materia bajo análisis.⁶² En el campo del patrimonio y ciencias de la conservación se han desarrollado aplicaciones amplias de la espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) y la espectroscopía Raman.

Ambas son técnicas que se pueden aplicar directamente sobre la obra, *in situ*, de forma no invasiva y no destructiva, y también puede usarse sobre muestras en micro escala o en secciones transversales.^{18,37} Una de las particularidades a destacar es que son las principales técnicas utilizadas para monitorear las características de probetas, que proveen información de una referencia controlada. A pesar de la valiosa información que proporcionan, el estudio de probetas ha encontrado que existen grandes discrepancias con los resultados de los análisis sobre casos reales.³⁵ Aun así, esta información es invaluable porque proporcionan un punto de partida sobre las propiedades espectroscópicas de los jabones metálicos.

Espectroscopía infrarroja

La espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) es una técnica instrumental que se basa en la interacción de la materia con la radiación en el intervalo infrarrojo. La identificación se hace por medio de la asociación de las vibraciones moleculares características a grupos funcionales específicos en las moléculas.⁵⁹ Como su nombre lo indica, esta espectroscopía utiliza la radiación en la región de infrarrojo, que posee una energía similar a las pequeñas diferencias energéticas entre los distintos estados vibracionales y rotacionales de las moléculas. Al existir una absorción de radiación infrarroja por parte de una molécula se produce un movimiento vibracional en los átomos que la componen; cuando este genera un cambio notable en la sumatoria de momentos dipolares se traduce a una señal característica que se asocia a un acomodo específico de átomos. Es decir, que se pone en evidencia los enlaces existentes en las moléculas orgánicas, lo que permite determinar los grupos funcionales por sus vibraciones características a determinadas longitudes de onda. La energía absorbida no perturba la naturaleza de la molécula, sino que solo intensifica el movimiento natural de los átomos.

El espectro IR se extiende desde el visible hasta la región microondas. La región infrarroja se divide en tres zonas: IR cercano (NIR), IR medio (MIR) e IR lejano (FIR). La mayoría de las aplicaciones analíticas, se sitúan en la región intermedia con número de onda de 4000 a 500 cm^{-1} (o longitud de onda de 2.5 a 20 μm).

El análisis de los bienes culturales mediante FTIR permite, en primer lugar, caracterizar los materiales constitutivos y la técnica de ejecución de una obra de arte, además con frecuencia

contribuye a distinguir secciones con intervenciones posteriores debido al uso de componentes diferentes a los originales.³⁷ En segundo lugar, ayuda a estudiar las alteraciones y determinar sus posibles causas, por ejemplo, a través del análisis de secciones transversales se ha logrado entender a mayor profundidad la formación de jabones metálicos no solo de plomo sino también de zinc, calcio o cobre.²⁵ Finalmente, puede ser una herramienta para asesorar las intervenciones de restauración, realizando análisis preliminares, comprobaciones analíticas y empleando métodos de envejecimiento con modelos de laboratorio que permitan reproducir el envejecimiento natural de un objeto.⁶²

Las vibraciones de enlaces existentes en las moléculas que se producen en el infrarrojo (IR) son de tensión y flexión. Las vibraciones de tensión, también denominadas de estiramiento o elongaciones dan lugar a cambios en la distancia de enlace. Pueden ser simétricas y asimétricas. Las vibraciones de flexión (deformación), producen cambios en el ángulo de enlace. Se clasifican en vibraciones de deformación en el plano (de tijera y balanceo) y fuera del plano (cabeceo o sacudida y torsión). En las moléculas de más de tres átomos, además de las vibraciones descritas, pueden producirse interacciones o acoplamientos que dan lugar a cambios en las características de las vibraciones.⁶²

La espectroscopía infrarroja identifica los grupos funcionales de los aglutinantes, barnices y adhesivos orgánicos naturales (aceites, resinas, ceras, proteínas y gomas) polímeros sintéticos (acrílicos, epóxidos, poliamidas, poliésteres, vinílicos, etc.) y aniones inorgánicos poliatómicos como los carbonatos, sulfatos, silicatos, oxalatos y nitratos existentes en morteros, preparaciones y capas pictóricas (por ejemplo, la azurita, malaquita, albayalde, carbonato de calcio, yeso, etc.). Mediante esta técnica es posible determinar los cambios químicos, así como evaluar y monitorizar el grado de deterioro de un material. En algunos casos, en el análisis por FTIR se han identificado productos de alteración de determinados materiales, como pueden ser los oxalatos presentes e las pátinas.

El blanco de plomo, al ser una mezcla, muestra señales asociadas a cada uno de sus componentes. En principio, para la hidrocerusita en infrarrojo se identifican bandas intensas asociadas al estiramiento del grupo carbonato en 1405 (estiramiento C-O), 1045 (estiramiento C-O) y 693-680 cm^{-1} (flexión en el plano de C-O). El estiramiento del grupo hidroxilo se observa como una banda débil alrededor de 3530 cm^{-1} en cada uno de los espectros.^{18,44} Además la banda

en 835cm^{-1} corresponde a la presencia de carbonato de plomo o cerusita (PbCO_3). A continuación, se muestra el espectro de FTIR para una muestra de blanco de plomo.

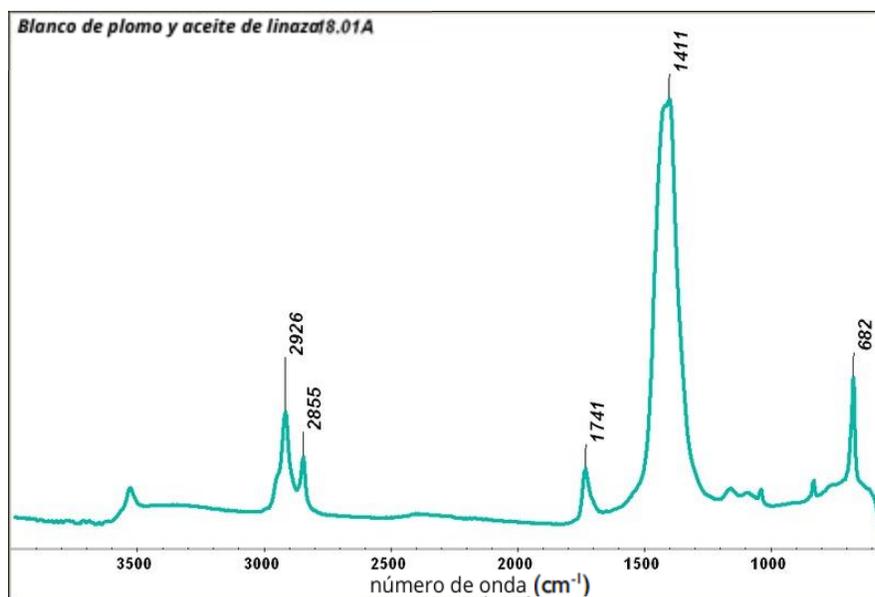


Figura 26. Espectro de FTIR para el blanco de plomo

En su estudio Garrappa *et al.* utilizaron un enfoque no invasivo donde identificaron jabones metálicos mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), espectroscopía de fluorescencia de rayos X (XRF) y difracción de rayos X de polvos (PXRD). La metodología se seleccionó especialmente para el análisis de las muestras: pinturas en miniatura. Las miniaturas son una clase de retratos de pequeño formato elaborados entre los siglos XVII y XIX que representan una clase específica y significativa del campo del arte europeo. El análisis de estos objetos resulta complejo debido a que no se permite la toma de muestras porque incluso los más pequeños cambios en la superficie son muy notorios, lo cual no sucede con las obras de gran formato. La aproximación multianalítica no invasiva que se empleó consistió en una combinación complementaria útil para la identificación preliminar de áreas afectadas por la saponificación. Al enfocarse en los resultados obtenidos por FTIR, el proceso de saponificación puede ser identificado por la aparición de las bandas anchas e intensas alrededor de 1540 y 1515 cm^{-1} (Figura 27), donde la primera señal corresponde al estiramiento asimétrico del grupo COO^- característico de los jabones de plomo. En este estudio se identificó por primera vez estas especies de plomo en miniaturas.¹⁸

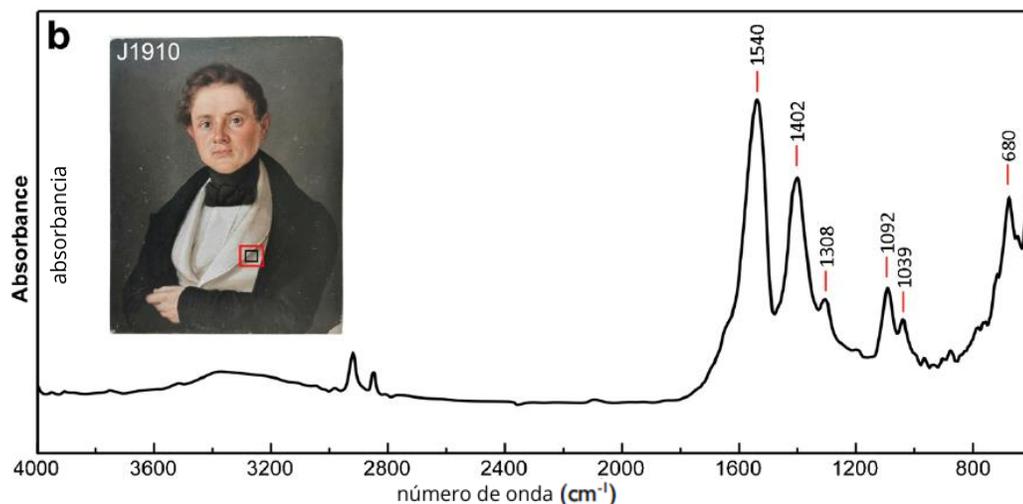


Figura 27. Espectro FTIR de *Retrato de un hombre joven con chaleco blanco* de alrededor de 1840, autor desconocido de Europa Central Viena, pintura en miniatura (8 cm x 10.3 cm). La banda en 1540 cm^{-1} muestra evidencia de la presencia de carboxilatos de plomo.¹⁸

En el mismo estudio, en la muestra J2037, se encontró la presencia de este pico ancho de carboxilato dividido en tres bandas de absorción posicionadas en 1556 , 1540 y 1520 cm^{-1} , la separación se puede explicar como una distorsión geométrica de los grupos carboxilato alrededor de los iones de plomo (Figura 28). Así mismo se reporta que un aumento en la cristalinidad provoca el desplazamiento a menor número de onda de la banda de absorción de los carboxilatos de plomo.

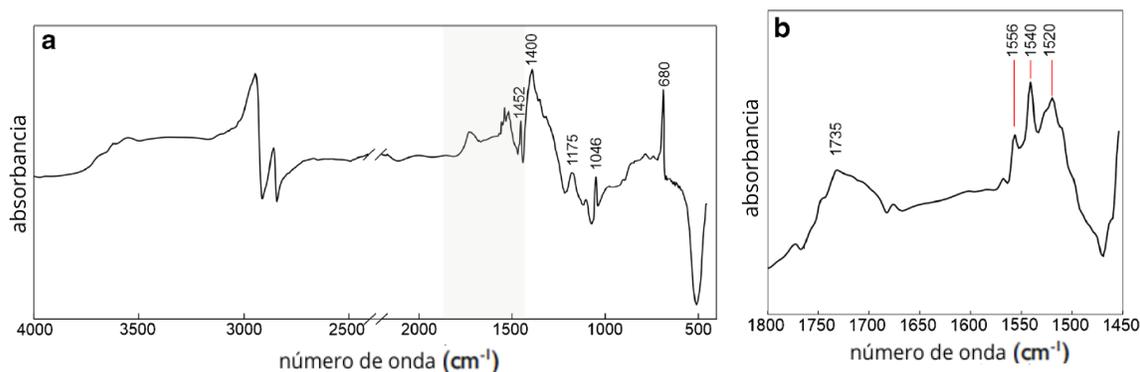


Figura 28. Espectro FTIR de la miniatura *Retrato del Emperador Joseph I de Hamburgo* alrededor de 1690, autor desconocido, Europa Central, Viena. El espectro muestra bandas asociadas a los carboxilatos de plomo, en el detalle en el intervalo de 1450 a 1800 cm^{-1} se identifican tres bandas asociadas a carboxilatos amorfos.¹⁸

Otra evidencia que indica la formación de jabones se observa cuando la banda del grupo éster en los aceites (1745 cm^{-1}) aparece muy débil en las áreas altamente saponificadas, debido a la progresiva desaparición del grupo funcional. Alternativamente, el análisis sobre pintura moderna con FTIR han revelado una banda de absorción ancha en 1520 cm^{-1} que sugiere que dichos jabones se encuentran en un estado amorfo.⁴⁴ Finalmente, como lo indican las probetas de referencia del estudio de Svarcová *et al.*, los jabones de plomo también presentan señales características ligadas a la cadena alquílica de la molécula, las cuales ocasionan una progresión de bandas en el espectro IR relacionadas al acoplamiento del balanceo de CH_2 ($1360\text{-}1150\text{ cm}^{-1}$) y el estiramiento del esqueleto C-C ($1150\text{-}950\text{ cm}^{-1}$) de la cadena alifática. Las posiciones y el número de bandas difieren de acuerdo con el número de unidades de metileno. En la siguiente imagen se puede observar el espectro de una probeta a la que se le hizo un seguimiento durante su envejecimiento, la presencia de determinadas bandas en conjunto con la desaparición de otras sugieren la progresiva aparición de carboxilatos de plomo.³

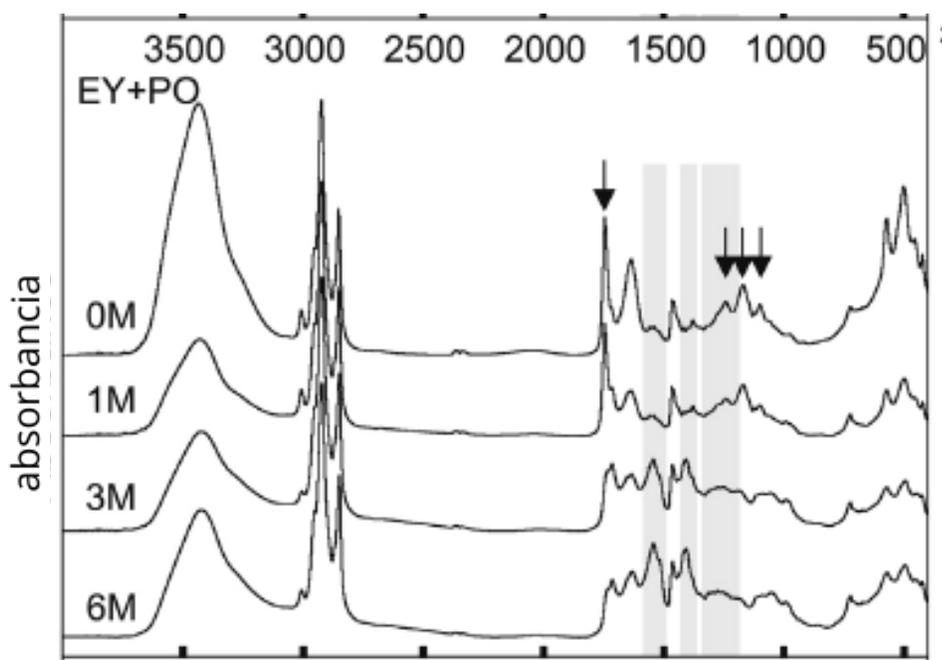


Figura 29. Espectro de FTIR de probetas con una mezcla de yema de huevo y aceite después de 0, 1, 3 y 6 meses de secado. Las fechas señalan las bandas asociadas a triacilgliceroles que van desapareciendo a expensas del crecimiento de aquellas relacionadas con los carboxilatos de plomo indicadas por los recuadros grises.³

Ortiz Miranda et al. analizaron las pinturas al óleo de Georgia O'Keeffe entre 1924 y 1950, en ellas se identificó un fuerte fenómeno de degradación que se relacionó con una alta concentración de protuberancias de jabones de plomo. Este periodo de la artista resulta especialmente interesante debido a que, por la alta demanda que tuvo en estos años, dejó de preparar sus propios lienzos. De acuerdo con el estudio, los lienzos imprimados comercialmente son ricos en carboxilatos metálicos y, por lo tanto, son la causa de la alta reactividad de las pinturas producidas en estos años y que conduce a que muestren una degradación considerablemente mayor que otras obras de la misma autora. Para la determinación se hizo el estudio sobre cuatro obras: *Pink and Green*, *Storm Cloud*, *Lake George*, *A Man from the Desert*, *Pederal*, a esta lista se añadió un lienzo preparado comercialmente; las primeras dos obras se pintaron sobre lienzos comerciales que se han imprimado de forma industrial y fueron realizados entre 1924 y 1950, estas exhiben claros síntomas de protuberancias mientras que las dos últimas se hicieron sobre lienzos imprimados por la misma artista. En lo que respecta a este trabajo, en los espectros se pueden observar las cuatro bandas distintivas del blanco de plomo (3536 , 1400 , 1045 , 838 y 681 cm^{-1}). También se aprecian las bandas características del medio oleoso, las de los grupos alquilo, metilo y metileno, justo debajo de 3000 cm^{-1} y el grupo carbonilo de los ésteres en 1740 cm^{-1} . De los espectros se puede deducir que *A Man from the Desert* y *Pederal* tienen una composición muy similar a la de lienzos comerciales donde aparecen carboxilatos metálicos en estado amorfo que se asocian a la banda en 1520 cm^{-1} . Así mismo la banda característica del grupo éster que aparece en 1740 cm^{-1} cuando se encuentra unida al esqueleto de glicerol en la red polimérica se desplaza a 1709 cm^{-1} cuando se asocia a ácidos grasos no unidos covalentemente a la red. Lo anterior contrasta con *Pink and Green* y *Storm Cloud*, *Lake George* que solo presentan bandas asociadas al blanco de plomo y al aglutinante. Al tratar el espectro en la región entre 1700 y 1800 cm^{-1} con una deconvolución para separar las bandas, los picos del éster de glicerol (RCOOR') en 1740 cm^{-1} y de los ácidos grasos libres (RCOOH) en 1700 y 1710 cm^{-1} tienen una intensidad proporcional según la pintura de la que se trata. La intensidad del pico de ácidos libres es mayor en las pinturas con jabones mientras que la banda de los ésteres es más importante cuando se trata de obras que no presentan la afectación.⁴⁴

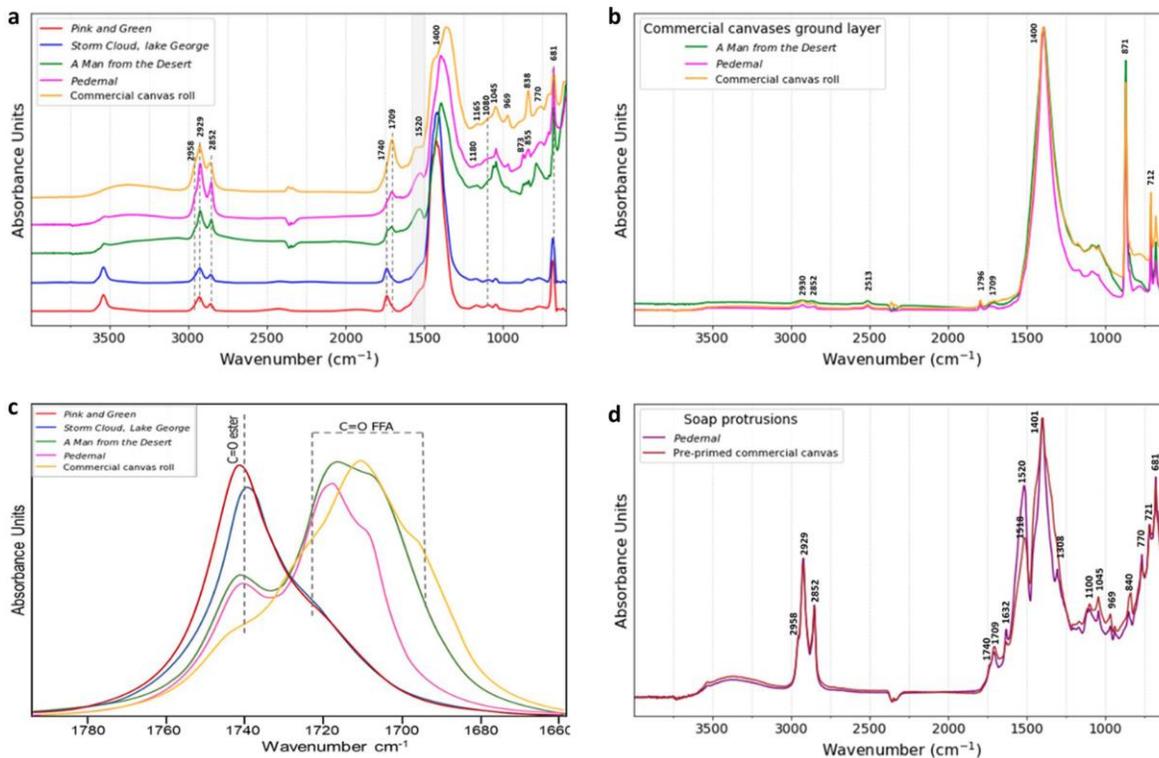


Figura 30. Espectros FTIR de (a) la base de preparación de *A Man from the Desert* y *Pedernal* pintados sobre lienzos comerciales y una referencia de un lienzo comercial como los utilizados por la artista, además *Pink and Green* y *Storm Cloud, Lake George* preparados por la artista. (b) imprimaturas de los lienzos comerciales (c) detalle del espectro a en el intervalo de 1660 a 1780 cm^{-1} donde se indican las bandas de ésteres y de ácidos grasos libres, en los lienzos comerciales la proporción de la banda que corresponden a ácidos grasos libres es mayor que la de ésteres. (d) espectro de los jabones de plomo con las bandas características a las que se asocian.⁶⁹

Con FTIR existe la posibilidad de hacer un mapa de la muestra donde se toman datos punto a punto que luego son procesados para generar imágenes que permiten visualizar la presencia de jabones tanto en su posición como en su forma. En la imagen abajo se puede observar una muestra de la pintura en el techo de la Burgerweeshuis en Zierikzee, Países Bajos. El espectro del centro del agregado muestra una banda delgada asociada al carboxilato de plomo que coincide con la banda en 1509cm^{-1} relacionada al palmitato de plomo del espectro de referencia. En cambio, el espectro de los alrededores presenta una banda ancha de carboxilato de plomo que se desplazó a mayor número de onda (1524 cm^{-1}) además presenta una segunda banda que aparece con un hombro. Como se mencionó con anterioridad esto se debe a la presencia de

jabones amorfos que todavía no han cristalizado. En las imágenes en rojo se muestran los espacios en los que dicha banda muestra un máximo, la banda de jabones cristalinos predomina al centro del agregado mientras que las zonas amorfas a los alrededores.²³

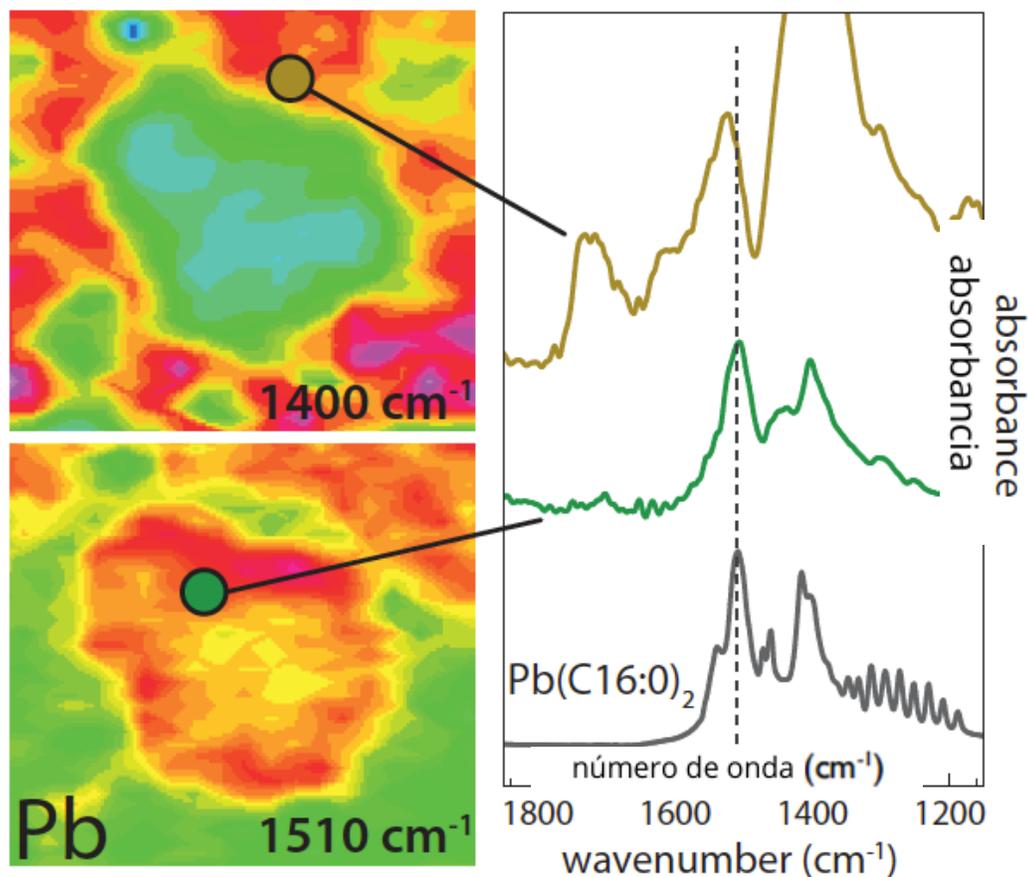


Figura 31. Espectros μ -FTIR de una sección transversal de una pintura del siglo XVII en el techo de Burgerweeshuis (Zierikzee, Países Bajos), se comparan los espectros con la referencia del espectro de palmitato de plomo. Arriba el espectro corresponde a los alrededores del agregado de plomo y al centro del mismo. La banda alrededor de 1509 cm^{-1} señalada por la línea punteada ayuda a identificar la presencia de carboxilatos de plomo.²³

Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica de caracterización óptica basada en el efecto Raman, que es un cambio de frecuencia de la radiación cuando se esparce al propagarse por un medio material. Es una técnica relacionada FTIR pero complementaria, basada en la dispersión inelástica en el intervalo infrarrojo y el visible en lugar de la absorción y re-irradiación en el

intervalo de IR.⁵⁸ En los últimos años se ha extendido su uso para la identificación de pigmentos y otros materiales en objetos de arte o de interés histórico.⁷⁰ Entre las principales ventajas de la espectroscopía Raman se enlista que es no destructiva, rápida, sensible, reproducible y de costo relativo bajo.⁵⁹

Para el blanco de plomo, que resulta ser una mezcla de dos fases distintas, el espectro Raman presenta señales combinadas de ambos compuestos. Las bandas en 1363 y 1053-1049 cm^{-1} se asocian a la hidrocerusita. En cuanto a la cerusita existen absorciones atribuidas al carbonato en 1435-1400, 1052, 838 y 682 cm^{-1} , de ellas la que se centra en 1052 cm^{-1} es la más importante y aquella que se usa más frecuentemente para la identificación del blanco de plomo.^{18,22}

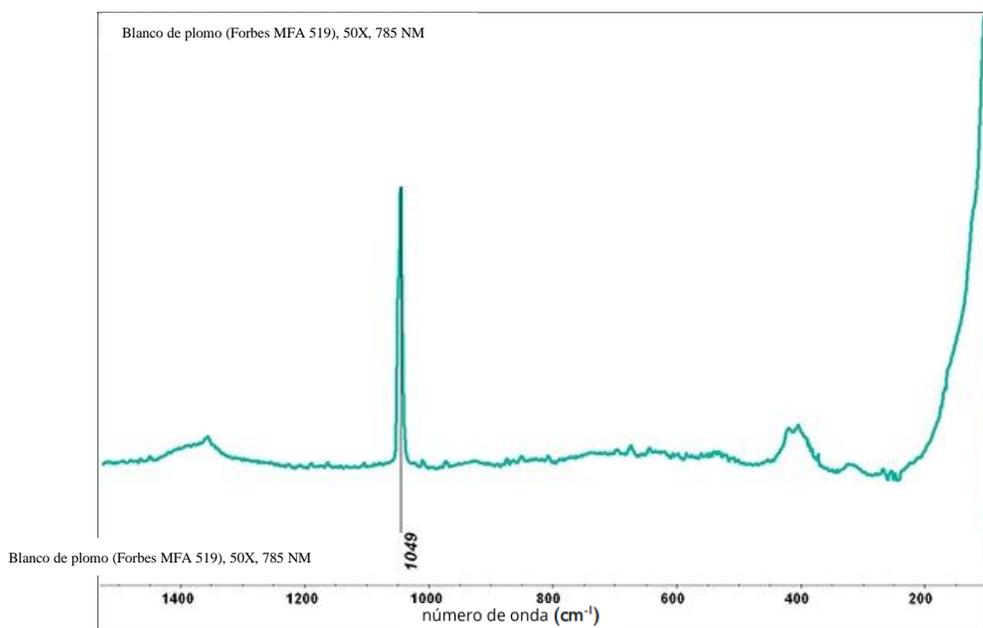


Figura 32. Espectro Raman para el blanco de plomo

La identificación por métodos espectroscópicos de los jabones de plomo muestra las bandas características que se pueden atribuir a los carboxilatos de plomo se encuentran en 934, 1295, 1416 y 1440 cm^{-1} (debido al estiramiento simétrico y asimétrico del COO^- y la flexión del CH_2) y en 1093 y 1129 cm^{-1} (atribuidos a la flexión C-C-C y el estiramiento C\C). Aunque el espectro Raman tiene demasiado ruido en estas regiones y las bandas centradas a menor longitud de onda presentan un cociente señal ruido muy pequeño, el resto de las bandas se distinguen perfectamente y dan evidencia de la presencia de estos compuestos. De acuerdo con los resultados el modo de vibración del CH_2 en 1440 cm^{-1} se relaciona mejor con oleato de plomo

que con palmitato de plomo. Las bandas son bastante anchas y no bien estructuradas. Otras bandas características de la región de carboxilatos, como los modos en Raman en 1655 cm^{-1} (atribuidos a la vibración de estiramiento C-C), en 1514 cm^{-1} (atribuida al estiramiento asimétrico del grupo COO del carboxilato de plomo) y la de 1066 cm^{-1} (atribuida al estiramiento de C-C-C y la flexión C-C) son difíciles de distinguir por el ruido.²¹

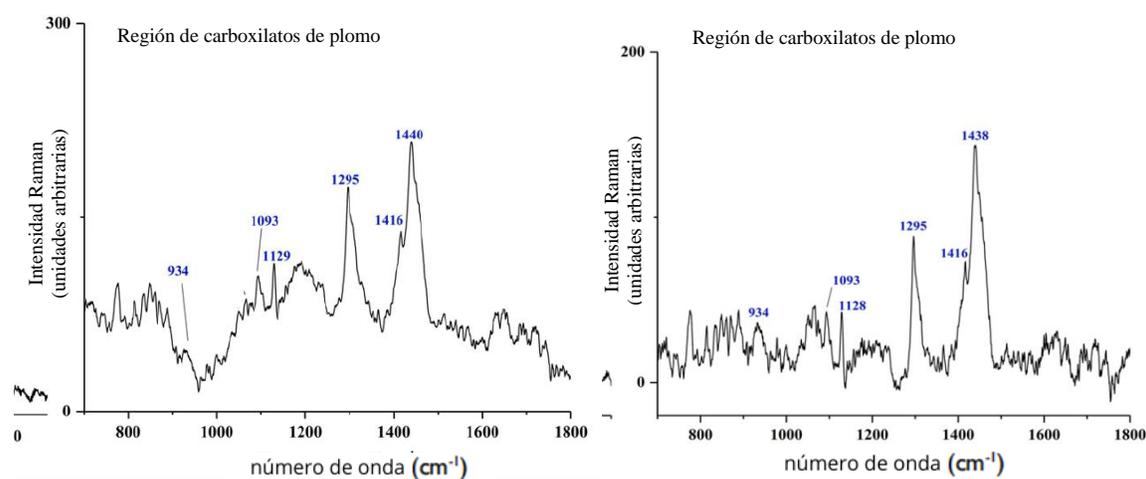


Figura 33. Espectro Raman de las regiones remineralizadas del altar de Skjervoy cuyas bandas principales permiten la identificación de jabones de plomo.²¹

Alternativamente, como parte del Proyecto El Bosco en Venecia, se estudió el *Tríptico de Santa Wildeforti* de El Bosco (1450-1516), cuadro que es parte de la colección de la Galería de la Academia de Venecia. Los estudios determinaron la composición de una capa grisácea que se encuentra de forma general sobre toda la obra. La investigación con Raman permitió determinar que esta pátina gris corresponde a productos de degradación del aglutinate, principalmente oxalato de calcio y jabones de plomo; es precisamente esta composición química la que explica la baja solubilidad en agua y la alta adherencia de la capa de pintura. Además, siendo la principal técnica de análisis, la espectroscopía Raman, demuestra la presencia inequívoca de blanco de plomo y jabones de plomo en cuatro de las cinco micromuestras tomadas. En los espectros la banda en 1050 cm^{-1} es una evidencia inequívoca de la presencia de blanco de plomo mientras que las bandas en $940, 1062, 1095, 1130, 1297, 1360, 1406, 1439,$ y 1468 cm^{-1} , además de las que aparecen en 2849 y 2888 cm^{-1} , se asignan a la presencia de carboxilatos de plomo, estas bandas se pueden identificar en la Figura 34. En específico, de la muestra 5, que viene de la túnica blanca de la figura desmayada, se analizó la capa de imprimatura donde se encontró negro

de carbón, blanco de plomo, calcita y jabones metálicos. Así mismo, de la muestra 8, tomada del panel derecho en una sección azul del mar cercano a la orilla, se analizó una capa amarilla con tonalidad marrón en la que se identifica amarillo de plomo estaño tipo I y jabones de plomo. De los espectros es importante resaltar que debido a la intensa fluorescencia del fondo y la cercanía de las bandas de diferentes tipos de cadenas alifáticas no fue posible la distinción entre los ácidos grasos específicos que componen a los jabones, sin embargo, con la técnica complementaria que se utilizó se identificó que se atribuían a palmitato y estearato de plomo.⁷¹

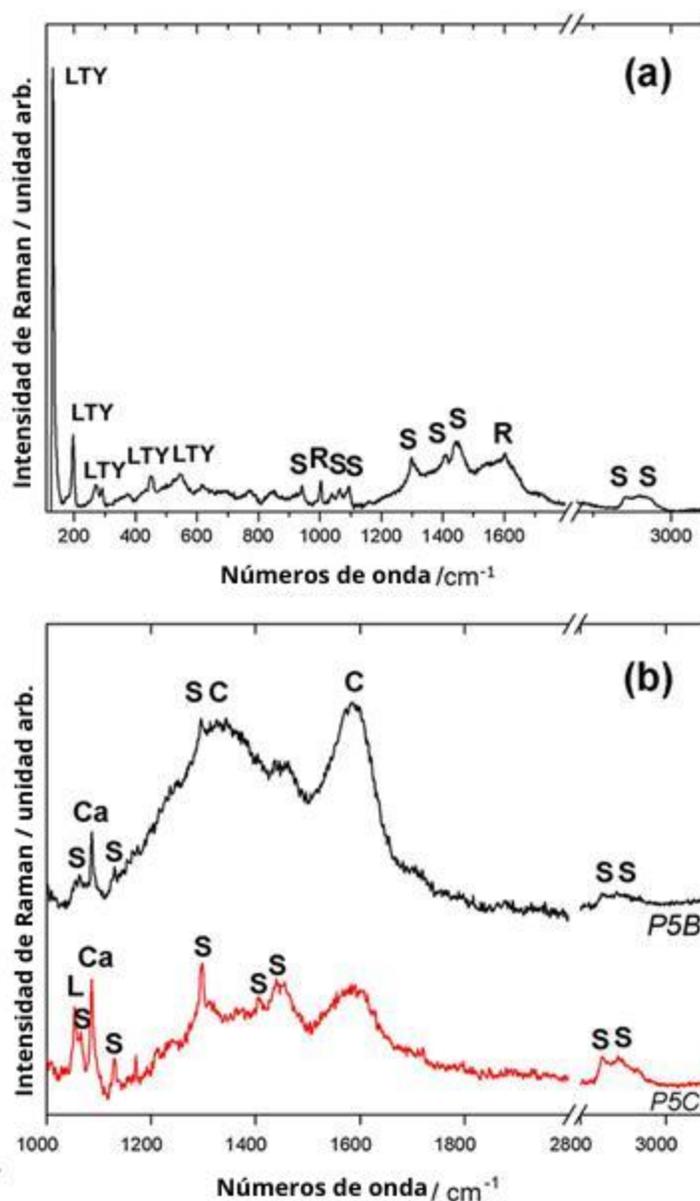


Figura 34. Espectro Raman del Tríptico de Santa Wildeforti cuyas bandas identifican entre otras especies la presencia de jabones de plomo (S)

En el análisis de una sección transversal de *La Crucifixión* de Jan van Eyck se localizaron agregados de jabones de plomo, de los cuales mediante espectroscopía Raman se determinó la composición. Se encontró que las bandas representativas señalaban la presencia de palmitato de plomo y/o estearato de plomo arriba de 800 cm^{-1} y partículas de blanco de plomo por la banda en 1050 cm^{-1} .⁷ A continuación se muestra el espectro.

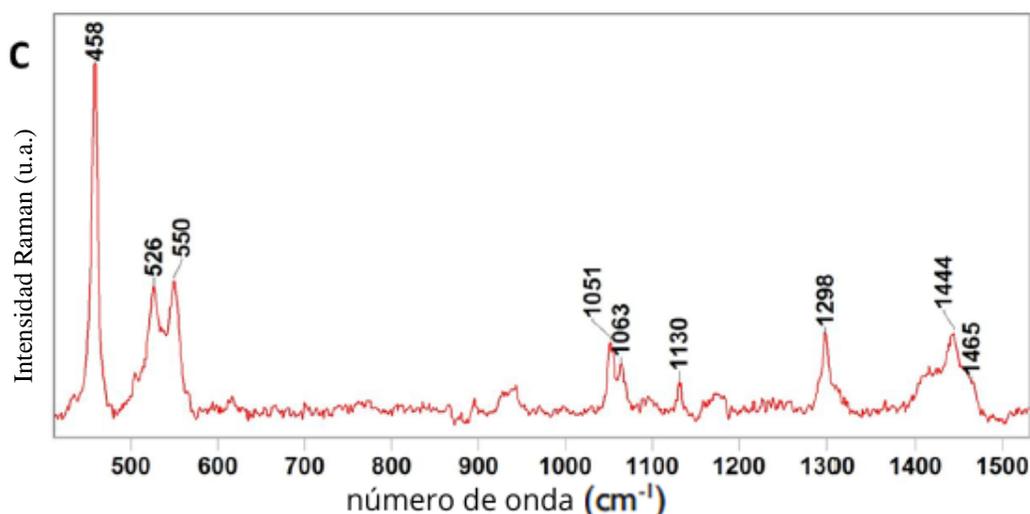


Figura 35. Espectro Raman de *La Crucifixión* de Jan van Eyck, la banda en 1051 cm^{-1} identifica al blanco de plomo mientras que las bandas en 1298 y 1440 cm^{-1} se relacionan con las vibraciones del grupo carboxilato.⁷

Difracción de rayos X

La difracción de rayos es una técnica que se utiliza para la caracterización de sólidos cristalinos y no moleculares cuyo fundamento se encuentra en la ley de Bragg. La identificación se lleva a cabo por medio del patrón de difracción característico que puede ser utilizado como “huella digital” ya que es único para cada sustancia. La XRD es un método común utilizado para la identificación de pigmentos pero con frecuencia es necesario complementarla con otro análisis químico.^{57,58} En particular, una de las nuevas opciones que han surgido con el desarrollo tecnológico es utilizar un sincrotrón para generar un micro haz de rayos X que permite cuantificar los compuestos en secciones transversales micrométricas. A pesar de mejorar la

sensibilidad, el uso tiene dos desventajas principales, la radiación daña la muestra debido a los largos tiempos de adquisición y es necesario usar las instalaciones de un sincrotrón.²² La información se presenta como perfiles de intensidad de la difracción de rayos X en función del ángulo de difracción que muestran los picos de difracción de Bragg característicos para cada fase cristalina.⁵⁷

Químicamente la caracterización de ambas fases, la cerusita y la hidrocerusita, fue compleja, a pesar de que el blanco de plomo se ha estudiado por difracción de rayos-X (XRD), lo que permite determinar la estructura cristalina. Los primeros estudios en obras de arte se realizaron hasta 1960 usando una cámara de Debye-Scherrer con él que se identificó el uso del pigmento, sin embargo las dos estructuras se mantuvieron indistinguibles debido al traslape de muchas de sus líneas de difracción.¹⁵

Actualmente, una vez establecidas sus fórmulas y estructuras cristalinas formalmente, se puede identificar el blanco de plomo con sus dos componentes en muestras de pinturas como se ve en el siguiente patrón de difracción.¹⁰ (Figura 37)

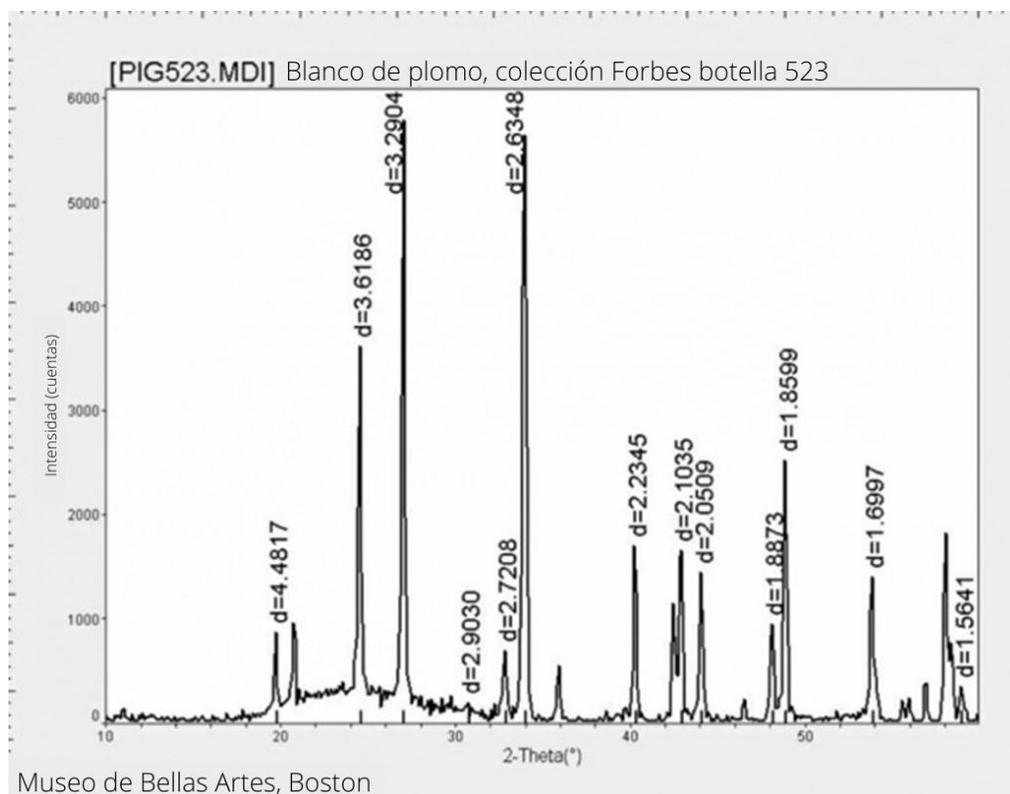


Figura 36. Patrón de difracción

La misma información se puede encontrar en bases de datos de cristalografía que permiten descargar los patrones y utilizarlos con softwares para la identificación. A continuación se presentan los gráficos reportados para muestras de referencia de hidrocerusita y cerusita.

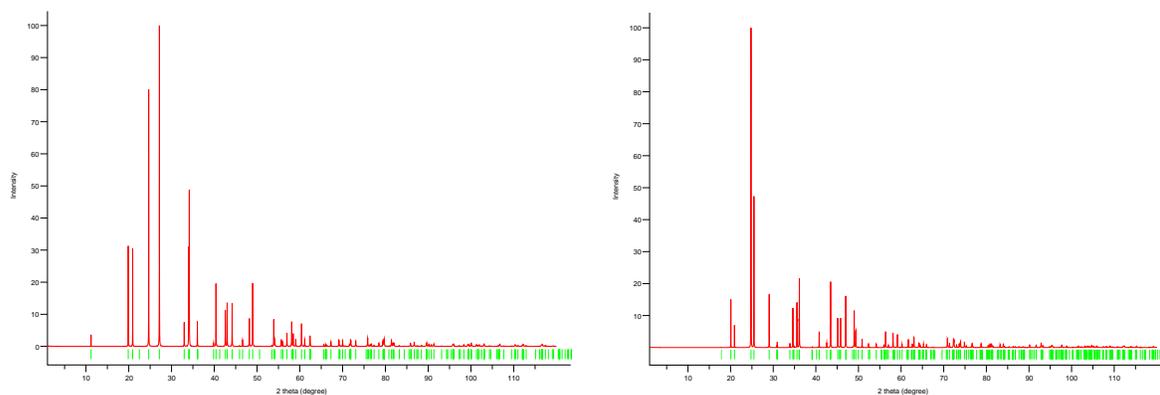


Figura 37. Patrón de difracción de la hidrocerusita (izq) número de identificación COD 9011388 y la cerusita (der) número de identificación COD 9008411

La identificación de la cerusita e hidrocerusita se pueden identificar en capas de pintura como lo hizo *González et al* que realizó sobre *La Virgen, el Niño Jesús y Santa Anna* de Leonardo da Vinci (1452-1519) para determinar el uso discriminado de diferentes calidades de blanco de plomo. En el estudio se analizaron dos fragmentos de entre 50 y 80 μm y se identificaron tres capas de pintura a las que se nombró como α , β y γ , que corresponden a la imprimatura, una capa intermedia y la capa superficial respectivamente como se observa en la Figura 38. En el espectro de difracción se puede apreciar que la capa contiene solo una pequeña cantidad de blanco de plomo por lo que presenta un cociente señal ruido bajo.

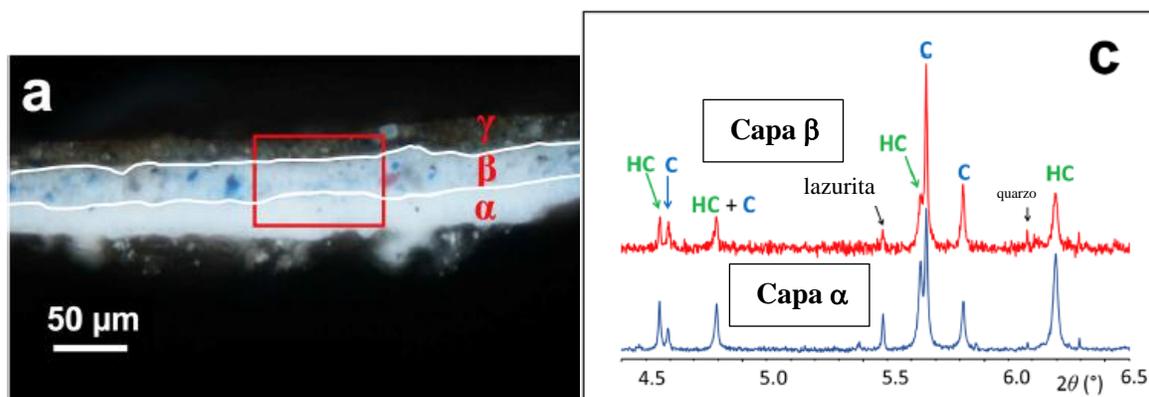


Figura 38. Micrografía de las secciones transversales de *La Virgen, el Niño Jesus y Santa Ana* de Leonardo Da Vinci en la que se identifican 3 capas denominadas α , β y γ . Por el patrón de difracción se identifica en las capas internas la presencia de cerusita e hidrocerusita.²²

Con los datos obtenidos de la difracción fue posible calcular el contenido de H en el blanco de plomo a lo que se reportó un contenido de $\text{HidCer} / (\text{HidCer} + \text{Cer}) = 46 \pm 2 \text{ w\%}$ en la capa β por otro lado en α se obtiene un resultado de $\text{HidCer} / (\text{HidCer} + \text{Cer}) = 65 \pm 2 \text{ w\%}$. Con ello se demuestra que la capa β tiene una composición preferencial de cerusita que se asocia a un pigmento de mayor calidad. También se debe considerar que la capa α se encuentra combinada con β por lo que su contenido de hidrocerusita real es mayor. Otro aspecto que se pudo determinar en el estudio es el tamaño de cristal y la morfología, con lo que se obtuvo que la hidrocerusita es un plato con un ancho de $110 \pm 20 \text{ nm}$ y una relación en su aspecto de 10:1. En cambio la cerusita, que según los datos experimentales no posee su esperada simetría ortorrómbica y por lo que se tuvo que tener consideraciones en el tratamiento de datos, reporta partículas con tamaños mayores a 500nm.²²

Por otro lado, la difracción de rayos X es una técnica analítica esencial para la identificación de jabones metálicos. En las tablas reportadas por Robinet y Corbeil sobre la XRD de los palmitatos de plomo y estearatos de zinc sintetizados en laboratorio se reportan los valores de sus picos de difracción.⁷² Tanto el ácido graso como el ion metálico del jabón de plomo influyen los espectros de XRD. La difracción requiere de equipos que puedan resolver líneas a ángulos bajos ya que la mayoría de las señales características de varios jabones de metálicos se encuentran en esta región. Además, como para todas las sustancias analizadas con esta técnica, la distinción entre especies solo es posible si el jabón metálico analizado se encuentra en su forma cristalina.

Mas aún, la XRD presenta un límite de detección de aproximadamente el 1% del contenido mineral. En cuanto a la adquisición de espectros, normalmente se hace en modo de reflexión de modo que el área analizada es superficial y representa solo la capa superior de la pintura.

De la información cristalográfica publicada en bases de datos, los resultados del análisis de probetas sugieren la existencia de una mezcla de carboxilatos en la estructura cristalina de jabones de plomo. Dado que el patrón de XRD corresponde a un jabón con una cadena de entre 16 y 18 átomos de carbono, de lo indicado en los estudios complementarios con FTIR y la poca abundancia de heptadecanoato de plomo en aceites naturales se concluye que los jabones se conforman de palmitato y estearato de plomo.³

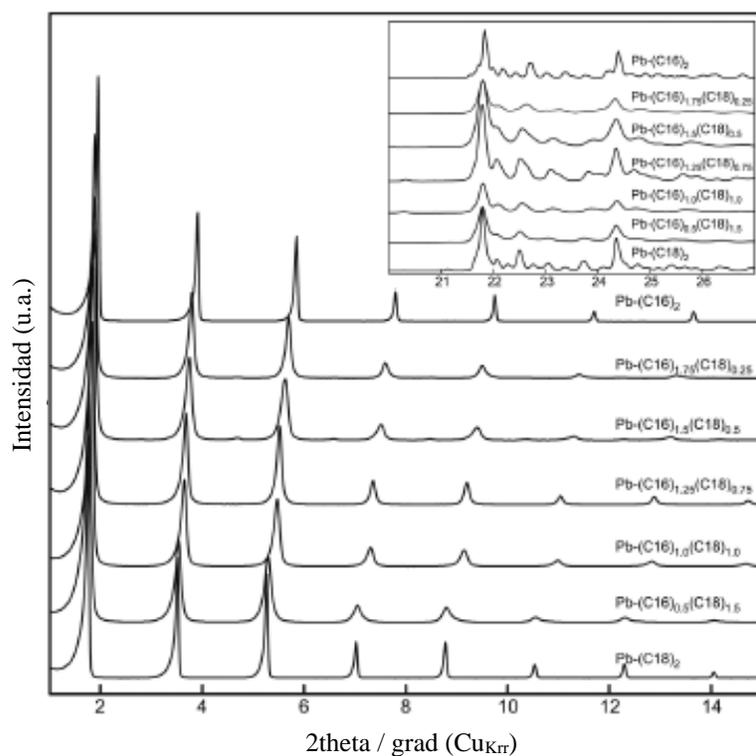


Figura 39. Patrones de difracción de probetas de referencia con mezclas de carboxilatos de plomo de diferente longitud de cadena.

Aunque la XRD es comúnmente aplicada en el estudio de patrimonio cultural, en el análisis de retratos en miniatura resultó innovadora ya que el procedimiento se tuvo que adaptar y optimizar para los objetos de tamaños variables y superficies no homogéneas. En el estudio, su uso fue esencial en la detección de jabones metálicos en imprimaturas y dibujos subyacentes. En primer

lugar, se encontró la presencia conjunta del blanco de plomo con los picos de la hidrocerusita que fueron dominantes en el patrón y la de los jabones de plomo cuyos picos se encuentran en la región de ángulos pequeños como se observa en la Figura 40. Las líneas características aparecen en las siguientes distancias interplanares: 50.0, 24.5, 16.3, 12.2 y 9.8 Å. En los patrones obtenidos la apariencia delgada de los picos permite asumir que los jabones de plomo están organizados en una estructura altamente cristalina. En el estudio sobre miniaturas se encontró que las líneas de difracción variaban de una a otra pintura. Para describir la forma de las líneas un parámetro de integral de amplitud se eligió como el más adecuado y se calculó para dos líneas de difracción seleccionadas (línea 400 en ca. 2.4 Å y línea 600 en ca. 16 Å respectivamente). La integral de amplitud se define como la relación entre el área de la línea de difracción y un máximo en la línea de difracción y expresa el ensanchamiento de la línea causado por parámetros instrumentales y contribuciones simples (dominio cristalino, imperfecciones en la estructura cristalina, estrés). Por lo general entre menor es el ensanchamiento mejor cristalinidad posee un carboxilato de plomo.¹⁸

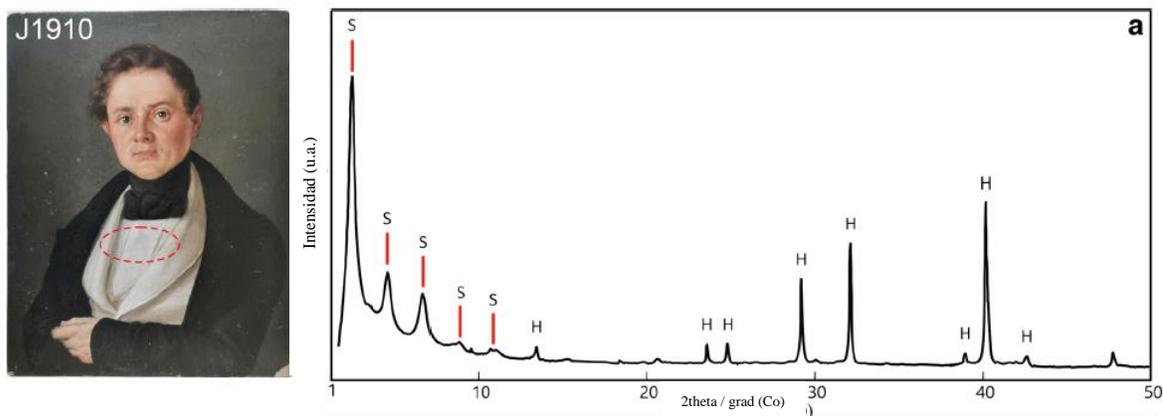


Figura 40. Patrón de difracción a ángulos bajos de la miniatura *Retrato de un hombre joven con chaleco blanco*, los picos permiten la identificación de jabones de plomo (S) y de blanco de plomo (H) en la muestra

En el mismo estudio de *Platania et al.* sobre miniaturas se confirmó la información respecto a la presencia de jabones amorfos y cristalinos que ocasiona las tres bandas consecutivas, como se observa en la Figura 28. En la figura la banda en 1556 cm^{-1} del espectro IR que se asocia a jabones amorfos mismos que aparecen entre 0.7° to $0.9^\circ/2\theta$ en el patrón de difracción, de la misma manera la banda más intensa en 1540 cm^{-1} corresponde a jabones de plomo con mayor

grado de cristalinidad que en el patrón de difracción se encuentran como picos entre 0.5° – $0.6^{\circ}/2\theta$.

Otras técnicas analíticas

A pesar de que las tres técnicas que se utilizan con mayor frecuencia para la identificación y estudio del blanco de plomo y su posterior alteración a jabones de plomo ya fueron explicadas, el enfoque multianalítico de los estudios sobre patrimonio cultural hace que haya otras técnicas empleadas. Estos análisis se usan solamente en ocasiones, pero aportan información complementaria que ayuda a generar un panorama más amplio. Las tres que son más importantes se presentan a continuación.

Cromatografía de Gases

La cromatografía engloba a un conjunto de técnicas basadas en la separación de los componentes de una mezcla y su posterior detección. El principio de la cromatografía es la partición de componentes (por medio de equilibrios de reparto) entre una fase estacionaria generalmente sólida y una fase móvil gaseosa o líquida. Este reparto depende de las diferencias físicas y/o químicas de los componentes de la muestra.⁵⁸ El componente que interaccione menos con la fase estacionaria emerge o eluye primero, mientras que aquel cuya interacción con la fase estacionaria es mayor, eluye al último. En específico la cromatografía de gases separa los componentes volátiles de una muestra, que se introducen en la fase móvil, de acuerdo con su punto de ebullición y su polaridad. Cuando ambas fases se han escogido adecuadamente, los componentes de la muestra se van separando gradualmente, incluso en mezclas cuyos componentes difieran muy poco en sus propiedades químicas y físicas.⁶²

En el estudio de patrimonio cultural uno de los componentes principales son los materiales orgánicos, que entre sus formas más comunes se encuentran: aceites secantes, grasas, ceras, resinas, gomas vegetales, celulosas, materiales bituminosos, entre otros. Con análisis por cromatografía de gases es posible determinar los materiales componentes como lo son ácidos grasos, mono o polisacáridos o proteínas. Este análisis permite determinar la presencia y la proporción de los componentes mayoritarios lo que se relaciona a un determinado material de origen. La identificación de estos compuestos permiten obtener información de los materiales

utilizados por cada autor y su localización en una época, además de la técnica de ejecución y de los materiales añadidos en intervenciones posteriores. Otro aspecto importante es que esta clase de análisis también proporciona información respecto a las degradaciones y alteraciones que proporciona un panorama del estado de conservación de una obra.⁶²

En el estudio sobre la pintura de Georgia O'Keeffe, que ya se mencionó al discutir el uso de FTIR, de forma complementaria se utilizó cromatografía de gases para la determinación de los ácidos grasos en forma libre y como carboxilatos.⁶⁹ En el análisis efectuado por CG-MS (Cromatografía de Gases acoplado a Espectrometría de Masas) se obtiene una alta porción de ácidos grasos insaturados en las capas preparatorias de las obras sobre bastidores comerciales, que en conjunto con la porosidad de la capa preparatoria ocasionan que haya una alta vulnerabilidad de las superficies para la formación de jabones metálicos. En el estudio se utilizaron dos agentes derivatizantes, el primero es HMDSⁿ que reacciona selectivamente con ácidos grasos libres provocando la sililación, mientras que el segundo, BSTFA^o, reacciona por una sililación con todos los ácidos grasos incluyendo los libres y los carboxilatos. Con la diferencia en los datos obtenidos se puede calcular la cantidad de carboxilatos metálicos, que en *Pedernal* y *A Man from the Desert*, dos pinturas realizadas en 1941 sobre lienzos comerciales, es considerablemente mayor a las pinturas enteramente preparadas por la artista y similar en cantidad a los lienzos comerciales. En estas pinturas específicamente se ha encontrado que los carboxilatos de plomo formaron agregados y dieron origen a protuberancias de plomo que dañan mecánica y visualmente las obras. Por el contrario, la pintura *Pink and Green* contiene una cantidad mucho menor de ácidos grasos por lo que presenta una tendencia menor a la formación de jabones. Los mismos estudios indican que las protuberancias contienen principalmente palmitato y estearato de plomo, lo cual ya se había reportado con anterioridad por XRD, también se encuentra la presencia de azealato de plomo.⁶⁹

ⁿ HMDS= Bis(trimetilsilil)amina [(CH₃)₃Si]₂NH

Compuesto organosilícico cuya molécula es un derivado de amoníaco con grupos trimetilsililo en lugar de dos átomos de hidrógeno. El reactivo se usa para trimetilsilar alcoholes, aminas y tioles, también se usan para preparar trimetilsilil ésteres a partir de hidroxicompuestos.⁷⁷

^o BSTFA=*N,O*-Bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida CF₃C[=NSi(CH₃)₃]OSi(CH₃)₃

Compuesto organosilícico que reacciona con una amplia gama de compuestos orgánicos donde se reemplaza los hidrógenos activos con grupos trimetilsilil, es más reactiva que la HMDS.⁷⁷

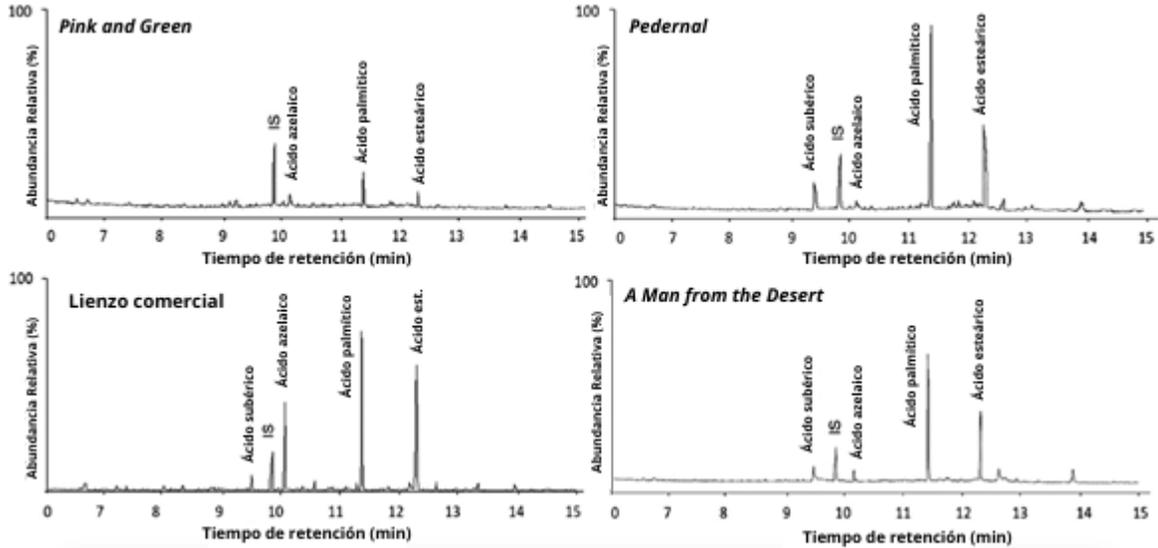


Figura 41. Cromatogramas de *Pink and Green*, *Pedernal*, *A Man from the Desert* y un lienzo comercial obtenidos por CG-EM derivatizados con BSTFA.⁶⁹

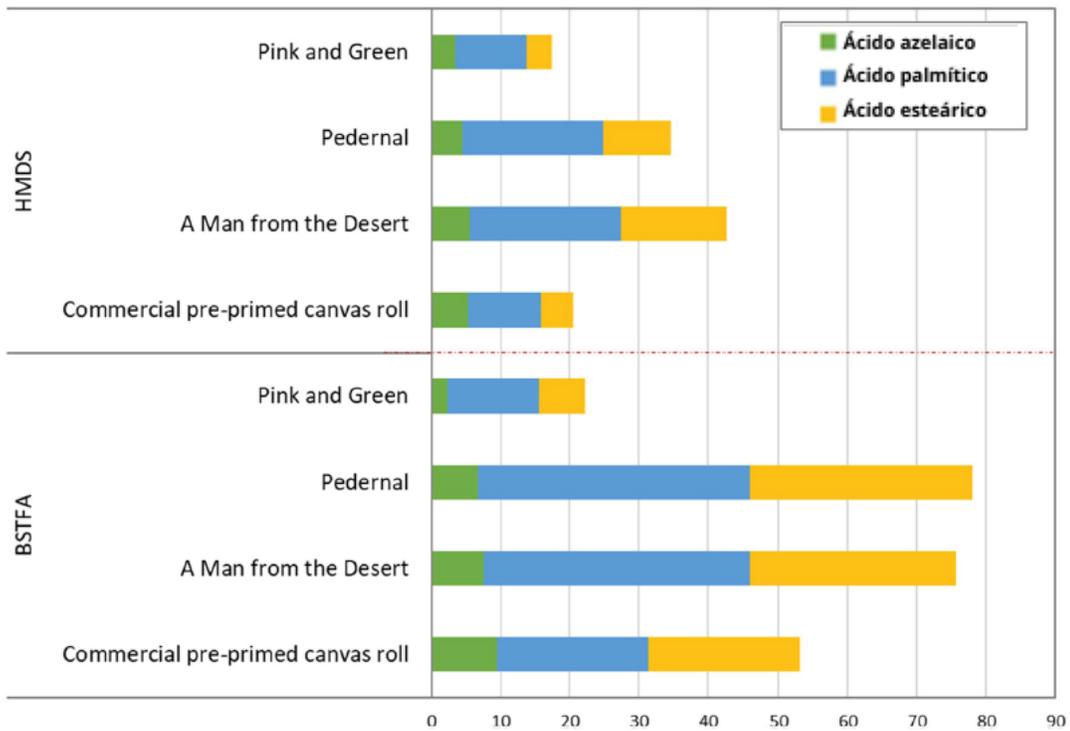


Figura 42. Gráfica de la proporción del área de los picos de los ácidos grasos (azeáico, palmítico y esteárico) con respecto a la suma total después de usar HMDS y BSTFA como derivantizantes sobre *Pink and Green*, *Pedernal*, *A Man from the Desert* y el lienzo comercial. Los resultados se normalizan con respect al estándar interno (ácido tridecanóico).⁶⁹

Resonancia magnética nuclear

Esta técnica se ha aplicado ampliamente al estudio material del patrimonio porque es capaz de proporcionar una caracterización molecular de materiales orgánicos. La sensibilidad se considera baja en comparación con otras técnicas espectroscópicas y la instrumentación requiere de muestras de tamaño relativamente grandes, las cuales no se encuentran disponibles fácilmente en el campo de la conservación y restauración. Esta es la razón por la que se han implementado y adaptado variantes de la técnica que permiten hacer un análisis aumentando la sensibilidad y remediando su naturaleza destructiva.

La resonancia magnética nuclear de estado sólido (ssRMN) se ha utilizado para identificar los componentes de las pinturas y hacer un seguimiento de la cinética de reacción en probetas. Por medio de RMN de ^{13}C se monitoreó la formación de jabones de plomo donde el doblete de los carboxilatos de plomo crece a expensas de la desaparición del pico de ácidos grasos.³⁷

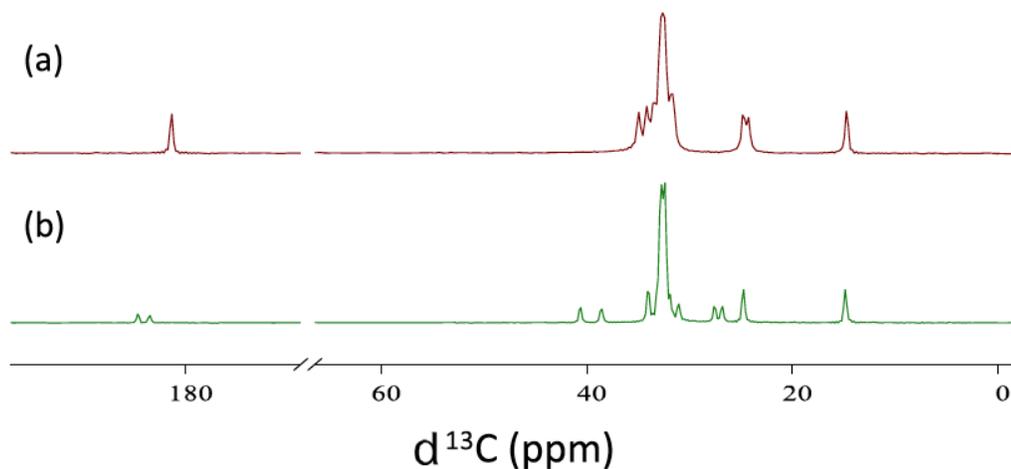


Figura 43. Espectro de ssRMN de ^{13}C del ácido palmítico (rojo) y el palmitato de plomo (verde) donde se observa la desaparición de la señal después de 180 ppm asociada al C de ácido carboxílico mientras que aparece un doblete en su lugar.³⁷

La RMN de alta resolución también puede proporcionar información cristalográfica y estructural. Por medio de la RMN de ^{207}Pb se determinó que la estructura de coordinación del plomo en los jabones metálicos, los estudios demuestran que el ambiente de coordinación del átomo de plomo y por ende empaquetamiento cristalino de los carboxilatos metálicos depende de la longitud de la cadena alifática del ácido graso. Las especies con cadenas que van de 6 a 8

carbonos, que son de cadena corta, tienen una geometría hemidirecta que muestra las cadenas hacia un mismo lado mientras que los ácidos grasos de cadena larga de 9 a 18 C poseen una geometría más esférica con una estructura holo directa.⁵²

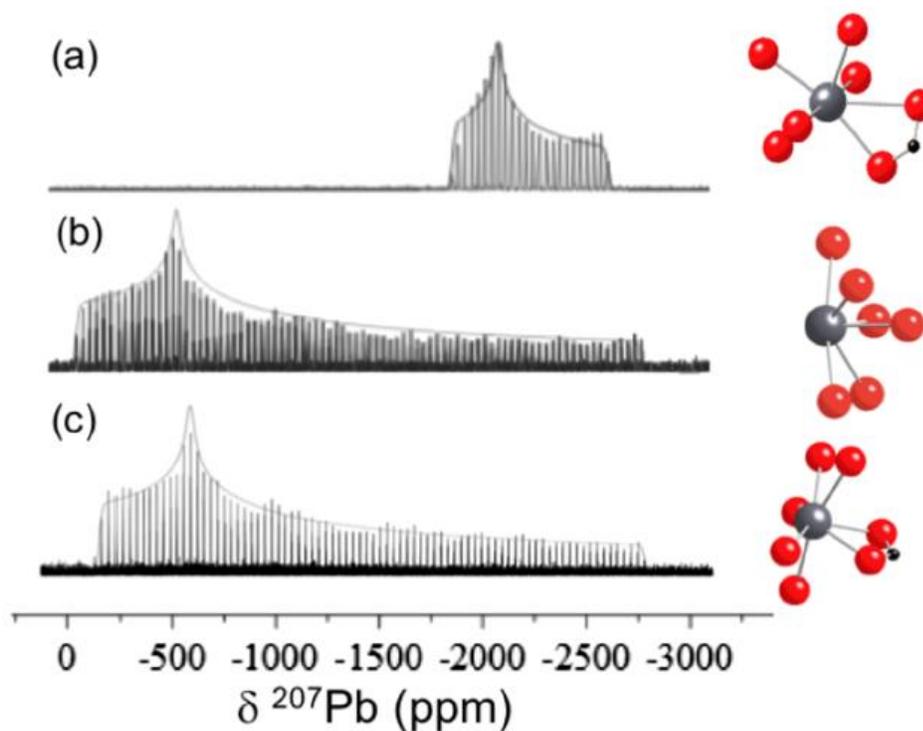


Figura 44. Estructura local de coordinación alrededor del átomo de plomo y espectro de RMN de ^{207}Pb donde se muestra en orden palmitato de plomo un ácido graso de cadena larga con una estructura holo directa, el octanoato de plomo cuya cadena es corta tiene una estructura hemidirecta y azelato de plomo.⁵²

DISCUSIÓN

Los análisis sobre objetos de patrimonio cultural son complejos porque requieren tratar con muchas restricciones. Para empezar muchas veces es necesario tomar en cuenta las condiciones bajo las cuales se permite manipular la muestra. Siendo que muchos objetos son resguardados por el Estado o pertenecen a colecciones privadas hay muchos tipos de análisis que no se pueden llevar a cabo debido a que no cumplen con los criterios establecidos para la preservación de la obra. A lo anterior se debe añadir que los objetos de estudio son de gran valor, únicos e irremplazables y con frecuencia se debe afrontar casos en los que no es posible tomar ninguna muestra. Para compensar esta problemática se sugiere emplear métodos de análisis no invasivos los cuales permiten obtener información de la muestra sin necesidad de intervenirla. Entre las técnicas que permiten esta clase de análisis se encuentran la espectroscopía infrarroja, la espectroscopía Raman y la difracción de rayos X en sólidos. Todas ellas permiten hacer estudios donde el análisis se lleve a cabo en una cantidad importante de puntos favoreciendo la estadística y generando un mejor entendimiento del objeto en total. Lo anterior provoca que el análisis sea tardado y que se genere una enorme cantidad de datos que después se deberán tratar. Más aún, la principal desventaja de estos análisis radica en su alcance ya que la mayoría sólo brindará información superficial de la muestra o tendrá una limitante importante relacionada con la recolección de información del bulto.

En otras ocasiones, cuando sí es posible la recolección de un fragmento del objeto, la cantidad de muestra es muy limitada. Una muestra pequeña posee tres problemáticas principales. Para

empezar, ocasiona que se deba elegir la clase de análisis que se llevará a cabo; si se utilizan análisis destructivos se necesita elegir el método que brindará una mayor información útil. No siempre se puede contestar a todas las interrogantes por lo que es necesario elegir la información que es más valiosa conseguir. Como segundo lugar se debe tomar en cuenta la validez del análisis y, como la cantidad de nuestra es tan pequeña, rara vez es posible repetir un mismo ensayo para conseguir resultados sustentados estadísticamente. Asimismo, es muy difícil que se pueda tomar una segunda porción de modo que en los resultados no hay un respaldo. Ante ello, los profesionales dentro de este campo han optado por usar referencias fabricadas en laboratorio a partir de textos históricos y condiciones controladas. Aunque frecuentemente los resultados de estas referencias, llamadas probetas, no concuerdan al 100% con lo que se obtiene en análisis reales sí aportan un gran valor al entendimiento de los fenómenos que se están estudiando. Finalmente, el problema central en este campo gira en torno a la representatividad de la muestra del todo, cuando se trata de objetos del patrimonio cultural esta cuestión es todavía más discutible por varias razones. Los análisis se hacen sobre un fragmento del cual nunca se puede saber con certeza que esté compuesto de la misma manera que el resto. La mayoría de los objetos son heterogéneos y de matriz compleja. Además, el material está intervenido por acción humana y puede tener inclusiones no naturales agregadas con algún propósito específico. Más aún las muestras generalmente se toman de secciones con daños o que no causarían un daño adicional al objeto lo que hace que se limite los sitios y el tamaño de la muestra. Sumado a lo anterior se debe tener presente que los componentes originales no siempre siguen inalterados, sino que probablemente han sido alterados por el paso del tiempo y a estos se sumarán los productos de degradación. También en algún caso puede ocurrir que justamente se tome la muestra en un espacio que marca la excepción de modo que el resultado no es representativo. Es por todo lo anterior que la interpretación de resultados debe ser cautelosa y que el uso de diferentes métodos cuyos resultados concuerden unos con otros es necesario.

En cuanto a lo inherente de los métodos instrumentales de análisis para la identificación de pigmentos y otras especies, se habla de un gran avance alcanzado al lograr aumentar los límites de detección y disminuir la cantidad de muestra requerida. La ampliación de la gama de métodos disponibles para el análisis permite que sea posible la identificación de muchos compuestos empleados en el área, siempre y cuando se utilice la técnica adecuada. Y al menos en este campo

el uso de técnicas microanalíticas, donde la cantidad empleada es muy pequeña, ha permitido que las ciencias aplicadas al estudio del patrimonio tomen una gran relevancia. Técnicas como FTIR, XRD, Raman, fluorescencia de rayos X, entre otras, permiten el análisis de muestras sólidas y proporcionan información como la identificación elemental y estructural de las sustancias. Como se aprecia por la alta cantidad de estudios que se ayudan de estas técnicas, las espectroscopías se han vuelto especialmente importantes porque proporcionan información respecto a la naturaleza de la composición de las obras. Dado que se basan en la interacción materia-energía son técnicas no invasivas que no dañan los objetos ya que solo alteran los modos vibracionales sin cambiar la naturaleza química de los componentes. El punto relevante actualmente es que con los avances modernos pueden ser realizadas *in situ*, de modo que la muestra puede ser analizada en el lugar o de transportarse a laboratorios se pueden usar equipos microanalíticos.

Uno de los aspectos que afronta el estudio de patrimonio es que debe ser altamente adaptable. Cada análisis es único y cada muestra tiene un objetivo y sus propias limitaciones. Con estos casos los analistas deben ser capaces de encontrar nuevas formas de afrontar el problema, usar un criterio adecuado para saber cómo llevar a cabo el análisis y considerar qué traerá información de valor. Por ejemplo, en el análisis que se mencionó sobre miniaturas una de las muestras tenía como soporte al marfil. El marfil es un material higroscópico cuyas proporciones cambian de tamaño y forma en dependencia con la humedad. Para evitar daños como las craqueladuras de las capas de pintura, ocasionada por la contracción y expansión del soporte cuando se humedece y se seca, la obra se almacena con un ambiente controlado de alta humedad. A pesar de que la humedad es beneficiosa en este aspecto, es un catalizador para la degradación de las capas pictóricas, lo que ocasiona que los restauradores se preocuparan por la presencia de productos como los jabones metálicos.⁵⁶ Agregado a lo anterior el análisis sobre este material es complejo por el cambio en la curvatura. Durante el análisis con XRD a ángulos bajos hay que tomar en cuenta los pequeños cambios en las proporciones de las superficies durante las mediciones que eventualmente ocasionan picos desplazados de sus posiciones reportadas. De este modo, a pesar de que sería lo ideal encontrar los picos en las posiciones exactas de los carboxilatos de plomo, se debe considerar que los picos no son precisos debido al efecto natural del material bajo análisis. Con esta misma técnica se puede encontrar frecuentemente que en el

análisis de pintura los picos no corresponden a la intensidad reportada debido a que las partículas se encuentran en una orientación preferencial. Para evitar esto se debería tomar un fragmento y seguir un protocolo de preparación de muestra, pero antes de tomar esa decisión se debe considerar qué tan valioso es dañar el objeto en pos de la posibilidad de conseguir la información de forma rigurosa. En cuanto a los análisis con espectroscopía Raman es muy frecuente encontrarse con que los espectros tienen alta fluorescencia que dificulta la identificación de bandas. Idealmente se cambiarían las condiciones de análisis hasta evitarla, pero en ocasiones este cambio puede representar un riesgo para el objeto por lo que es común mantener las condiciones de análisis a pesar de tener la posibilidad de mejorar la calidad de los resultados. Esta misma situación ocurre con espectros con mucho ruido como ocurre con la Figura 33.

Así como este campo requiere del uso de técnicas complementarias que confirmen los resultados que se obtienen, también necesita de la colaboración entre disciplinas. Aunque los análisis científicos pueden responder a las preguntas, son los historiadores y conservadores cuya interpretación y conocimiento del contexto histórico quienes son responsables de generar las preguntas en cuestión. Son las personas que evaluarán que información brindará una nueva perspectiva y que respuestas son precisas contestar. Y ya que el principal objetivo del análisis sobre arte es generar un mejor entendimiento del objeto en sí y su preservación, por ello desde un enfoque de las ciencias de la conservación las técnicas analíticas ayudan a la obtención de respuestas y el valor radica más en la calidad de resultados que se puedan obtener que en la innovación técnica del análisis. Los datos obtenidos de los estudios científicos proporcionan información relevante sobre el desarrollo de cierta sociedad y sus relaciones, por ejemplo, en las posibles formas en que la cultura y tecnología se propagan.

Con la perspectiva anterior, y como se mencionó al principio, uno de los propósitos de este trabajo es sentar una base para la identificación de jabones metálicos en pintura novohispana. Como se ha discutido en este trabajo la determinación de la presencia de blanco de plomo en una obra puede dar una idea de la calidad de los pigmentos y su uso preferencial, así como conocer factores inherentes al proceso de síntesis en Nueva España. Hasta la fecha no hay un trabajo publicado que hable del uso de cerusita e hidrocerusita en pintura virreinal. Más aún, el diagnóstico del estado de conservación de una obra y en específico la presencia de jabones de

plomo es una pieza de conocimiento importante para desarrollar un plan de tratamiento y conservación adecuado. Finalmente, la historia de conservación de la pintura mexicana en la que muchas obras se encuentran en resguardadas bajo condiciones de alta humedad y temperatura pueden dar una nueva perspectiva a la formación de jabones y sus catalizadores.

En particular, en las investigaciones actuales es necesario tomar en cuenta el uso correcto de las técnicas tomando en cuenta sus enfoques y las posibilidades de uso con metodologías destructivas y no destructivas e invasivas y no invasivas. Por la forma en que se presentaron las técnicas en este trabajo se hará un recuento de las posibilidades que cada una ofrece. Para empezar, se conoce bien que las técnicas analíticas tradicionales, como la microscopía óptica, por sí solas no permiten solucionar correctamente muchas de las interrogantes relacionadas al patrimonio cultural. Si bien son útiles y proporcionan una visualización inicial de la problemática requieren de técnicas complementarias que aporten mayor información. En este caso los científicos están usando una combinación de diversas técnicas sofisticadas. Hasta cierto punto SEM es una técnica sencilla que proporciona una interpretación inmediata de resultados sin embargo existe una inherente necesidad de toma de muestra que además se debe preparar. A la anterior se debe añadir que la interpretación requiere de experiencia. Esta clase de estudio es además costoso y requiere del uso de instalaciones en laboratorio. Las imágenes obtenidas permiten la identificación de compuestos por sus características y morfología, y cuando se acoplan con otros estudios como EDX, es posible hacer un análisis por componentes principales.

Por su parte, la espectroscopía Raman y la espectroscopía infrarroja son dos técnicas que complementan una a la otra por eso se recomienda su uso conjunto. Ambas son técnicas no destructivas y no invasivas, al mismo tiempo son rápidas y muy sensibles. El uso de equipos portátiles permiten realizar mediciones experimentales *in situ* de (sin tomar muestras y mover los objetos de investigación al laboratorio). Con estas técnicas es posible asociar ciertas señales a la presencia de átomos en un acomodo específico y con ello hacer una identificación mineral, la composición de un objeto y la identificación de la paleta de un artista. Entre las ventajas también se enlista la inmunidad relativa a la interferencia de otras especies, su capacidad de determinar compuestos orgánicos e inorgánicos y su adaptabilidad para realizar mediciones incluso cuando la forma y tamaño del objeto sean inusuales. En cuanto a Raman, el uso de láser

con Raman permite obtener una alta resolución espacial para analizar áreas muy pequeñas (hasta unos micrones) de la muestra estudiada. Sin embargo, en muchas ocasiones los espectros presentan fluorescencia y los estudios pueden inducir la degradación por calor. Por su parte, FTIR es una técnica de uso frecuente que se ha utilizado ampliamente en el estudio de probetas y obras.

Por último, la XRD permite la identificación de las fases minerales de una muestra con una velocidad relativamente alta de análisis. Es una técnica invasiva pero no destructiva que permite comprender particularidades de una muestra. Entre las desventajas se puede mencionar la preparación de muestra compleja y una sensibilidad relativamente baja. Así mismo es importante mencionar que la mayoría de las señales características de estas especies se encuentran a ángulos bajos.

Cabe mencionar que aunque las técnicas anteriores son las principalmente utilizadas para el estudio del blanco de plomo y su degradación a jabones la implementación de otras técnicas permite conseguir más información respecto al fenómeno. En este trabajo se ejemplificó el uso de cromatografía de gases para la determinación de ácidos grasos y carboxilatos en una obra, así mismo, el uso de resonancia magnética nuclear ha permitido el estudio y comprensión del fenómeno por el cual se forman los jabones metálicos.

Además del valor que tiene la identificación del blanco de plomo en obras es importante seguir con su estudio debido a que su extensión en muchas obras puede ayudar a encontrar un común denominador en matrices muy variadas. Por ejemplo es el único pigmento inorgánico que puede datarse por radiocarbono debido a la incorporación de CO₂ orgánico con ¹⁴C representativo del momento de manufactura a partir de un protocolo basado en la extracción por descomposición termal.⁷³

CONCLUSIONES

El blanco de plomo es un pigmento de coloración blanca que ha probado estar presente en obras de arte desde al menos el siglo XV y que todavía hoy se vende en pintura para artistas. Su prevalencia se debe a sus propiedades inigualables como pigmento entre las que se encuentran su alto poder cubriendo, su tonalidad cálida y su buena absorción de aceite. El pigmento es una mezcla de carbonato de plomo y carbonato básico de plomo cuyas proporciones generan productos de diferentes calidades que artistas como Leonardo Da Vinci y Johannes Vermeer usaban de forma discriminada. Además, es un producto sintético que se obtiene a partir de la oxidación plomo metálico en presencia de vinagre y dióxido de carbono con lo que se generan especies de diferente grado de carbonatación con respecto al tiempo.

Por otro lado, los jabones de plomo son carboxilatos de cadena larga unidos a este metal. Para que se formen el medio debe contener ácidos grasos libres, esto se logra a través de dos procesos, primero por la generación de subproductos de la autooxidación durante el curado de la pintura y segundo por hidrólisis de los esqueletos de los triacilgliceroles. Estos ácidos grasos libres entonces son susceptibles a reaccionar perdiendo el protón y formando el jabón de plomo. La principal problemática de estas especies para las pinturas es que se agregan formando protuberancias que rompen las capas de pintura y estallan a través de la superficie. Esto se observa como pequeños puntos blancos que a la larga pueden ser perjudiciales para la integridad y estabilidad mecánica de la obra en la que puede llegar incluso a generar delaminación.³⁹ Además, el cambio de composición en la capa pictórica genera cambios en la coloración y por ende en la apariencia visual de la obra en su totalidad. En conjunto con las protuberancias los

jabones de plomo también pueden cristalizar y remineralizarse hacia otros productos. Debido a que los carboxilatos de plomo se forman a través de la degradación del blanco de plomo, que es un pigmento cuyo uso está extendido en gran parte del arte, los jabones de plomo son un problema universal. Los estudios sobre la identificación de jabones en pinturas son especialmente relevantes porque permiten diagnosticar el estado de conservación de una pintura y con base en ello generar estrategias enfocadas a alentar la degradación de acuerdo a la etapa en que se encuentren.

En el análisis para la identificación de jabones de plomo se ha hecho uso de varias técnicas entre las que destacan la microscopía, la espectroscopía Raman y FTIR y la DRX. En principio el uso de microscopía identifica especies por medio de su morfología y características bajo diferentes filtros y modos de análisis. La principal desventaja de esta técnica se encuentra en la inherente necesidad de tomar una muestra y la necesidad de un analista con experiencia para la interpretación. En cambio, los análisis no invasivos pueden brindar evidencia de la existencia de carboxilatos, aunque el uso único de una técnica no es suficiente para determinar la presencia inequívoca de la especie, el análisis en conjunto es altamente eficiente. En todas las ocasiones los análisis Raman y FTIR aportan información que permite identificar ambas especies, tanto el blanco de plomo como los jabones de plomo. Entre las ventajas de estas técnicas son su sencillez, rapidez y la posibilidad de usar equipos portátiles. En cuanto a XRD, es una técnica que se ha usado recientemente y aporta información sobre las particularidades del blanco de plomo y los jabones. Cuando estos análisis se hacen de la forma adecuada aprovechando las características que aporta cada uno son altamente útiles. Uno de los enfoques más útiles es hacer un mapeo punto a punto de la zona de interés de modo que se pueda caracterizar con mayor precisión y especificidad. Lo importante al realizar los análisis para identificar ya sea blanco de plomo o jabones de plomo es tener en cuenta la información que puede aportar cada técnica sobre la muestra y cuales son las fortalezas y limitaciones que tiene. Además, es importante usar diferentes métodos que aporten datos complementarios que permitan un análisis completo y bien sustentado.

REFERENCIAS

- (1) Taylor, P. *Condition: The Aging of Art*, 1st ed.; Paul Holberton Publishing, 2020.
- (2) Everts, S. *Art Conservators Struggle with Microscopic Eruptions in Masterpieces Art Conservators Struggle with Microscopic Eruptions in Masterpieces Lurking in Paint Layers, Metal Soaps Are Forming and Damaging Paintings*; 2016; Vol. 94.
- (3) Švarcová, S.; Kočí, E.; Plocek, J.; Zhankina, A.; Hradilová, J.; Bezdička, P. Saponification in Egg Yolk-Based Tempera Paintings with Lead-Tin Yellow Type I. *J. Cult. Herit.* **2019**, *38*, 8–19.
- (4) Cotte, M.; Checroun, E.; De Nolf, W.; Taniguchi, Y.; De Viguierie, L.; Burghammer, M.; Walter, P.; Rivard, C.; Salomé, M.; Janssens, K.; Susini, J. Lead Soaps in Paintings: Friends or Foes? *Stud. Conserv.* **2017**, *62* (1), 2–23.
- (5) Poli, T.; Chiantore, O.; Diana, E.; Piccirillo, A. Drying Oil and Natural Varnishes in Paintings: A Competition in the Metal Soap Formation. *Coatings* **2021**, *11* (2), 1–13. <https://doi.org/10.3390/coatings11020171>.
- (6) Noble, P. A Brief History of Metal Soaps in Paintings from a Conservation Perspective BT - Metal Soaps in Art: Conservation and Research; Casadio, F., Keune, K., Noble, P., Van Loon, A., Hendriks, E., Centeno, S. A., Osmond, G., Eds.; Springer International Publishing: Cham, 2019; pp 1–22.
- (7) Chen-Wiegart, Y. C. K.; Catalano, J.; Williams, G. J.; Murphy, A.; Yao, Y.; Zumbulyadis, N.; Centeno, S. A.; Dybowski, C.; Thieme, J. Elemental and Molecular Segregation in Oil Paintings Due to Lead Soap Degradation. *Sci. Rep.* **2017**, *7* (1).
- (8) Eumelen, G. J. A. M.; Bosco, E.; Suiker, A. S. J.; van Loon, A.; Iedema, P. D. A Computational Model for Chemo-Mechanical Degradation of Historical Oil Paintings Due to Metal Soap Formation. *J. Mech. Phys. Solids* **2019**, *132*.
- (9) Noble, P. A Brief History of Metal Soaps in Paintings from a Conservation Perspective. In *Metal Soaps in Art Conservation and Research*; Casadio, F., Keune, K., Noble, P., Van Loon, A., Hendriks, E., Centeno, S. A., Osmond, G., Eds.; Springer, 2019; pp 1–22.

- (10) Gonzalez, V.; Calligaro, T.; Wallez, G.; Eveno, M.; Toussaint, K.; Menu, M. Composition and Microstructure of the Lead White Pigment in Masters Paintings Using HR Synchrotron XRD. *Microchem. J.* **2016**, *125*, 43–49.
- (11) Gliozzo, E.; Ionescu, C. Pigments—Lead-Based Whites, Reds, Yellows and Oranges and Their Alteration Phases. *Archaeol. Anthropol. Sci.* **2022**, *14* (1).
- (12) Gonzalez, V.; Wallez, G.; Calligaro, T.; Cotte, M.; De Nolf, W.; Eveno, M.; Ravaud, E.; Menu, M. Synchrotron-Based High Angle Resolution and High Lateral Resolution X-Ray Diffraction: Revealing Lead White Pigment Qualities in Old Masters Paintings. *Anal. Chem.* **2017**, *89* (24), 13203–13211.
- (13) Douma, M. Pigments through the Ages <http://www.webexhibits.org/pigments/indiv/technical/leadwhite.html> (accessed Feb 13, 2022).
- (14) Pérez-Villares, N.; Bailón-Moreno, R. New Simple Procedure to Produce White Lead for Special Use in the Plastic Arts and in Restoration. *J. Cult. Herit.* **2017**, *27*, 164–169.
- (15) Gonzalez, V.; Wallez, G.; Calligaro, T.; Gourier, D.; Menu, M. Synthesizing Lead White Pigments by Lead Corrosion: New Insights into the Ancient Manufacturing Processes. *Corros. Sci.* **2019**, *146*, 10–17.
- (16) van Driel, B. A.; van den Berg, K. J.; Gerretzen, J.; Dik, J. The White of the 20th Century: An Explorative Survey into Dutch Modern Art Collections. *Herit. Sci.* **2018**, *6* (1).
- (17) Gettens, R. J.; Kuhn, H.; Chase, W. T. Lead White. In *Artists' Pigments A Handbook of Their History and Characteristics*; Roy, A., Ed.; National Gallery of Art, Washington Archetype Publications, London: China, 2012; pp 67–81.
- (18) Garrappa, S.; Hradil, D.; Hradilová, J.; Kočí, E.; Pech, M.; Bezdička, P.; Švarcová, S. Non-Invasive Identification of Lead Soaps in Painted Miniatures. *Anal. Bioanal. Chem.* **2021**, *413* (1), 263–278.
- (19) Museum of Fine Arts Boston (mfa). Conservation and Art Materials Encyclopedia Online (CAMEO) [http://cameo.mfa.org/wiki/Lead_white#:~:text=Lead white is a dense,suitable for Buon fresco techniques](http://cameo.mfa.org/wiki/Lead_white#:~:text=Lead%20white%20is%20a%20dense,suitable%20for%20Buon%20fresco%20techniques). (accessed Feb 13, 2022).
- (20) Garrappa, S.; Kočí, E.; Švarcová, S.; Bezdička, P.; Hradil, D. Initial Stages of Metal Soaps` Formation in Model Paints: The Role of Humidity. *Microchem. J.* **2020**, *156*.
- (21) Platania, E.; Streeton, N. L. W.; Vila, A.; Buti, D.; Caruso, F.; Uggerud, E. Investigation of Mineralization Products of Lead Soaps in a Late Medieval Panel Painting. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2020**, *228*.
- (22) Gonzalez, V.; Hageraats, S.; Wallez, G.; Eveno, M.; Ravaud, E.; Réfrégiers, M.; Thoury, M.; Menu, M.; Gourier, D. Microchemical Analysis of Leonardo Da Vinci's Lead White Paints Reveals Knowledge and Control over Pigment Scattering Properties. *Sci. Rep.* **2020**, *10* (1), 1–10.
- (23) Hermans, J. J. Metal Soaps in Oil Paint: Structure, Mechanisms and Dynamics, University of Amsterdam, 2017.
- (24) Boon, J. J.; van der Weerd, J.; Keune, K.; Noble, P.; Wadum, J. Mechanical and Chemical Changes in Old Master Paintings: Dissolution, Metal Soap Formation and

- Remineralization Processes in Lead Pigmented Ground/Intermediate Paint Layers of 17th Century Paintings. *13th Trienn. Meet. ICOM Comm. Conserv. Rio Janeiro Prepr. (R. Vontobel ed), James James, London. p. 401* **2002**, 406 (November).
- (25) Henderson, E. J.; Helwig, K.; Read, S.; Rosendahl, S. M. Infrared Chemical Mapping of Degradation Products in Cross-Sections from Paintings and Painted Objects. *Herit. Sci.* **2019**, 7 (1).
- (26) Hermans, J. J.; Keune, K.; Van Loon, A.; Iedema, P. D. The Crystallization of Metal Soaps and Fatty Acids in Oil Paint Model Systems. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, 18 (16), 10896–10905.
- (27) O’Hanlon, G. Stack Process White Lead: Historical Method of Manufacture <https://www.naturalpigments.com/artist-materials/white-lead-historical/> (accessed Oct 8, 2021).
- (28) Organización Mundial de la Salud (OMS). Intoxicación por plomo <https://www.who.int/es/news-room/fact-sheets/detail/lead-poisoning-and-health>.
- (29) González, J. Características y usos del óleo blanco de plomo y otros óleos blancos <https://www.ttamayo.com/2016/12/blanco-de-plomo-tecnica-oleo/> (accessed Feb 14, 2022).
- (30) González, J. Lucian Freud y el blanco de plomo en la pintura <https://www.ttamayo.com/2016/01/lucian-freud-blanco-plomo/> (accessed Feb 14, 2022).
- (31) Eastaugh, N.; Walsh, V.; Chaplin, T.; Siddall, R. *Pigment Compendium. A Dictionary and Optical Microscopy of Historical Pigments*; Elsevier Ltd: Italy, 2008.
- (32) Vite Hernández, E. Pintar Con Blanco Saturno. Rastreo De La Tecnología Y Usos Del Albayalde En La Pintura Novohispana, Universidad Nacional Autónoma de México, 2019.
- (33) Carlyle, L.; Witlo, M. Historically Accurate Reconstructions of Artists’ Oil Painting Materials. *Tate Pap.* **2007**, 7.
- (34) Eumelen, G. J. A. M.; Bosco, E.; Suiker, A. S. J.; Hermans, J. J.; van Loon, A.; Keune, K.; Iedema, P. D. Computational Modelling of Metal Soap Formation in Historical Oil Paintings: The Influence of Fatty Acid Concentration and Nucleus Geometry on the Induced Chemo-Mechanical Damage. *SN Appl. Sci.* **2020**, 2 (7), 1–10.
- (35) Hermans, J. J.; Keune, K.; Van Loon, A.; Iedema, P. D. Toward a Complete Molecular Model for the Formation of Metal Soaps in Oil Paints. In *Metal Soaps in Art Conservation and Research*; Casadio, F., Keune, K., Noble, P., Van Loon, A., Hendriks, E., Centeno, S. A., Osmond, G., Eds.; Springer, 2019; pp 47–67.
- (36) Izzo, F. C.; Kratter, M.; Nevin, A.; Zendri, E. A Critical Review on the Analysis of Metal Soaps in Oil Paintings. *ChemistryOpen* **2021**, 10 (9), 904–921.
- (37) Catalano, J.; Di Tullio, V.; Wagner, M.; Zumbulyadis, N.; Centeno, S. A.; Dybowski, C. Review of the Use of NMR Spectroscopy to Investigate Structure, Reactivity, and Dynamics of Lead Soap Formation in Paintings. *Magnetic Resonance in Chemistry*. John Wiley and Sons Ltd September 1, 2020, pp 798–811.
- (38) Cotte, M.; De Viguerie, L.; Checroun, E.; Susini, J.; Walter, P. Historical Evolutions of

- Leadfat/ Oil Formula from Antiquity to Modern Times in a Set of European Pharmaceutical and Painting Treatises. In *Metal soaps in art: conservation and research*; Casadio, F., Keune, K., Noble, P., Van Loon, A., Hendriks, E., Centeno, S. A., Osmond, G., Eds.; Springer: Cham, 2019; pp 85–106.
- (39) Baij, L.; Hermans, J. J.; Keune, K.; Iedema, P. Time-Dependent ATR-FTIR Spectroscopic Studies on Fatty Acid Diffusion and the Formation of Metal Soaps in Oil Paint Model Systems. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2018**, *57* (25), 7351–7354.
- (40) Baij, L.; Chassouant, L.; Hermans, J. J.; Keune, K.; Iedema, P. D. The Concentration and Origins of Carboxylic Acid Groups in Oil Paint. *RSC Adv.* **2019**, *9* (61), 35559–35564.
- (41) Vichi, A.; Artesani, A.; Cheung, C. S.; Piccirillo, A.; Comelli, D.; Valentini, G.; Poli, T.; Nevin, A.; Croveri, P.; Liang, H. An Exploratory Study for the Noninvasive Detection of Metal Soaps in Paintings through Optical Coherence Tomography; SPIE-Intl Soc Optical Eng, 2019; p 4.
- (42) Higgs, S.; Burnstock, A. An Investigation into Metal Ions in Varnish Coatings. In *Metal Soaps in Art Conservation and Research*; Casadio, F., Keune, K., Noble, P., Van Loon, A., Hendriks, E., Centeno, S. A., Osmond, G., Eds.; Springer, 2019; pp 123–140.
- (43) Salvant, J.; Walton, M.; Kronkright, D.; Yeh, C.-K.; Li, F.; Cossairt, O.; Katsaggelos, A. K. Photometric Stereo by UV-Induced Fluorescence to Detect Protrusions on Georgia O’Keeffe’s Paintings. In *Metal Soaps in Art Conservation and Research*; Casadio, F., Keune, K., Noble, P., Van Loon, A., Hendriks, E., Centeno, S. A., Osmond, G., Eds.; Springer, 2019; pp 375–391.
- (44) Ortiz Miranda, A. S.; Kronkright, D.; Walton, M. The Influence of Commercial Primed Canvases in the Manifestation of Metal Soaps Protrusions in Georgia O’Keeffe’s Oil Paintings. *Herit. Sci.* **2020**, *8* (1).
- (45) Salvadó, N.; Butí, S.; Pradell, T.; Beltran, V.; Cinque, G.; Juanhuix, J. Identification and Distribution of Metal Soaps and Oxalates in Oil and Tempera Paint Layers in Fifteenth-Century Altarpieces Using Synchrotron Radiation Techniques. In *Metal Soaps in Art Conservation and Research*; Casadio, F., Keune, K., Noble, P., Van Loon, A., Hendriks, E., Centeno, S. A., Osmond, G., Eds.; Springer, 2019; pp 195–210.
- (46) Thoury, M.; Van Loon, A.; Keune, K.; Hermans, J. J.; Réfrégiers, M.; Berrie, B. H. Photoluminescence Micro-Imaging Sheds New Light on the Development of Metal Soaps in Oil Paintings. In *Metal Soaps in Art Conservation and Research*; Casadio, F., Keune, K., Noble, P., Van Loon, A., Hendriks, E., Centeno, S. A., Osmond, G., Eds.; Springer, 2019; pp 211–225.
- (47) Catalano, J.; Murphy, A.; Yao, Y.; Zumbulyadis, N.; Centeno, S. A.; Dybowski, C. Molecular Dynamics of Palmitic Acid and Lead Palmitate in Cross-Linked Linseed Oil Films: Implications from Deuterium Magnetic Resonance for Lead Soap Formation in Traditional Oil Paintings. *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **2018**, *89*, 21–26.
- (48) Colombini, M. P.; Modugno, F. *Organic Mass Spectrometry in Art and Archaeology*, 1st ed.; Colombini, M. P., Modugno, F., Eds.; Wiley: Italy, 2009.
- (49) Oakley, L. H.; Casadio, F.; Shull, K. R.; Broadbelt, L. J. Microkinetic Modeling of the Autoxidative Curing of an Alkyd and Oil-Based Paint Model System. *Appl. Phys. A* **2015**,

121 (3), 869–878. <https://doi.org/10.1007/s00339-015-9363-1>.

- (50) Bruquetas Galán, R. Técnicas y Materiales de La Pintura Española de Los Siglos de Oro. In *Técnicas y materiales de la pintura española de los siglos de oro*; Fundación de Apoyo a la Historia del Arte Hispánico, 2002; pp 324–328.
- (51) Doménech-Carbó, M. T. Novel Analytical Methods for Characterising Binding Media and Protective Coatings in Artworks. *Analytica Chimica Acta*. July 28, 2008, pp 109–139. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2008.05.056>.
- (52) Catalano, J.; Murphy, A.; Yao, Y.; Yap, G. P. A.; Zumbulyadis, N.; Centeno, S. A.; Dybowski, C. Coordination Geometry of Lead Carboxylates - Spectroscopic and Crystallographic Evidence. *Dalt. Trans.* **2015**, 44 (5), 2340–2347.
- (53) Sotiropoulou, S.; Sciutto, G.; Tenorio, A. L.; Mazurek, J.; Bonaduce, I.; Prati, S.; Mazzeo, R.; Schilling, M.; Colombini, M. P. Advanced Analytical Investigation on Degradation Markers in Wall Paintings. *Microchem. J.* **2018**, 139, 278–294.
- (54) Hermans, J.; Osmond, G.; Van Loon, A.; Iedema, P.; Chapman, R.; Drennan, J.; Jack, K.; Rasch, R.; Morgan, G.; Zhang, Z.; Monteiro, M.; Keune, K. Electron Microscopy Imaging of Zinc Soaps Nucleation in Oil Paint. *Microsc. Microanal.* **2018**, 24 (3), 318–322.
- (55) Hermans, J.; Zuidgeest, L.; Iedema, P.; Woutersen, S.; Keune, K. The Kinetics of Metal Soap Crystallization in Oil Polymers. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2021**, 23 (39), 22589–22600.
- (56) Keune, K.; Kramer, R. P.; Huijbregts, Z.; Schellen, H. L.; Stappers, M. H. L.; Van Eikema Hommes, M. H. Pigment Degradation in Oil Paint Induced by Indoor Climate: Comparison of Visual and Computational Backscattered Electron Images. *Microsc. Microanal.* **2016**, 22 (2), 448–457.
- (57) Artioli, G. *Scientific Methods and Cultural Heritage: An Introduction to the Application of Materials Science to Archaeometry and Conservation Science*; Oxford University Press, 2010.
- (58) Hill Stoner, J.; Rushfield, R. A. *Conservation of Easel Paintings*, 2nd ed.; Hill, J., Rushfield, R., Eds.; Routledge, Taylor & Francis Group, 2020.
- (59) Delgado Robles, A. A.; Sil, J. L. R.; Claes, P.; Manrique Ortega, M. D.; González, E. C.; Rojas, M. Á. M.; García, M. C.; Castillo, S. G. Non-Destructive in Situ Spectroscopic Analysis of Greenstone Objects from Royal Burial Offerings of the Mayan Site of Palenque, Mexico. *Herit. Sci.* **2015**, 3 (1), 0–13.
- (60) Gómez González, J. M.; Alaniz Álvarez, S. A.; Silva Corona, J. J.; López, E. *La Tierra y Sus Ondas. Libro 5: Experimentos Simples Para Entender Una Tierra Complicada*, 1st ed.; Universidad Nacional Autónoma de México: México, 2008.
- (61) Rizzutto, M. A.; Curado, J. F.; Bernardes, S.; Campos, P. H. O. V.; Kajiya, E. A. M.; Silva, T. F.; Rodrigues, C. L.; Moro, M.; Tabacniks, M.; Added, N. 2015 International Nuclear Atlantic Conference - INAC 2015. In *Analytical Techniques Applied to Study Cultural Heritage Objects*; Associação Brasileira de Energia Nuclear - ABEN: Sao Paulo, Brazil, 2015.

- (62) Sanz, E.; García, M. A.; Chércoles, R. Métodos Analíticos Desarrollados En El IPCE Para El Estudio de Bienes Culturales Basados En La Espectroscopia de Infrarrojos Por Transformada de Fourier y Técnicas Cromatográficas. In *La Ciencia y el Arte II. Ciencias experimentales y conservación del patrimonio histórico*; Ministerio de Educación, Cultura y Deporte. Área de Cultura, 2010; p 214.
- (63) Hageraats, S.; Keune, K.; Réfrégiers, M.; Van Loon, A.; Berrie, B.; Thoury, M. Synchrotron Deep-UV Photoluminescence Imaging for the Submicrometer Analysis of Chemically Altered Zinc White Oil Paints. *Anal. Chem.* **2019**, *91* (23), 14887–14895.
- (64) Noble, P.; Van Duijn, E.; Hermens, E.; Keune, K.; Van Loon, A.; Smelt, S.; Tauber, G.; Erdmann, R. An Exceptional Commission Conservation History, Treatment and Painting Technique of Rembrandt's Marten and Oopjen, 1634. *Rijksmus. Bull.* **2018**, *66* (4), 308–345.
- (65) MacDonald, M. G.; Palmer, M. R.; Suchomel, M. R.; Berrie, B. H. Reaction of Pb(II) and Zn(II) with Ethyl Linoleate to Form Structured Hybrid Inorganic-Organic Complexes: A Model for Degradation in Historic Paint Films. *ACS Omega* **2016**, *1* (3), 344–350.
- (66) Faust, B. Electron Microscopy. In *Modern Chemical Techniques: An Essential Reference for Students and Teachers*; Royal Society of Chemistry, 1997; p 192.
- (67) Juanes, D.; Martín de Hijas, C.; Gómez Moran, A. Aplicaciones de La Microscopía Óptica y Electrónica de Barrido. In *La ciencia y el arte: ciencias experimentales y conservación del patrimonio histórico*; Instituto del Patrimonio Histórico Español, Ed.; Ministerio de Cultura, Dirección General de Bellas Artes y Bienes Culturales, Subdirección General del Instituto del Patrimonio Histórico Español, 2008: España, 2008; p 269.
- (68) Camacho Puebla, A. L.; Mederos Henry, F. J. J. Alcances de La Técnica de Fluorescencia de Rayos X (FRX) Aplicada Al Estudio de La Distribución Estratigráfica de Pigmentos En La Pintura de Caballete Novohispana. Caso de Estudio: La Pintura “San Fernando y San Luis Entre Papas, Obispos y Doctores Seráfi, Escuela de Conservación y Restauración de Occidente, 2011.
- (69) Ortiz Miranda, A. S.; Kronkright, D.; Walton, M. The Influence of Commercial Primed Canvases in the Manifestation of Metal Soaps Protrusions in Georgia O’Keeffe’s Oil Paintings. *Herit. Sci.* **2020**, *8* (1), 1–15.
- (70) Agulló-Rueda, F. Espectroscopía Raman. In *La ciencia y el arte: ciencias experimentales y conservación del patrimonio histórico*; Instituto del Patrimonio Histórico Español, Ed.; Ministerio de Cultura, Dirección General de Bellas Artes y Bienes Culturales, Subdirección General del Instituto del Patrimonio Histórico Español, 2008: España, 2008; p 269.
- (71) Sodo, A.; Tortora, L.; Biocca, P.; Casanova Municchia, A.; Fiorin, E.; Ricci, M. A. Raman and Time of Flight Secondary Ion Mass Spectrometry Investigation Answers Specific Conservation Questions on Bosch Painting Saint Wilgefortis Triptych. *J. Raman Spectrosc.* **2019**, *50* (2), 150–160.
- (72) Garrappa, S.; Kočí, E.; Švarcová, S.; Bezdička, P.; Hradil, D. Initial Stages of Metal

Soaps` Formation in Model Paints: The Role of Humidity. *Microchem. J.* **2020**, 156 (August 2019).

- (73) Messager, C.; Beck, L.; Viguerie, L. de; Jaber, M. Thermal Analysis of Carbonate Pigments and Linseed Oil to Optimize CO₂ Extraction for Radiocarbon Dating of Lead White Paintings. *Microchem. J.* **2020**, 154.
- (74) Tesouro de Arte & Arquitectura https://www.aatespanol.cl/terminos?termino_termino_alternativo=&sort_by=nombre&filter_option=all&tipo_busqueda=contains&language=all&tipo=all&buscar_en=nombre&sort_order=RELEVANCE&items_per_page=20&undefined=Buscar (accessed Mar 17, 2022).
- (75) Moma Learning. Glossary of Art Terms https://www.moma.org/learn/moma_learning/glossary/#g (accessed Mar 4, 2022).
- (76) The National Gallery. Glossary <https://www.nationalgallery.org.uk/paintings/glossary/imprimatura> (accessed Mar 4, 2022).
- (77) Merck. Productos <https://www.sigmaaldrich.com/MX/es/products> (accessed Mar 19, 2022).