

PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DEL PERÚ  
ESCUELA DE POSGRADO



**PUCP**

**EMPLEO DE TÉCNICAS NO INVASIVAS Y  
MICRODESTRUCTIVAS PARA LA CARACTERIZACIÓN  
QUÍMICA DE DOS LIENZOS DE LA CAPILLA SAN FRANCISCO  
DE BORJA (IGLESIA SAN PEDRO DE LIMA)**

TESIS PARA OPTAR EL GRADO ACADÉMICO DE MAGÍSTER EN QUÍMICA

**AUTOR**

RAFAEL ALONSO VALENCIA FAJARDO

**ASESORA**

PATRICIA ELENA GONZALES GIL

Junio, 2018

## RESUMEN

En diferentes partes del país existe una gran cantidad de objetos de nuestro patrimonio cultural, pertenecientes a la época colonial. Especialmente las iglesias cuentan con una amplia diversidad de ellos, entre los que destacan las pinturas, pero que por causas naturales y humanas se van deteriorando. Para recuperar su estado inicial se necesita realizar labores de restauración y conservación.

El conocimiento de los materiales utilizados en las pinturas a restaurar (y posteriormente a conservar) puede ser de gran ayuda para el trabajo de los profesionales que realizan estas tareas. Además, la información obtenida es de importancia para complementar la documentación histórica de estas obras y para su puesta en valor. Ante ello surge como propuesta la aplicación del análisis químico como una herramienta para obtener la información mencionada.

El presente estudio aborda el análisis de las obras “Asedio en Pamplona” y “San Ignacio recibe al Duque de Gandía”, pertenecientes a la Compañía de Jesús, Comunidad de San Pedro de Lima. El objetivo principal es conocer la conformación pictórica de las obras, los materiales y las técnicas utilizadas por el artista, todo ello mediante el uso de técnicas no invasivas y microdestructivas. El proceso de investigación consta de tres etapas, que comprenden la examinación visual de las obras, la toma y preparación de muestras y el análisis mediante el uso de diversas técnicas: fluorescencia de rayos X, microscopía óptica, microespectroscopía Raman, microscopía electrónica de barrido, cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas y reflectografía infrarroja.

En base a los resultados se determina que las dos pinturas contienen materiales que fueron utilizados típicamente en pintura colonial. Además, cuentan con muchas similitudes en cuanto a los materiales utilizados (pigmentos, aglutinantes, barnices), como también en la técnica (esbozos, forma de mezclar los pigmentos, presencia de capas múltiples, el formato de las obras, por ejemplo) y por ello existe la posibilidad de que ambas pertenezcan al mismo autor.

## AGRADECIMIENTOS

A mi asesora Patricia Gonzales, por su tiempo, su paciencia y la experiencia transmitida en cada conversación.

Al P. Enrique Rodríguez, S.J., párroco de la Iglesia San Pedro de Lima, por permitir el uso de la información de los lienzos en estudio. De igual manera al Taller C&R San Pedro, y de forma especial a Nancy Junchaya, por sus diferentes aportes a este trabajo.

Al Museo Winterthur (Delaware) y especialmente a Catherine Matsen, por contribuir al presente trabajo con los mapeos de micromuestras utilizando SEM, en el laboratorio de dicho museo.

A los profesores Luis Ortega e Yves Coello, por su ayuda en la adquisición de datos mediante FRX y SEM, respectivamente.

A Ciencia Activa del Consejo Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación Tecnológica (CONCYTEC). Programas de Maestría en Universidades Peruanas. Convenio 231-2015 FONDECYT, por el financiamiento recibido para mis estudios en el programa de maestría en Química de la PUCP.

A mis padres, Rafael y Claire, a mis hermanos Felipe y Valeria, y a mi novia Yesenia, por el apoyo incondicional que me dan siempre.

A mis amigos de la maestría: Erika, Miguel, Miki, Luis y Alonso, por los buenos momentos pasados en los últimos dos años.

A mi amigo Jhonatan Arízaga, que compartió muchas horas conmigo en el laboratorio y con quien realicé los análisis de barnices y aglutinantes.

## ÍNDICE DE CONTENIDO

I.	INTRODUCCIÓN .....	1
II.	FORMULACIÓN DEL PROBLEMA .....	3
III.	OBJETIVOS .....	4
	3.1 OBJETIVO GENERAL .....	4
	3.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS.....	4
IV.	MARCO TEÓRICO.....	5
	4.1 PINTURA COLONIAL .....	5
	4.1.1 Corrientes desarrolladas en la pintura colonial del Perú.....	5
	4.1.2 Los pigmentos usados en pintura colonial.....	8
	4.1.3 Barnices y aglutinantes en pintura colonial.....	10
	4.1.4 Las obras en estudio .....	11
	4.2 TÉCNICAS ANALÍTICAS APLICADAS EN EL ESTUDIO DE OBRAS DE ARTE .....	14
	4.2.1 Espectroscopía de fluorescencia de rayos X (FRX) .....	14
	4.2.2 Microscopía óptica en el análisis de pintura.....	16
	4.2.3 Microespectroscopía Raman.....	17
	4.2.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM) .....	20
	4.2.5 Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC/MS) .....	22
	4.2.6 Reflectografía infrarroja en obras de arte.....	27
V.	METODOLOGÍA .....	29
	5.1 REACTIVOS Y SOLVENTES.....	29
	5.2 EQUIPOS.....	29
	5.3 IDENTIFICACIÓN DE LAS ZONAS DE ESTUDIO .....	30
	5.4 ANÁLISIS ELEMENTAL POR ESPECTROMETRÍA DE FLUORESCENCIA DE RAYOS X .....	30
	5.5 PREPARACIÓN DE LAS MICROMUESTRAS Y ANÁLISIS POR MICROSCOPIA ÓPTICA.....	33
	5.6 ANÁLISIS DE PIGMENTOS POR MICROESPECTROSCOPIA RAMAN .....	36
	5.7 ANÁLISIS DE LAS MICROMUESTRAS POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO - EDX.....	37

5.8 ANÁLISIS DE AGLUTINANTES Y BARNICES MEDIANTE CROMATOGRAFÍA DE GASES ACOPLADA A ESPECTROMETRÍA DE MASAS (GC/MS) .....	39
5.8.1 Derivatización y cromatografía de aglutinantes .....	39
5.8.2 Derivatización y cromatografía en barnices .....	40
5.9 ANÁLISIS MEDIANTE REFLECTOGRAFÍA INFRARROJA .....	42
VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	43
6.1 ANÁLISIS POR FLUORESCENCIA DE RAYOS X .....	43
6.2 ANÁLISIS ESTRATIGRÁFICO POR MICROSCOPIA ÓPTICA .....	48
6.3 ANÁLISIS MEDIANTE MICROESPECTROSCOPIA RAMAN.....	50
6.3.1 Asedio en Pamplona .....	50
6.3.2 San Ignacio recibe al Duque de Gandía.....	53
6.4 ANÁLISIS MEDIANTE SEM-EDX .....	56
6.4.1 Análisis para las muestras trabajadas en el Museo Winterthur .....	56
6.4.2 Análisis para las muestras trabajadas en la PUCP .....	61
6.5 CARACTERIZACIÓN DE BARNICES Y AGLUTINANTES .....	64
6.5.1 Análisis mediante GC/MS de aglutinantes.....	64
6.5.2 Análisis mediante GC/MS de barnices .....	67
6.6 CARACTERIZACIÓN DE ESBOZOS MEDIANTE REFLECTOGRAFÍA INFRARROJA.....	70
VII. CONCLUSIONES.....	73
VIII. BIBLIOGRAFÍA.....	75
IX. ANEXOS .....	84
9.1 Espectros FRX de los puntos analizados.....	84
9.1.1 Asedio en Pamplona .....	84
9.1.2 San Ignacio recibe al Duque de Gandía.....	88
9.2 Espectros Raman de pigmentos estándar .....	90
9.3 Imágenes IR de los lienzos analizados .....	95
9.3.1 Asedio en Pamplona .....	95
9.3.2 San Ignacio recibe al duque de Gandía .....	96

## SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

FRX: Fluorescencia de rayos X

SEM: Microscopía electrónica de barrido

EDS: Espectroscopía de energía dispersiva de rayos X

IR: Infrarrojo

GC: Cromatografía de gases

MS: Espectrometría de masas



## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Óleo de Bernardo Bitti: <i>La coronación de la virgen</i> .....	6
Figura 2: Óleo de Angelino Medoro: <i>Nuestra señora de los Ángeles</i> .....	6
Figura 3: Óleo de Francisco Zurbarán: <i>Cristo en la cruz</i> .....	8
Figura 4: Capas presentes en un lienzo .....	10
Figura 5: Representación del fenómeno de fluorescencia de rayos X.....	14
Figura 6: Micromuestra con capas pictóricas múltiples.....	17
Figura 7: Diagrama de la estructura básica de un equipo de espectroscopía Raman .....	18
Figura 8: Tipos de ruido en espectros Raman de pintura.....	20
Figura 9: Instrumentación básica de un microscopio electrónico de barrido.....	21
Figura 10: Esquema básico de un equipo de cromatografía de gases.....	23
Figura 11: Diterpenoides de la resina colofonia.....	26
Figura 12: Óleo de Joos van Cleve: <i>San Juan el Evangelista</i> y los esbozos de la obra.....	28
Figura 13: Puntos analizados mediante FRX en “Asedio en Pamplona”.....	31
Figura 14: Puntos analizados mediante FRX en “San Ignacio recibe al Duque de Gandía”.....	32
Figura 15: Bosquejo de <i>Asedio en Pamplona</i> con los puntos analizados mediante microscopia óptica .....	34
Figura 16: Bosquejo de <i>San Ignacio recibe al Duque de Gandía</i> con los puntos analizados mediante microscopia óptica .....	35
Figura 17: Esquema del tratamiento de muestras para el análisis de resinas...	41
Figura 18: Micrografías observadas bajo luz visible de las micromuestras de “Asedio en Pamplona”.....	48
Figura 19: Micrografías observadas bajo luz visible de las micromuestras de “San Ignacio recibe al duque de Gandía”.....	49
Figura 20: Micromuestras de la obra “Asedio en Pamplona” analizadas por microespectroscopía Raman, indicando las zonas de análisis.....	50
Figura 21: Micromuestras de la obra “San Ignacio recibe al Duque de Gandía”, analizadas por microespectroscopía Raman, indicando las zonas de análisis.....	53

Figura 22: Arriba: Estratigrafía de la micromuestra 24 – 169X, abajo: Espectro EDX de toda la micromuestra 24 de “Asedio en Pamplona” .....	56
Figura 23: Micrografías SEM de la muestra 24 de “Asedio en Pamplona” .....	57
Figura 24: Acercamiento de la micrografía SEM de la muestra 24 de “Asedio en Pamplona” .....	58
Figura 25: Micrografía de la muestra 9 (arriba) y espectro EDX de toda la micromuestra 9 (abajo) de la obra “San Ignacio recibe al duque de Gandía” .....	59
Figura 26: Micrografías SEM de la muestra 9 de “San Ignacio recibe al duque de Gandía” .....	60
Figura 27: Micrografías SEM de la muestra 11a de “San Ignacio recibe al duque de Gandía” .....	60
Figura 28: Micrografías SEM de la muestra 8 de “Asedio en Pamplona” .....	61
Figura 29: Arriba: Zona donde se encontró cobre en la muestra 49 de “Asedio en Pamplona”, abajo: Espectro EDX del punto señalado .....	62
Figura 30: Micrografía SEM de la muestra 8 de “San Ignacio recibe al duque de Gandía” .....	63
Figura 31: Micrografía SEM de la muestra 11b de “San Ignacio recibe al duque de Gandía” .....	63
Figura 32: Curvas de calibración para los ácidos palmítico (arriba) y esteárico (abajo) .....	65
Figura 33: Cromatograma con los picos de los ácidos tridecanoico, palmítico y esteárico .....	66
Figura 34: Cromatogramas de las muestras de colofonia, damar y copal .....	68
Figura 35: Picos de resina colofonia en muestras de ambas obras en estudio .....	69
Figura 36: Esbozos de diferentes zonas de ambas obras .....	70
Figura 37: Doble esbozo de orejas en personajes de “San Ignacio recibe al Duque de Gandía” observados mediante reflectografía IR .....	71

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: Pigmentos reportados en pintura colonial.....	9
Tabla 2: Datos de identificación y técnicos de “ <i>Asedio en Pamplona</i> ”.....	12
Tabla 3: Datos de identificación y técnicos de “ <i>San Ignacio recibe al duque de Gandía</i> ”.....	13
Tabla 4: Pigmentos utilizados en pintura colonial y sus señales Raman características en IR .....	19
Tabla 5: Relación A/P y el tipo de aglutinante correspondiente.....	24
Tabla 6: Relación P/S y el tipo de aceite correspondiente.....	25
Tabla 7: Compuestos reportados en resina damar.....	26
Tabla 8: Compuestos reportados en resina colofonia.....	27
Tabla 9: Compuestos reportados en resina copal .....	27
Tabla 10: Micromuestras de <i>Asedio en Pamplona</i> analizadas mediante microespectroscopía Raman.....	37
Tabla 11: Micromuestras de <i>San Ignacio recibe al Duque de Gandía</i> analizadas mediante microespectroscopía Raman.....	37
Tabla 12: Descripción de las muestras analizadas por SEM-EDX.....	38
Tabla 13: Condiciones del análisis mediante GC/MS de aglutinantes.....	40
Tabla 14: Descripción de muestras analizadas por GC/MS para aglutinantes.....	40
Tabla 15: Condiciones del análisis mediante GC/MS de barnices.....	42
Tabla 16: Descripción de muestras analizadas por GC/MS para barnices.....	42
Tabla 17: Composición elemental de los puntos de análisis de la obra “ <i>Asedio en Pamplona</i> ”.....	43
Tabla 18: Composición elemental de los puntos de análisis de la obra “ <i>San Ignacio recibe al Duque de Gandía</i> ”.....	46
Tabla 19: Descripción de los puntos analizados en “ <i>Asedio en Pamplona</i> ” por microespectroscopía Raman .....	51
Tabla 20: Descripción de los puntos analizados en “ <i>San Ignacio recibe al Duque de Gandía</i> ” por microespectroscopía Raman .....	54
Tabla 21: Parámetros obtenidos para las curvas de calibración de los ácidos grasos analizados .....	64

Tabla 22: Relación de los ácidos palmítico y esteárico en las muestras en estudio.....	66
Tabla 23: Picos característicos de las muestras de resina.....	67
Tabla 24: Resultados del análisis de resinas en las zonas analizadas.....	69



## I. INTRODUCCIÓN

Desde tiempos remotos el hombre ha querido expresar su creatividad, sus sentimientos y emociones de diversas formas. Evolucionando a través de la historia, desarrolló diferentes técnicas para pintar, empezando por la pintura rupestre hasta la pintura sobre caballete, entre otras. Es así que fue dándole énfasis al estilismo y a la belleza, creando impresiones diferentes en quienes la aprecian, estimulando la sensibilidad y en muchas oportunidades sirviendo de inspiración para otras fuentes de conocimiento [1].

A través del tiempo, la belleza ha ido perdiéndose en muchas obras. Las amenazas naturales a los bienes culturales o el desarrollo de hongos, por ejemplo, son algunos de los motivos de deterioro de los bienes materiales culturales [2]. Es por ello que surge la necesidad de crear procesos de conservación y restauración de dichos bienes y, de este modo, ampliar su tiempo de vida.

Estos métodos de conservación ayudan a mantener la estética de artículos artísticos deteriorados o dañados por diversos factores (naturales o por la actividad humana) [3] y se llevan a cabo en piezas de arquitectura, cerámica, escultura, entre otras, y en referencia al presente trabajo, de pintura. Que la conservación necesite definición y explicación no debería sorprender puesto que, en su forma actual, tiene poco más de 50 años de existencia y está todavía en constante evolución, lo que explica el hecho de que no haya sido aceptada plenamente por muchos museólogos [4].

A pesar de que los métodos de conservación preventiva ya existen en museos y bibliotecas, por ejemplo, una gran parte del patrimonio cultural mundial se encuentra presente en muchas iglesias, ermitas y monasterios, con una serie de características que dificultan el establecimiento de métodos de trabajo que permitan la prevención del deterioro [5].

La Iglesia Católica, en la actualidad, cuenta con una variedad amplísima de bienes culturales que van desde esculturas hasta lienzos, y que por limitaciones económicas y por la cantidad misma de ellos, hace la tarea de su conservación complicada. Es importante destacar que la Iglesia Católica es consciente del deterioro de su Patrimonio. En el año 1984 se instauró a nivel internacional la "Comisión Pontificia para la Conservación del Patrimonio Artístico e Histórico";

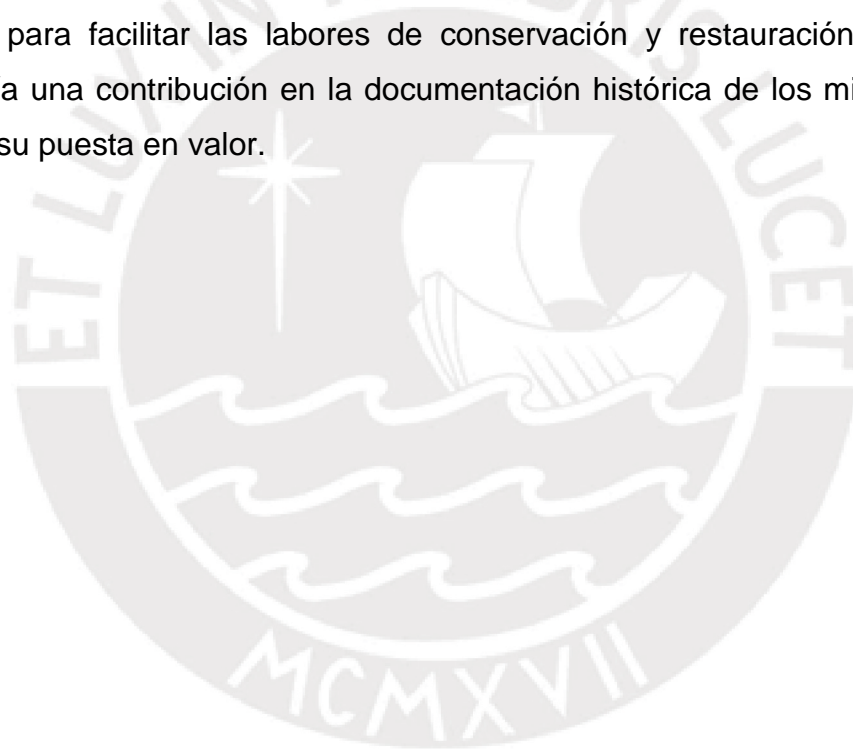
que en 1993 cambió de nombre a "Comisión Pontificia para los Bienes Culturales de la Iglesia" [6]. A raíz de ello se formaron grupos de conservación y restauración que tienen la ardua labor de evitar el deterioro en tantas formas de manifestaciones artísticas religiosas, pero que sin embargo cuentan con un soporte científico limitado.

Para la obtención de información científica de los materiales utilizados en obras artísticas, se hace uso combinado de técnicas analíticas no invasivas y microdestructivas (en obras de arte es necesario un análisis preciso y sin mucha demanda de muestra) que permitan determinar los compuestos químicos orgánicos e inorgánicos presentes [7, 8 y 9]. Por otro lado, se puede definir la técnica utilizada por el artista de acuerdo a la forma que utilizaba para mezclar colores, la cantidad de capas aplicadas y al tipo esbozos [10]. De esta manera, conociendo la composición química de los materiales utilizados en los lienzos, se facilitan los trabajos de conservación-restauración, ya que los conservadores podrán prever qué insumos utilizados en el proceso serán inocuos con estos lienzos y en qué zonas se deberá tener un mayor cuidado. Además, la información de los materiales y de la técnica del autor servirá para complementar la información histórica de las obras y contribuir en su puesta en valor.

## II. FORMULACIÓN DEL PROBLEMA

En la iglesia San Pedro de Lima, específicamente en la Capilla de San Francisco de Borja hay dos lienzos con estilo colonial de dimensiones considerablemente grandes: “Asedio en Pamplona” y “San Ignacio recibe al Duque de Gandía” (277 x 392 cm y 277 x 365 cm, respectivamente), que han sufrido el deterioro mencionado anteriormente. El paso del tiempo y las condiciones climáticas de la ciudad, entre otros factores, han afectado diversas zonas de las obras y es necesario tanto restaurarlas como, posteriormente, conservarlas. Por otro lado, la falta de información histórica y de la técnica utilizada en la realización de estos lienzos, dificulta también las labores de conservación-restauración.

Por ello, se propone que el estudio químico de los lienzos servirá de sustento científico para facilitar las labores de conservación y restauración. Además constituiría una contribución en la documentación histórica de los mismos, así como en su puesta en valor.



### **III. OBJETIVOS**

#### **3.1 OBJETIVO GENERAL**

Emplear técnicas no invasivas y microdestructivas en dos lienzos de la capilla de San Francisco de Borja para conocer los materiales utilizados, la técnica del artista y contribuir a la documentación histórica sobre los mismos, así como facilitar las labores de conservación por el taller de la iglesia.

#### **3.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS**

1. Caracterizar los pigmentos, aglutinantes y barnices utilizados en ambos lienzos mediante las siguientes técnicas instrumentales: fluorescencia de rayos X, microscopía óptica, microespectroscopía Raman, microscopía electrónica de barrido y cromatografía de gases acoplada a espectroscopia de masas.
2. Caracterizar la técnica del autor de las obras, analizando la cantidad de capas de pintura aplicadas, la forma de mezclar los pigmentos y los esbozos iniciales (observados mediante fotografías IR).
3. Proveer a los miembros del taller de conservación de la iglesia con información útil para las labores de conservación de estas obras.

## IV. MARCO TEÓRICO

### 4.1 PINTURA COLONIAL

Durante los años posteriores a la conquista del imperio incaico, entre mediados del siglo XVI y finales del siglo XIX, los españoles instauraron el Virreinato en el Perú, ocupando casi toda Sudamérica, a excepción de los territorios de Brasil y la Patagonia. La “misión inicial” de la colonización de estas tierras era difundir la religión católica, pero en vista de que los españoles no entendían los dialectos hablados por los nativos, buscaron formas alternativas de evangelizarlos.

Los primeros misioneros se dieron cuenta que la gente indígena respondía fuertemente a imágenes de nuevos dioses. Inicialmente, pinturas, esculturas y grabados fueron importados de Europa. Las pinturas de este género emblemático en el arte virreinal peruano son abundantes y fueron propagadas principalmente por los jesuitas en la zona andina [11]. Luego, algunos artistas fueron enviados desde España e Italia para enseñar a los talentos nativos. Como consecuencia surgieron distinguidas escuelas locales en toda la cadena de los Andes, para suplir la creciente demanda de imágenes para las nuevas iglesias y para la devoción privada [12].

#### 4.1.1 Corrientes desarrolladas en la pintura colonial del Perú

La pintura colonial se desarrolló en tres etapas que fueron caracterizadas por las siguientes influencias de la pintura europea: en el siglo XVI y principios del siglo XVII con la escuela italiana, en el siglo XVII con la escuela flamenca y entre los siglos XVII y XVIII con la escuela sevillana. A ello se sumó la influencia artística, técnica y expresiva de la comunidad nativa, que le dio un toque característico y propio a la pintura durante la colonia.

##### 4.1.1.1 Escuela Italiana

Desde el último cuarto del siglo XVI hasta la primera mitad del siglo XVII, la producción de pinturas en esta región andina fue dominada por la influencia de tres pintores italianos que sentaron las bases del estilo para las generaciones siguientes: Bernardo Bitti (1548-1610) (figura 1), Mateo Pérez de Alesio (1547–1616), y Angelino Medoro (1567-1633) (figura 2) [13].



**Figura 1.** Óleo de Bernardo Bitti: *La coronación de la virgen* <sup>[13]</sup>  
(Colección de la Compañía de Jesús, Comunidad de San Pedro - Perú)



**Figura 2.** Óleo de Angelino Medoro: *Nuestra señora de los Ángeles* <sup>[14]</sup>  
(Convento de los Descalzos - Perú)

La migración constante de estos pintores y de sus aprendices a través de la región podría haber ayudado a lograr una importante homogenización estilística,

pues el estilo desarrollado por los pintores italianos fue adoptado y difundido por los discípulos nativos durante esa época [15]. Un claro ejemplo de eso está en el caso del pintor peruano Gregorio Gamarra, seguidor de Bernardo Bitti (pintor italiano y representante del estilo manierista), que con la técnica característica de este último, como los esbozos de los rasgos faciales y el juego de tonalidades, por ejemplo, creó obras dentro del mismo estilo.

#### **4.1.1.2 Escuela flamenca**

A la muerte de Bitti y en el ocaso del estilo italiano dentro de la pintura virreinal, los jesuitas buscaron otro pintor europeo que atiende las necesidades artísticas de la orden y enviaron a un maestro flamenco, Diego de la Puente, nacido en Malinas (Bélgica), el cual trajo el barroco a la manera de Rubens (pintor barroco de la escuela flamenca) a todos los sitios donde acudió (Perú, Bolivia y Chile). De la Puente llegó al virreinato del Perú en 1620 y murió en Lima el año de 1663, por lo que su arte se desarrolló totalmente dentro del siglo XVII. Sin embargo, su obra no tuvo una gran repercusión.

Más importante para el barroco pictórico andino fueron los envíos de las obras de Francisco Zurbarán (figura 3), que llegaron a Lima y Charcas (Bolivia) en gran cantidad y cuyo efecto es determinante, ya que sirvieron de influencia en el estilo de los pintores locales [16].

#### **4.1.1.3 Escuela sevillana**

Durante el segundo tercio del siglo XVII aún había pintores europeos trabajando en la colonia. La pintura colonial ya tenía cierta influencia de la corriente sevillana (pinceladas sueltas y libertades estéticas propias del naturalismo), pero desde ese entonces la gran mayoría de artistas de fama eran nativos, y el mayor centro de actividad se encontraba en Cusco [16].

Los primeros en emigrar fueron los discípulos de Medoro. Muy conocidos son el pintor indígena Pedro Loayza y el mestizo Luis de Riaño (características del estilo manierista [17]). Este último tiene varias obras firmadas, entre ellas una pintura de la anunciación en el Museo Pedro de Osma, un lienzo del Arcángel San Miguel en el pueblo de Andahuaylillas, además una obra de la Inmaculada en el Convento de Santa Clara; obras que por estar plenamente autenticadas, pueden servir de referencia. Estas obras muestran un estilo derivado del

manierismo, aunque los detalles vistosos y exóticos que la adornan revelan un gusto propenso al barroquismo [16].



**Figura 3.** Óleo de Francisco Zurbarán: *Cristo en la cruz* <sup>[18]</sup>  
(Chicago Art Institute – U.S.A)

En el siglo XVII, en Cusco, existió una altísima demanda de obras pictóricas. Existían pintores indígenas especialistas en trabajar zonas puntuales de las obras, como manos, rostros, etc. y solamente los maestros firmaban los lienzos. Por ello se dice que los pintores indígenas anónimos fueron los que realmente impulsaron la corriente cusqueña. La demanda de lienzos principalmente venía de la nobleza cusqueña, quienes ordenaban pintar cuadros de incas, entre otros retratos, símbolo de su identificación con el pasado [19].

#### **4.1.2 Los pigmentos usados en pintura colonial**

El estudio interdisciplinario, entre las ciencias y humanidades, llevado a cabo a través de los años ha logrado determinar muchos de los pigmentos utilizados en

la pintura de la época colonial. El uso de esos pigmentos dependió de los envíos realizados desde Europa y de los disponibles en tierras sudamericanas (minerales presentes en minas, por ejemplo), por lo que la variedad es amplia.

Tomando un ejemplo de esta variedad, el blanco de plomo, que es un carbonato básico de plomo (Tabla 1), fue un pigmento que sirvió como base para una inmensa variedad de tonalidades claras y se utilizó desde la antigüedad en Europa [20]. Al tener orígenes en la pintura en otro continente, fue traído desde allá para trabajos iniciales, pero no siempre fue así. Bernabé Cobo, quien residió en Lima, diversas regiones de Perú y Bolivia, a la vez que en México durante gran parte de su vida, es quien nos permite identificar este material en suelo andino. Él registra minas de este mineral de plomo en Juli, provincia de Chuquiabo (actual Bolivia), y en Azángaro, dato que permite conocer una fuente de abastecimiento de este pigmento [21].

En la tabla 1 se muestran algunos pigmentos importantes utilizados en la pintura colonial, así como las ubicaciones reportadas en tierras sudamericanas.

**Tabla 1.** Pigmentos reportados en pintura colonial [21]

Pigmento	Color	Composición química	Ubicación
Blanco de plomo	Blanco	$Pb(CO_3)_2 \cdot Pb(OH)_2$	En América: en Chuquiabo (Bolivia) y Azángaro (Perú)
Malaquita	Verde	$Cu_2CO_3(OH)_2$	En Sudamérica: Cerro Sapo (Bolivia) y yacimientos de Cazpana en Atacama (Chile).
Azurita	Azul	$Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$	
Esmalte	Azul	$CoO \cdot Al_2O_3$	En Sudamérica: Cochabamba (Bolivia) y Córdoba (Argentina, no confirmado).
Cardenillo o verdigris	Verde	$Cu(CH_3COO)_2$	Diversas zonas de Latinoamérica desde tiempos prehispánicos.
Añil o índigo	Azul	$C_{16}H_{10}N_2O_2$	Principalmente la zona de Centroamérica.
Carmín	Púrpura	Sal aluminica del ácido carmínico	Diversas zonas latinoamericanas
Bermellón	Rojo	$HgS$	En la época colonial se registra en minas de cinabrio en Huancavelica (Perú).
Rojo de plomo	Rojo	$Pb_3O_4$	Diversas zonas andinas.
Rojo de hierro	Rojo	$Fe_2O_3$	Diversas zonas andinas.
Azul de Prusia	Azul	$C_{18}Fe_7N_{18}$	Proveniente de Europa (traído a fines de la colonia)
Oropimente	Amarillo	$As_2S_3$	Zonas montañosas cercanas a formaciones volcánicas en los Andes.

Los lienzos están compuestos por diferentes capas (figura 4). La primera es la base de preparación, compuesta de un material inerte (carbonato o sulfato de calcio), con el propósito de crear una superficie plana y suave. La siguiente es la capa de imprimación y llevaba la tonalidad que el artista escogía para su obra. Sobre la capa de imprimación se empezaba a hacer el trabajo artístico y así se formaba la capa pictórica, que estaba compuesta principalmente por los pigmentos a los que se hizo referencia en la tabla 1 (en el caso de pintura colonial). Finalmente, con fines de saturación del color y protección de la obra se añadía una capa de recubrimiento (barniz).



**Figura 4.** Capas presentes en un lienzo

#### 4.1.3 Barnices y aglutinantes en pintura colonial

Los barnices se utilizan generalmente en la pintura como una capa protectora, compuesta por resina y por un aglutinante (aceites, esencias y alcohol). Al ser la capa más externa, sufre deterioros por el contacto con el ambiente (oxidación del barniz, formación de granulaciones, por ejemplo) y esto es motivo para que en muchos casos sea removida y reemplazada [22].

En la pintura colonial se han encontrado casos donde existe el recubrimiento de barniz, mientras que en otros casos las obras no contaban con él, ya que no fue aplicado por el autor [23]. Las resinas más utilizadas en los barnices de la pintura colonial fueron la colofonia, compuesta principalmente por una mezcla de ácidos resínicos provenientes del ácido abiético y la resina copal, que es también una resina de origen vegetal. Un menor uso tuvo la resina damar, compuesta principalmente por ácidos tipo damarol.

Por otro lado, los aglutinantes son las sustancias que albergan a los pigmentos y los mantienen fijos sobre la superficie de trabajo. En la pintura colonial se utilizaron mayormente los aceites de linaza o nuez y tempera grasa (una mezcla de yema de huevo y aceite o barniz) [23].

#### **4.1.4 Las obras en estudio**

Las obras en estudio son “Asedio en Pamplona” y “San Ignacio recibe al duque de Gandía”. En las tablas 2 y 3 se enlistan más especificaciones de las obras, proporcionadas por el Ministerio de Cultura del Perú.

En la ficha perteneciente a dicho ministerio se menciona la siguiente descripción de la primera obra en mención:

*“Representación de escena bélica. En primer plano, al lado izquierdo, hombre de chambergo montados sobre caballos; y al lado derecho, soldados vestidos a la usanza del siglo XVII, de pie con espadas en mano y otros caídos. En segundo plano, grupo de soldados de espadas, castillo en llamas y paisaje”.*

En la ficha del segundo lienzo mencionado se cuenta con la descripción siguiente:

*“Escena de interior con representación al lado izquierdo de la composición de San Ignacio de Loyola recibiendo al duque de Gandía, ambos de pie en actitud de abrazo. Al costado del santo, grupo de jesuitas ataviados con el hábito de la Orden y detrás del duque, séquito vestidos a la usanza del siglo XVII, uno de ellos de espaldas al espectador. Fondo arquitectónico”.*

**Tabla 2.** Datos de identificación y técnicos de “Asedio en Pamplona” [24]



DATOS DE IDENTIFICACIÓN	
Tipo de bien	Pintura
Autor	Anónimo
Estilo	Barroco
Escuela/Procedencia	Lima
Fecha	XVII
DATOS TÉCNICOS	
Material	Tela
Técnica de decoración	No presenta
Técnica de manufactura	Óleo
Técnica de acabado	Barnizado
Decoración	No presenta
Estado de Integridad	Incompleto
Estado de conservación	Regular
Detalle de conservación	Faltante de soporte, presencia de hongos y polvo superficial
Tratamiento	Ninguno

(Foto: Colección de la Compañía de Jesús, Comunidad de San Pedro de Lima)

**Tabla 3.** Datos de identificación y técnicos de “*San Ignacio recibe al duque de Gandía*” [25]



DATOS DE IDENTIFICACIÓN	
Tipo de bien	Pintura
Autor	Anónimo
Estilo	Barroco
Escuela/Procedencia	Lima
Fecha	XVII
DATOS TÉCNICOS	
Material	Tela
Técnica de decoración	No presenta
Técnica de manufactura	Óleo
Técnica de acabado	Barnizado
Decoración	No presenta
Estado de Integridad	Completo
Estado de conservación	Regular
Detalle de conservación	Presencia de hongos y polvo superficial
Tratamiento	Ninguno

(Foto: Colección de la Compañía de Jesús, Comunidad de San Pedro de Lima)

Como se puede observar, tanto en los datos de identificación como en los técnicos de ambas obras, se completó el formato mediante una identificación visual. Es toda la información con la que se contaba hasta antes del presente trabajo.

## 4.2 TÉCNICAS ANALÍTICAS APLICADAS EN EL ESTUDIO DE OBRAS DE ARTE

A continuación se describen las técnicas analíticas utilizadas en la determinación de materiales de las obras del presente estudio.

### 4.2.1 Espectroscopía de fluorescencia de rayos X (FRX)

La fluorescencia de rayos X es un proceso que inicia al hacer incidir rayos X provenientes de una fuente primaria sobre una muestra. Cuando el haz impacta sobre un átomo se produce un desplazamiento electrónico, mostrado en el paso 1 de la figura 5. Ante la inestabilidad del átomo que queda con una vacancia electrónica se genera un salto electrónico desde una capa superior (pasos 2a y 2b de la figura 5). Dicho salto viene acompañado por una emisión de rayos X secundarios (radiación de fluorescencia) que es recibida por el detector. La energía de estos rayos X secundarios es característica de cada elemento químico [26]. La radiación emitida se utiliza para identificar los elementos presentes y la intensidad de la emisión se utiliza para cuantificar la cantidad presente [27].

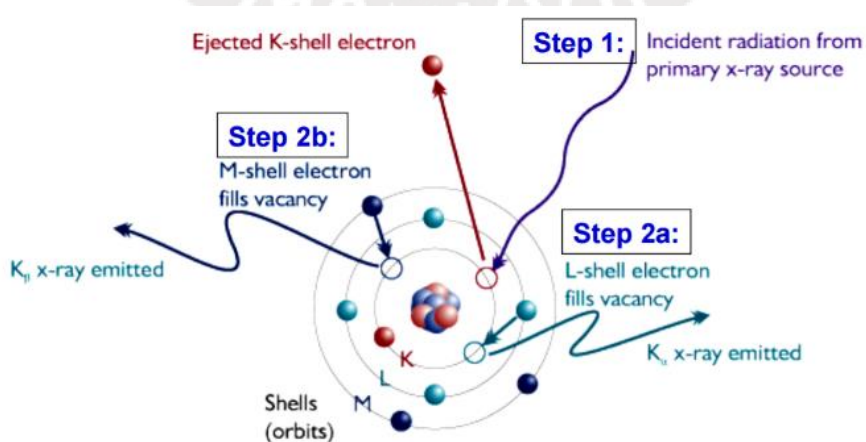


Figura 5. Representación del fenómeno de fluorescencia de rayos X [26]

Este método posee límites de detección más bajos que las mediciones espectrofotométricas de absorción. El aumento de sensibilidad surge porque el parámetro relacionado con la concentración en espectroscopía FRX es directamente proporcional a la potencia de la fuente radiante [28]. Como ya se mencionó, estos métodos tienen sensibilidades altas, pero muchas veces su precisión se ve limitada por el ruido fluctuante de la fuente y la deriva del detector. Debido a las limitaciones del método (en algunos casos, los rayos X fluorescentes que escapan de la muestra no podrán penetrar el aire entre la muestra y el instrumento para alcanzar el detector debido a su baja intensidad) los elementos que pueden caracterizarse y cuantificarse por FRX dependen del equipo que se utilice. Por ejemplo, un equipo de FRX portátil permite identificar elementos con masas por encima de la del aluminio y está limitada a niveles de concentración de 0,1% [27].

Dos de los puntos fuertes de la técnica son que puede utilizarse para análisis de sólidos sin que haya que disolver la muestra y que además es una técnica multielemental [27].

#### **4.2.1.1 Instrumentación básica del equipo de fluorescencia de rayos X**

La instrumentación básica del equipo de FRX está constituida por: una fuente de rayos X, el detector y el procesador de señal. Una variedad de fuentes de radiación de suficiente energía, que emiten rayos  $\gamma$  o rayos X, son candidatos potenciales como fuentes para excitar los elementos de interés en una muestra para emitir radiación característica. La mayoría de los analizadores FRX tienen un tubo de rayos X para la excitación de la muestra [29]. La energía de excitación se puede variar de 15-60 kV y la corriente de 10-200  $\mu$ A. Se pueden utilizar filtros para mejorar la detección [26].

Seguidamente, la determinación selectiva de elementos en una mezcla, usando espectrometría de rayos X, depende de resolver las líneas espectrales emitidas por los diversos elementos en componentes separados. Este proceso requiere algún tipo de clasificación de energía o dispositivo de dispersión de longitud de onda. En el caso de espectrómetros de rayos X de longitud de onda dispersiva, esto se logra mediante el cristal de análisis, que requiere movimiento mecánico para seleccionar cada longitud de onda deseada de acuerdo con la Ley de Bragg

[29]. El detector del equipo utilizado en el presente trabajo es un detector de energía dispersiva y permite la adquisición de datos a alta velocidad.

Finalmente, el software es el encargado de convertir la información de los espectros en información que pueda ser analizada con facilidad.

#### **4.2.1.2 Fluorescencia de rayos X en el arte**

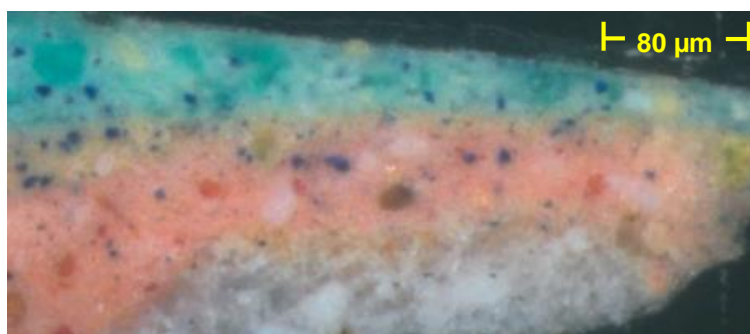
El paso inicial en investigaciones referidas a la caracterización de materiales en arte suele ser el análisis mediante espectrometría de FRX, como un método rápido y efectivo [30-33]. En el caso puntual de pinturas, el artista trabaja capa sobre capa (cada una tiene composiciones distintas) y dado que el método solo identifica elementos, los pigmentos con composición elemental similar no pueden ser diferenciados. Las dos diferentes estructuras cristalinas del dióxido de titanio, anatasa y rutilo, los distintos óxidos de plomo y hierro, y los carbonatos o los acetatos de cobre, son algunos ejemplos de donde es importante continuar con métodos analíticos adicionales para su identificación, ya que tienen composiciones elementales similares, pero son diferentes molecularmente [8 y 9].

Es importante resaltar que previamente a realizar el análisis por FRX, si lo que se desea es analizar áreas originales del lienzo, es importante aplicar luz ultravioleta sobre la zona de trabajo para observar los fenómenos de fluorescencia generados por el barniz (los barnices sintéticos más recientes se tornan de color morado, mientras que los barnices antiguos son amarillo verdoso) [7]. De este modo es posible evitar zonas retocadas.

#### **4.2.2 Microscopía óptica en el análisis de pintura**

Esta técnica es utilizada ampliamente en el análisis de pintura porque permite analizar las secciones transversales de las micromuestras. Si se cuenta con una cámara acoplada al microscopio, es posible fotografiarlas. De este modo se puede conocer el número de capas aplicadas y, en base a esto, es posible generar diferentes hipótesis de lo que realizó el artista. Un ejemplo se encuentra en la figura 6, que pertenece a una micromuestra que tiene múltiples capas pictóricas (celestes, ocre y rosada), que podrían ser un indicio de ajustes de color

una vez que secó la primera capa o también podría tratarse de una corrección del artista en esa zona [34].



**Figura 6.** Micromuestra con capas pictóricas múltiples [34]

La información obtenida mediante microscopía óptica es de utilidad también para la microespectroscopía Raman, porque sirve para ubicar de forma precisa los puntos que deben ser analizados por esta técnica (puntos de las diferentes capas, fragmentos de pigmentos diferentes a los de las capas, etc.).

#### **4.2.3 Microespectroscopía Raman**

La espectroscopía Raman es una técnica espectroscópica vibracional que es utilizada para proveer información molecular. Los espectros Raman se obtienen al irradiar una muestra con una potente fuente láser de radiación monocromática visible o infrarroja. Durante la irradiación, se registra el espectro de la dispersión en cierto ángulo (por lo general  $90^\circ$ ), con un espectrómetro adecuado. Como máximo, las intensidades de las líneas Raman son el 0,001 por 100 de la intensidad de la fuente [35].

La intensidad o potencia de un pico Raman normal depende de la forma compleja de la polarizabilidad de la molécula, de la intensidad de la fuente y de la concentración del grupo activo, además de otros factores. Por lo general, es directamente proporcional a la concentración de la especie activa [35].

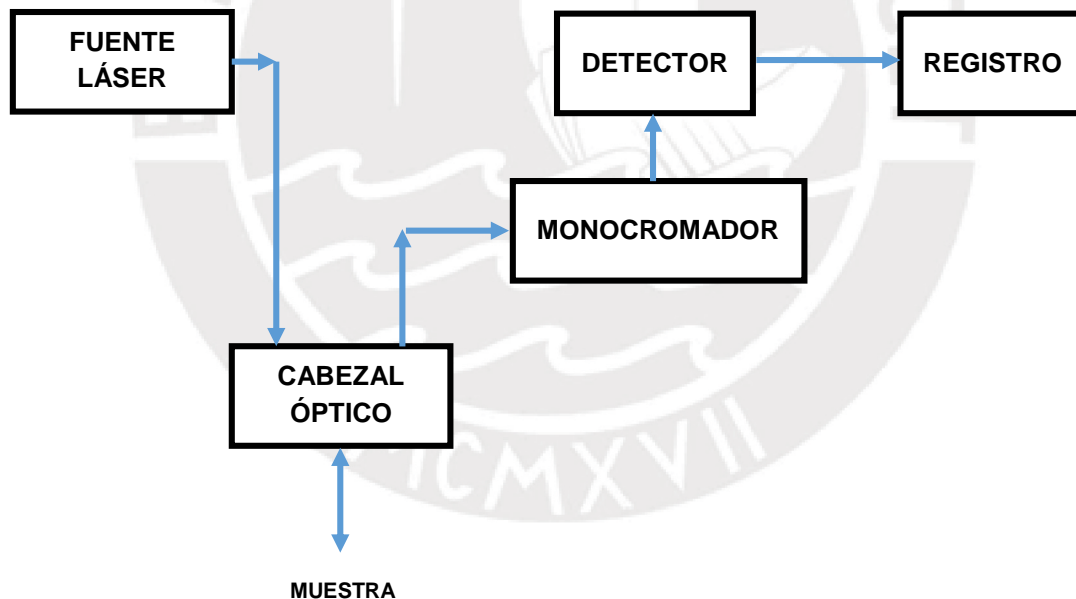
Por otro lado, el uso del término *micro* en el término microespectroscopía se refiere a la zona iluminada [27] y esto hace posible poder reconocer diminutos fragmentos de pigmento, en el caso de pintura, que podrían ser piezas clave en una investigación. Es por eso que actualmente esta técnica está experimentando un gran crecimiento por su aplicación fuera del laboratorio en aplicaciones únicas

en conservación de arte y arqueología, así como en la rama forense y farmacia [36].

#### 4.2.3.1 Instrumentación básica del espectroscopio Raman

Un instrumento Raman (figura 7) consta de los siguientes componentes principales: la fuente láser, el cabezal óptico, el monocromador y el detector.

El láser es la fuente de excitación de la muestra y es guiada a través de fibra óptica hasta el cabezal óptico. Este último es un arreglo de componentes (filtros, espejos, lentes de focalización y una cámara) que tiene la finalidad de seleccionar las componentes de la fuente de excitación a una frecuencia específica, así como también de concentrar la luz incidente sobre la muestra (observada mediante una cámara). También está compuesto por filtros que tienen la tarea de eliminar el componente Rayleigh que es reflejado por la muestra.



**Figura 7.** Diagrama de la estructura básica de un equipo de espectroscopía Raman [27]

Una vez que se incide sobre la muestra, la radiación dispersada es captada también por el cabezal óptico y es conducida hacia el monocromador, que se encarga de separar las componentes espectrales. Si el monocromador no es de alta calidad, entonces, entre otros efectos, la luz dispersada puede causar mucho

ruido de fondo en un amplio intervalo de longitudes de onda. La luz láser ilumina la muestra en un ángulo de 90° a partir del eje del monocromador. La luz, cuando se encuentra en la región visible, se detecta con un fotomultiplicador sensible de bajo ruido [27]. Finalmente, los fotones provenientes del monocromador son convertidos en señales analógicas por el detector (CCD: dispositivo de carga acoplada), que luego son digitalizadas y mostradas en una computadora.

#### 4.2.3.2 Raman aplicado al análisis de pinturas

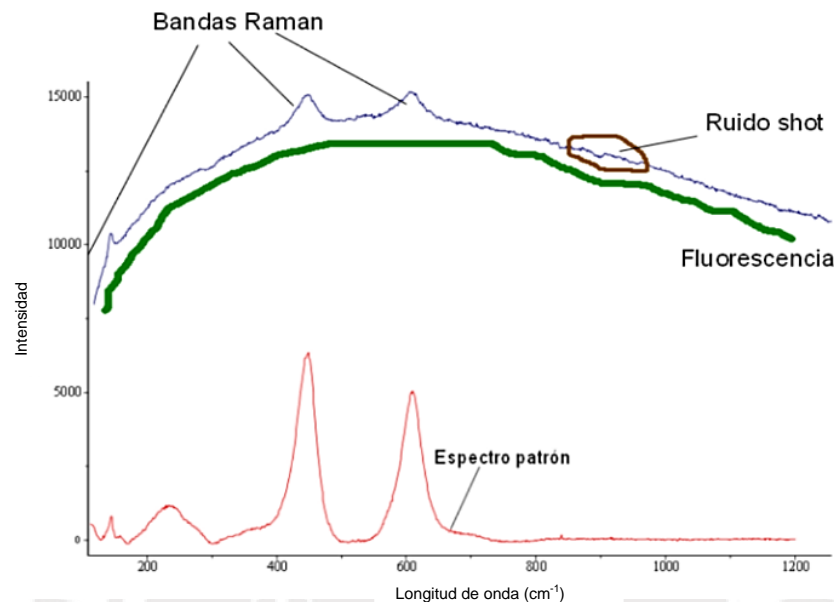
La espectroscopía Raman ha ayudado a identificar una gran variedad de pigmentos, tanto en trabajos de pintura sobre caballete, como en murales. En la tabla 4 se mencionan algunos de ellos [37 – 40].

**Tabla 4.** Pigmentos utilizados en pintura colonial y sus señales Raman características en IR [37 – 40]

Color	Pigmento	Longitud de onda del láser (nm)	Señal (cm <sup>-1</sup> )
Rojo	Ocre rojo	785	240, 290, 465
	Bermellón	785	253, 343
	Rejalgar	785	353
Amarillo	Amarillo de plomo y estaño	785	140, 200
	Oropimente	785	311, 355
	Ocre amarillo	785	254, 306, 395
Azul	Azul ultramarino	633	545, 1093
	Esmalte	633	1602
	Azurita	633	402, 785, 970, 1096, 1577
Verde	Malaquita	633	1580
Blanco	Carbonato de calcio	785	160, 280
	Sulfato de calcio	785	420, 1020
	Blanco de plomo	785	1051
Negro	Carbón	785	1590

Un problema en la obtención de espectros Raman en muestras de pintura se presenta debido al ruido de las señales obtenidas. El primer tipo de ruido es aquel que siempre aparece igual, mientras que el otro es aleatorio y varía entre una adquisición y otra. El origen del ruido aleatorio en espectros Raman de muestras de pintura (figura 8) generalmente es debido a la fluorescencia de los

aglutinantes y barnices presentes. Esta fluorescencia se observa en el espectro como una curva ancha. El ruido "shot", que también es causado por la fluorescencia, disminuye la calidad de los espectros y en algunos casos se presenta una saturación del detector debido a él [41].



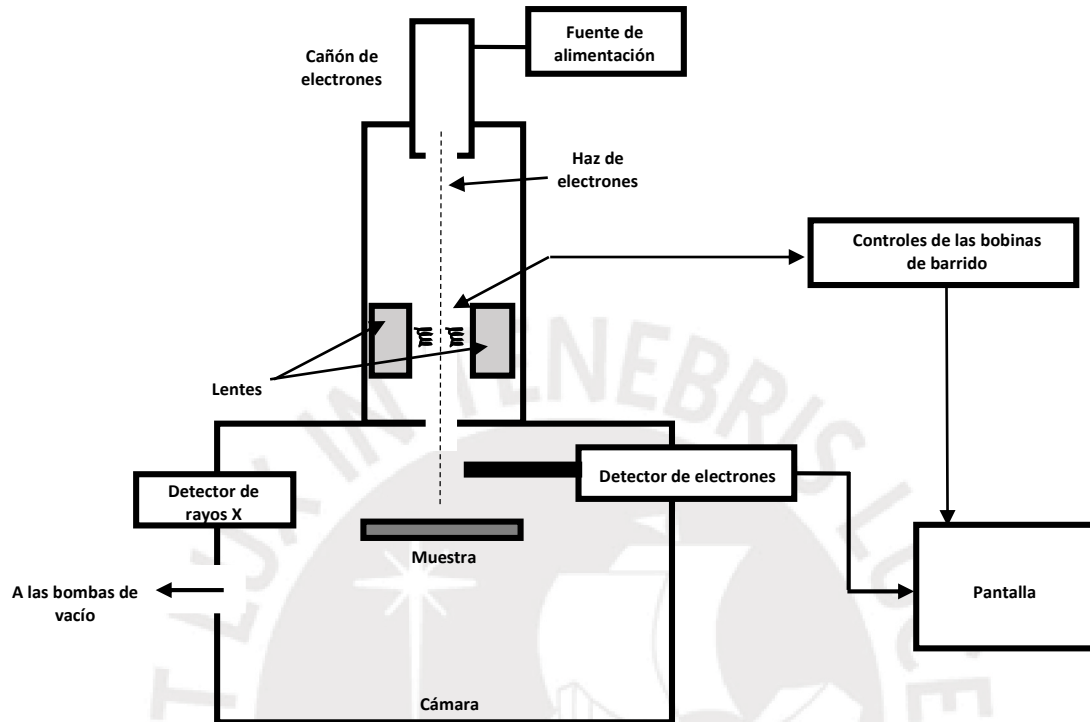
**Figura 8.** Tipos de ruido en espectros Raman de pintura [41]

#### 4.2.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

En la microscopía electrónica de barrido (SEM) se utiliza un haz enfocado de electrones de alta energía para generar una variedad de señales en la superficie de especímenes sólidos. La interacción del haz de electrones con una muestra se produce dentro de un volumen de excitación bajo la superficie de la muestra. La profundidad del volumen de interacción depende de la composición del espécimen sólido, la energía del haz de electrones incidente y el ángulo incidente.

Se consideran dos tipos de proceso de dispersión, el elástico y el inelástico. Los electrones retienen toda su energía después de una interacción elástica, y la dispersión elástica resulta en la producción de electrones retrodispersados cuando viajan de nuevo a la superficie de la muestra y escapan al vacío. Por otra parte, los electrones pierden energía en el proceso de dispersión inelástica y excitan electrones en la red de la muestra. Cuando estos electrones de baja energía, generalmente con energía inferior a 50 eV, escapan al vacío, se denominan "electrones secundarios" [35 y 42]. Para obtener imágenes mediante

esta técnica, la superficie de la muestra sólida se barre mediante un rastreo programado con un haz de electrones muy fino, focalizado o con una sonda adecuada. El barrido se lleva a cabo mediante los dos pares de bobinas localizadas entre las lentes (figura 9).



**Figura 9.** Instrumentación básica de un microscopio electrónico de barrido [35]

La región evaluada de la muestra mediante el análisis SEM también puede ser utilizada para determinar elementos específicos que se encuentren en ella, utilizando espectroscopía de dispersión de energía (EDS). Los rayos X también se liberan desde la superficie de la muestra y llevan una cantidad de energía única que es específica de los elementos que se encuentran en la muestra. Estos rayos X se detectan con el detector EDS para proporcionar información elemental sobre la muestra. La técnica EDS proporciona datos sobre la composición química e información adicional sobre las características que se observan en las micrografías SEM.

Estas técnicas combinadas son conocidas como SEM-EDS y son de gran ayuda en el análisis artístico e histórico, ya que se utilizan para identificar y localizar pigmentos en las diferentes capas de una micromuestra. También se utiliza esta técnica para determinar cambios en los pigmentos (causados por el paso del tiempo) [43].

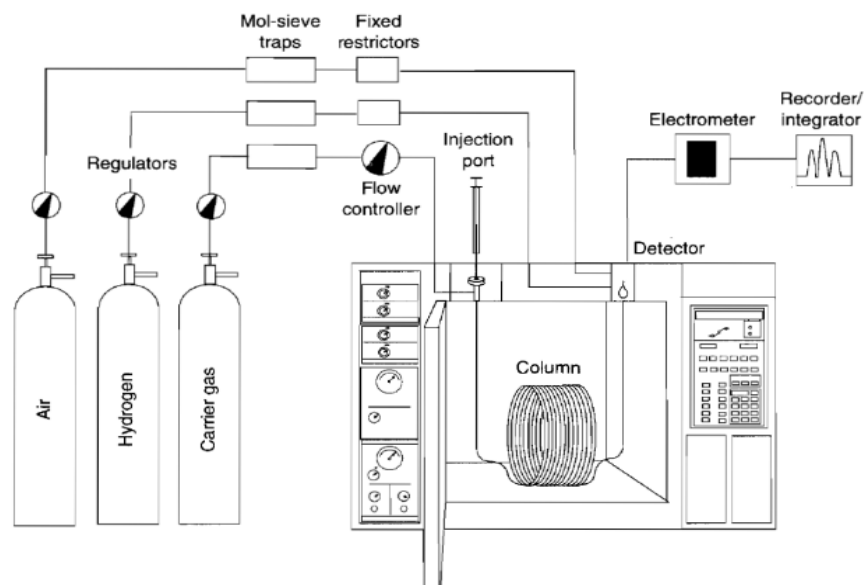
#### **4.2.5 Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC/MS)**

La cromatografía de gases (GC) es una técnica ampliamente aplicada en muchas ramas de la ciencia y tecnología. En las últimas décadas el uso de esta técnica se ha facilitado al implementarse sistemas automatizados en los equipos de GC, dejando atrás los métodos manuales de inyección de muestra que requerían de precisión en la manipulación y tomaban mucho tiempo [44].

Esta técnica es importante porque permite realizar la separación dinámica e identificación de todo tipo de compuestos orgánicos volátiles y muchos gases permanentes así como realizar determinaciones cualitativas y cuantitativas de componentes en mezclas. Por más de medio siglo ha jugado un rol fundamental en determinar muchos componentes y en qué proporción están presentes en una mezcla [45-46].

##### **4.2.5.1 Principios e instrumentación**

Uno de los principales componentes de un equipo de GC (figura 10) es el gas. El suministro del gas portador siempre está presente y consiste en helio, nitrógeno, hidrógeno o una mezcla de argón y metano. La función del gas portador es llevar la muestra a través del sistema y su elección depende del tipo de aplicación y el tipo de detector usado, sin embargo, el helio tiene mayor uso. Seguidamente, el puerto de inyección es otro componente principal y permite introducir la muestra a la corriente de gas portador. Se encuentran muchos tipos de entrada en el mercado, así como de técnicas de ingreso de muestra. El tercer componente más importante es la columna, que es responsable de la separación de los compuestos presentes en la mezcla y se debe encontrar a una temperatura determinada para lograr dicha separación.



**Figura 10.** Esquema básico de un equipo de cromatografía de gases [44]

Finalmente, los detectores son dispositivos que identifican la presencia de diferentes componentes provenientes del gas portador y convierten la información en una señal eléctrica [44]. Tan pronto como los componentes son eluidos de la mezcla, son monitoreados utilizando un detector específico. El más versátil es el espectrómetro de masas (MS).

Inicialmente, las moléculas entran a la cámara del espectrómetro de masas mantenido en alto vacío, donde son bombardeadas por electrones. La energía transferida a las moléculas en este proceso causa la ionización y disociación en varios fragmentos de iones. Después de que los iones atraviesan la sección de análisis, son separados de acuerdo a su relación masa-carga y son detectados por un dispositivo extremadamente sensible llamado “multiplicador de electrones” [46].

Graficando la abundancia de los iones versus su relación masa-carga ( $m/z$ ), se obtiene el espectro de masas. Este último es una especie de huella digital que puede ser usada para identificar la estructura orgánica original. De este modo, relacionando el tiempo de retención GC de un compuesto de una muestra y comparándolo con el de un compuesto de referencia bajo las mismas condiciones, se obtiene una identificación positiva del componente de la muestra [46].

#### 4.2.5.2 GC/MS en el reconocimiento de barnices y aglutinantes

Para poder seleccionar el método de restauración de una pintura es conveniente conocer el tipo de barniz utilizado como capa protectora y de igual manera los aglutinantes, ya que conociendo estos materiales se podrían evitar daños en el proceso de restauración-conservación de las obras. Para ello se recurre a la técnica GC/MS, por ser la técnica separativa más difundida y eficaz en la identificación de los compuestos que los conforman [47]. Una desventaja relacionada a esta técnica está en el pre tratamiento de las muestras de pintura que serán analizadas, ya que es destructivo.

##### 4.2.5.2.1 Análisis de ácidos grasos en aglutinantes

Antes de llevar las muestras al equipo de GC/MS, se necesita pre-tratar las muestras. Para el análisis de ácidos grasos en aglutinantes, el pre tratamiento de la muestra se realiza para extraer o solubilizar componentes de interés, transformar los ácidos grasos y otros componentes polares en moléculas volátiles (moléculas más pequeñas), utilizando reacciones de derivatización adecuadas, y para eliminar impurezas presentes [48].

Existe un grupo de ácidos (azelaico, palmítico, esteárico y oleico) que son de importancia para el reconocimiento de los materiales utilizados en aglutinantes y las relaciones entre estos ácidos ayudarán en la identificación. De acuerdo a las relaciones entre las áreas de los picos de los cromatogramas del ácido azelaico (A) y ácido palmítico (P) se pueden sacar conclusiones mediante los valores mostrados en la tabla 5 [48 - 51]:

**Tabla 5.** Relación A/P y el tipo de aglutinante correspondiente [48]

<b>A/P</b>	<b>Tipo de aglutinante</b>
> 1	Aceite
< 0.3	Yema de huevo
Valores intermedios	Mezcla de ambos

Estos valores nos ayudarán a determinar el tipo de aglutinante de pintura utilizado. Si se obtienen valores correspondientes para yema de huevo, es preferible hacer un análisis de proteínas en la muestra. Si la relación está por encima de 1, la relación entre el área del ácido palmítico (P) y del ácido esteárico

(S) nos ayudará a determinar el tipo de aceite utilizado en las obras analizadas. Esto se muestra en la tabla 6 [48].

**Tabla 6.** Relación P/S y el tipo de aceite correspondiente [48]

<b>P/S</b>	<b>Tipo de aceite</b>
1-2	De linaza
2-3	De nuez
3-8	De semillas de amapola

La relación entre el ácido oleico (O) y el ácido esteárico (S) es un parámetro para evaluar el grado de antigüedad del aglutinante lipídico en pinturas y se le considera como un índice de oxidación porque el doble enlace del ácido oleico es particularmente reactivo hacia la oxidación, por lo que el contenido de este ácido en pinturas antiguas es muy bajo ( $0.1 \leq O/S \leq 0.2$ ).

#### **4.2.5.2.2 Análisis de resinas**

Se trata de encontrar compuestos específicos que actúan como marcadores biomoleculares. Con el paso de los años, las resinas pierden algunos grupos funcionales pero su estructura base de carbonos se mantiene intacta. Con esa información se pueden conocer las sustancias que estuvieron originalmente presentes en obras de arte [48].

En esta determinación se hace muy compleja la interpretación solamente del cromatograma, debido a que solo existen comercialmente pocos terpenoides como estándares. Es por ello que se debe recurrir a utilizar la información del espectro de masas [48] y, al igual que para la determinación de ácidos grasos, es necesario hacer también un tratamiento previo de la muestra. Se utiliza una derivatización para hacer que los componentes polares, no volátiles y termolábiles sean adecuados para la cromatografía de gases.

Para la resina damar se enlistan algunos de los compuestos que se encuentran presentes luego de la derivatización con MethPrep II (esterificación), y que sirvieron a otros autores para reconocer los compuestos principales cuando se trabajó con las micromuestras de las obras (tabla 7) [52].

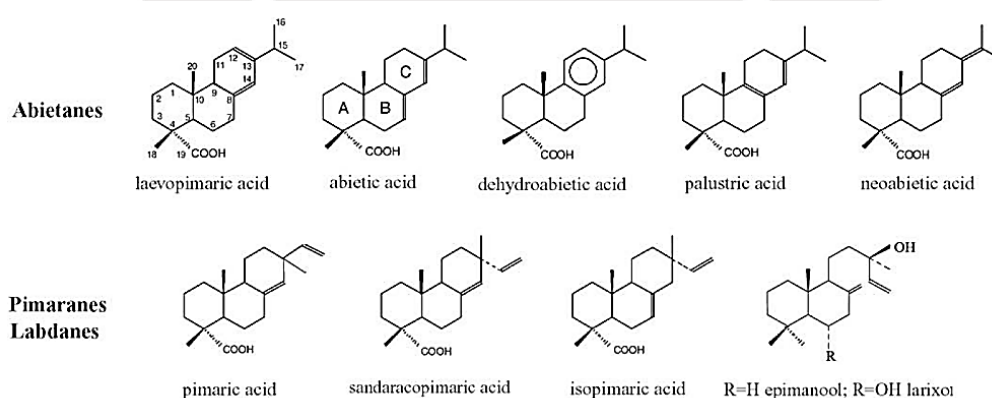
**Tabla 7.** Compuestos reportados en resina damar [52, 53 y 54]

Componente	Valor m/z*
Hidroxidamarenona	424, 355, 205, 109
Ácido damarenólico, metil ester	454, 385, 109
Damarendiol	426, 207, 189, 109
Damaradienol	426, 207, 189, 109
Damaradienona	424, 205, 109
3-oxo-25,26,27-trisnor-damarano-24,20-lactona	414, 205, 99, 95
Ácido 20,24-epoxi-25-hidroxi-3,4-seco-4(28)-damaren-3-oico	429, 143

\*El m/z 74 es común a todos los metil ésteres

La fragmentación de moléculas de 20,24-epoxi-25-hidroxi-damaren-3-ona y 20,24-epoxi-25-hidroxi-damaren-3-ol, son los resultados de la oxidación del ácido damarenólico que está presente en los barnices frescos fabricados a partir de resinas damar [48].

Otra clase de resina presente en muestras de barniz es la colofonia. Este tipo de resina, proveniente del pino, tuvo uso como recubrimiento en pintura desde la antigüedad. En la figura 11 se pueden observar algunos de los diterpenoides labdanos, pimaranos y abietanos de la colofonia. Los compuestos reportados para resina colofonia, luego de la derivatización con MethPrep II, se muestran en la tabla 8 junto con los valores de la relación m/z para cada compuesto encontrado [55 y 56].



**Figura 11.** Diterpenoides de la resina colofonia [55]

**Tabla 8.** Compuestos reportados en resina colofonia [55 y 56]

Componente	m/z*
Ácido mirístico metil éster	242
Ácido palmítico metil éster	270
Fenantreno	284
Ácido esteárico, metil éster	298
Ácido diisopropilabiético, metil éster	272
Ácido dehidroabiético, metil éster	316
Ácido succínico metil éster	271
Reteno	234
3-hidroxi-dehidroabiético	330
Ácido 7-oxo-abiético, metil éster	342
15-metoxi-dehidroabiético, metil éster	329
15-hidroxi-dehidroabiético, metil éster	330
Ácido 7-oxo-dehidroabiético, metil éster	328

\*El m/z 74 es común a todos los metil ésteres

El copal es también un tipo de resina que fue utilizada en barnices utilizados en pintura colonial. Para esta resina se han reportado trabajos con derivatizaciones tanto con Meth Prep II, así como con diazometano. Los compuestos de copal, derivatizados con Meth Prep II, se listan en la tabla 9 [57].

**Tabla 9.** Compuestos reportados en resina copal [57]

Componente	m/z*
Ácido agatólico	81, 95
Metil pimarato	72, 151
Ácido 19-hidroxi-labda-8(20)-13-dien-15-oico, metil éster	304
Metil atecato	121, 189, 302
Ácido sandaracopimárico, metil éster	275, 289
Patchoulano	55, 79, 91

\*El m/z 74 es común a todos los metil ésteres

#### 4.2.6 Reflectografía infrarroja en obras de arte

Esta es una técnica que se utiliza para poder observar los esbozos realizados por el artista que sirvieron de base para pintar en el lienzo. Cuando las ondas de la radiación infrarroja penetran una pintura, las capas superiores se muestran transparentes, pero los dibujos realizados con lápiz de carbón sí absorben (como

también algunos pigmentos). Dicha radiación se encuentra entre 700 y 2500 nm, en el la región del espectro electromagnético del infrarrojo cercano.

La información obtenida puede ser muy valiosa, ya que podría servir para identificar características específicas del artista (formas de dibujar rostros, manos, objetos, firmas, entre otros) y complementarían perfectamente la información de los materiales presentes en las obras.

En la figura 12 se puede observar claramente el uso de esta técnica en pintura. A la izquierda se observa la obra fotografiada con luz visible, mientras que a la derecha se tiene una imagen IR de la misma obra y nos da detalles de la técnica utilizada para dibujar. En este caso, el artista utilizó líneas gruesas en todo el lienzo para darle volumen a su esbozo. Esta probablemente sea una característica que se repita en las obras del autor. Otro detalle que se observa es que las plantas que se encuentran en el lado inferior derecho no formaban parte de la idea inicial de la obra.



**Figura 12.** Óleo de Joos van Cleve: *San Juan el Evangelista* (izquierda),  
*esbozos de la obra* (derecha) <sup>[58]</sup>  
(Museo Naradowe - Varsovia)

## V. METODOLOGÍA

### 5.1 REACTIVOS Y SOLVENTES

Reactivo	Marca
MethPrep II (solución metanólica de hidróxido de m-trifluorometilfenil trimetilamonio)	Grace
Metanol P.A.	Merck
Tolueno P.A.	Merck
Acetona P.A.	Merck
Éter etílico P.A.	Merck
Ácido trifluoroacético	Merck
Resina damar	Comprado en mercado local
Resina copal	Comprado en mercado local
Resina colofonia	Comprado en mercado local
Ácido tridecanoico	Aldrich
Estándares de ácidos grasos (palmítico, esteárico y azelaico)	Aldrich
Estándares de pigmentos	Cultural Heritage Open Source

### 5.2 EQUIPOS

- Espectrómetro de fluorescencia de rayos X portátil, marca Bruker, modelo Tracer III-SD. Disponible en el laboratorio de análisis instrumental de la Sección Química de la PUCP.
- Espectroscopio Raman de sobremesa con microscopio confocal. Marca Renishaw, modelo inVia. Disponible en el laboratorio de microanálisis de la PUCP.
- Microscopio electrónico de barrido, con detector EDS. Marca FEI, modelo Quanta 650. Disponible en el laboratorio de microanálisis de la PUCP.
- Microscopio óptico binocular. Marca Leica Microsystems, modelo M80. Aumentos: ocular de 10X y un objetivo de 1,25X Achio. Las fotografías fueron obtenidas con una cámara digital Canon EOS Rebel T5i, con un adaptador de microscopio Martin Microscope Company. Disponible en la Sección Química de la PUCP.
- Cromatógrafo de gases de la marca Agilent, modelo 7890B GC, acoplado a un espectrómetro de masas marca Agilent, modelo 5977A MSD. Se usó una columna de la marca Agilent, modelo DB-5ms Ultra Inert, de 30 metros de largo, 0,25mm de diámetro y 0,25 micrómetros de grosor de

película. También se utilizó una columna de la marca Agilent, modelo DB-23, de 30 metros de largo, 0,25mm de diámetro y 0,25 micrómetros de grosos de película. Disponible en el laboratorio de análisis instrumental de la Sección Química de la PUCP.

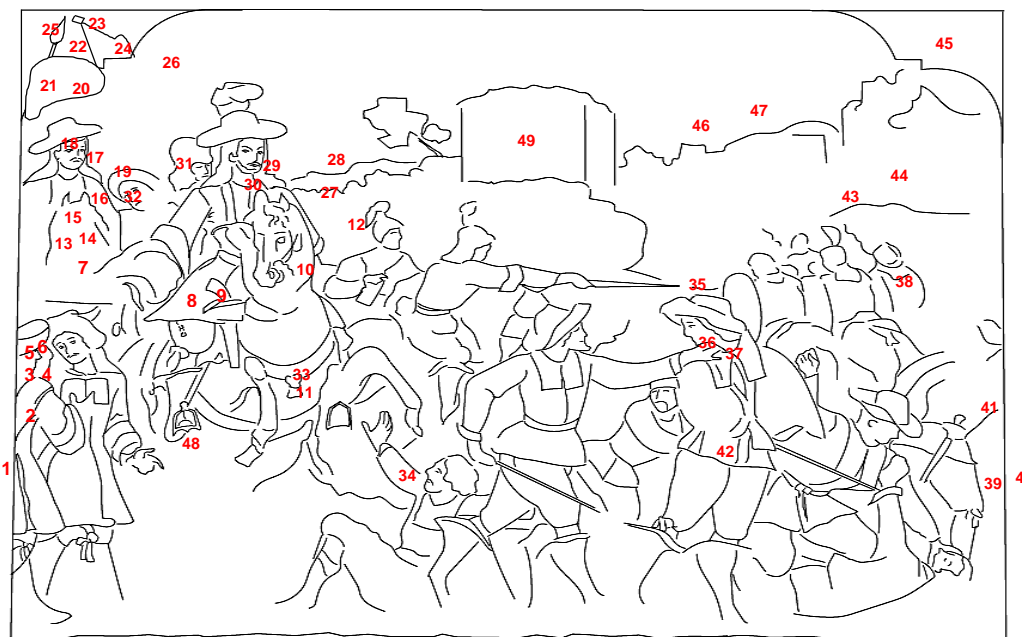
- Bloque de calentamiento análogo marca VWR, modelo 460-32xx series.

### **5.3 IDENTIFICACIÓN DE LAS ZONAS DE ESTUDIO**

En este paso inicial del trabajo, se contó con la asesoría de la persona a cargo del taller de conservación de la iglesia San Pedro de Lima quien, mediante una examinación visual de las obras (similitudes en las tonalidades de color, retoques, grado de conservación de la obra, por ejemplo), seleccionó los puntos de interés.

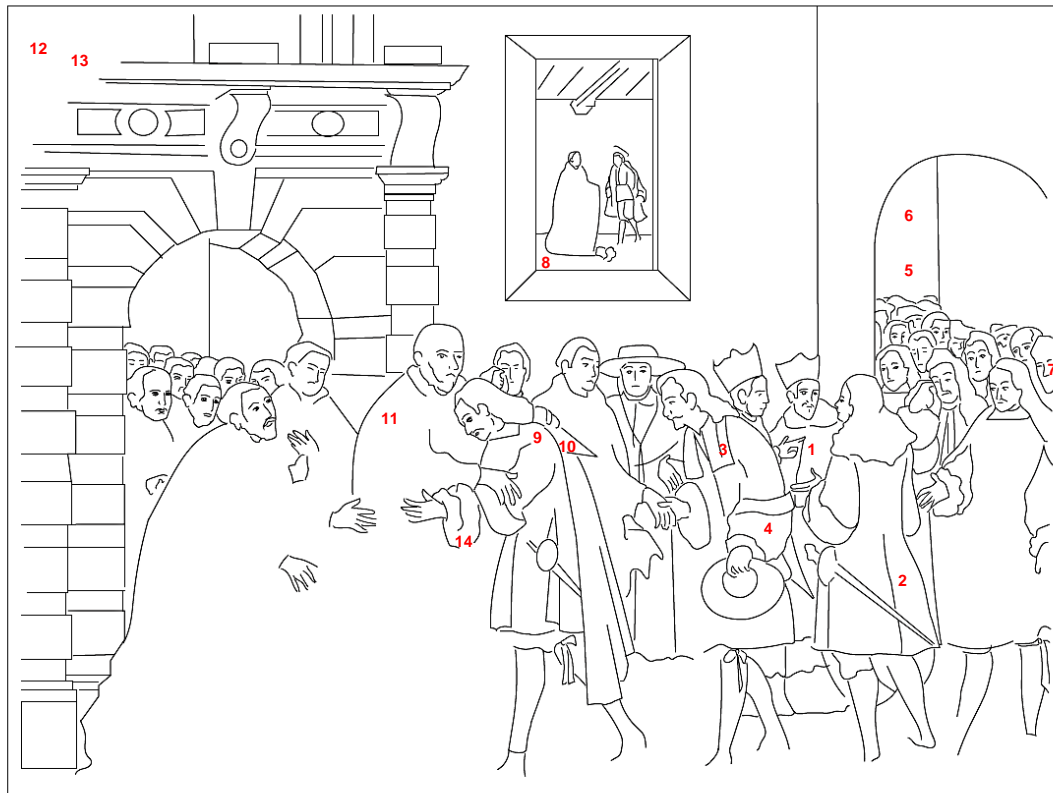
### **5.4 ANÁLISIS ELEMENTAL POR ESPECTROMETRÍA DE FLUORESCENCIA DE RAYOS X**

En la figura 13 se muestran los 49 puntos analizados en la obra “Asedio en Pamplona”. Para cada punto, las condiciones de análisis fueron las siguientes: tiempo de 30 segundos, 40 kV y 10.3  $\mu$ A de corriente. Las pruebas se realizaron sin vacío y sin filtros. Seguidamente, en la figura 14 se muestran los 14 puntos analizados en la obra “San Ignacio recibe al duque de Gandía” (la cantidad de puntos analizados es menor con relación al lienzo anterior debido a que se encontraba en mejor estado de conservación y no presentaba retoques) y se utilizaron las mismas condiciones de trabajo que el lienzo anterior (30 segundos, 40 kV y 10.3  $\mu$ A).



Número	Punto de análisis	Número	Punto de análisis
1	Tela del borde izquierdo – Zona externa	26	Cielo 2 - Zona superior izquierda
2	Tela del borde izquierdo – Zona interna	27	Cerros - Zona central
3	Cabello - Personaje del extremo izquierdo	28	Cielo gris - Zona central
4	Rostro - Personaje del extremo izquierdo	29	Mejilla - Personaje principal
5	Sombrero 1 - Personaje del extremo izquierdo	30	Labios - Personaje principal
6	Sombrero 2 - Personaje del extremo izquierdo	31	Casco - Personaje atrás del personaje principal
7	Cabeza 1 - Caballo zona izquierda	32	Frente - Personaje parte posterior izquierda
8	Vestido rojo - Personaje principal	33	Adorno dorado 2 - Caballo del personaje principal
9	Zona marrón – Pistolete del personaje principal	34	Manga azul - Personaje caído de la zona central
10	Zona gris - Caballo del personaje principal	35	Árboles - Zona derecha
11	Adorno dorado 1 - Caballo del personaje principal	36	Mejilla - Personaje de la zona derecha con escudo
12	Arbusto verde - Zona central	37	Cuello - Personaje de la zona derecha con escudo
13	Zona borrada 1 - Cabeza del caballo de la zona izquierda	38	Cuello del traje - Personaje a la derecha (alejado)
14	Zona borrada 2 - Cabeza del caballo de la zona izquierda	39	Tela del borde interno derecho
15	Cabeza 2 - Caballo zona izquierda	40	Tela del borde externo derecho
16	Hombro - Personaje del caballo de la izquierda	41	Traje rosado - Personaje del borde derecho
17	Rostro - Personaje del caballo de la izquierda	42	Traje verde - Personaje de la zona derecha con escudo
18	Sombrero - Personaje del caballo de la izquierda	43	Personaje colgado - Zona superior derecha
19	Cielo 1 - Zona superior izquierda	44	Sombrero rojo - Zona superior derecha
20	Mancha blanca 1 - Zona superior izquierda	45	Tela tapada por el marco
21	Mancha blanca 2 - Zona superior izquierda	46	Mancha de brocha 1
22	Cielo - Extremo superior izquierdo	47	Mancha de brocha 2
23	Extremo de la bandera - Zona superior izquierda	48	Estribo dorado – Caballo del personaje central
24	Bandera roja - Zona superior izquierda	49	Torre - Zona superior central
25	Lanza - Zona superior izquierda		

**Figura 13.** Puntos analizados mediante FRX en “Asedio en Pamplona” (Taller C&R San Pedro. Compañía de Jesús, Comunidad de San Pedro)



Número	Punto de Análisis
1	Traje rojo - Personaje de la derecha
2	Traje verde - Personaje de espaldas de la derecha
3	Cuello blanco del traje - Personaje inclinado de la derecha
4	Manga blanca del traje - Personaje inclinado de la derecha
5	Cielo zona blanca - Zona derecha
6	Cielo zona celeste - Zona derecha
7	Rostro - Personaje extremo derecho
8	Piso rojo - Cuadro superior
9	Zona amarilla - Hombro personaje central
10	Zona amarilla - Espalda personaje central
11	Hombro - Traje del segundo personaje central
12	Zona celeste 1- Extremo superior izquierdo bajo el marco
13	Zona celeste 2- Extremo superior izquierdo bajo el marco
14	Manga roja – Persona central de la obra

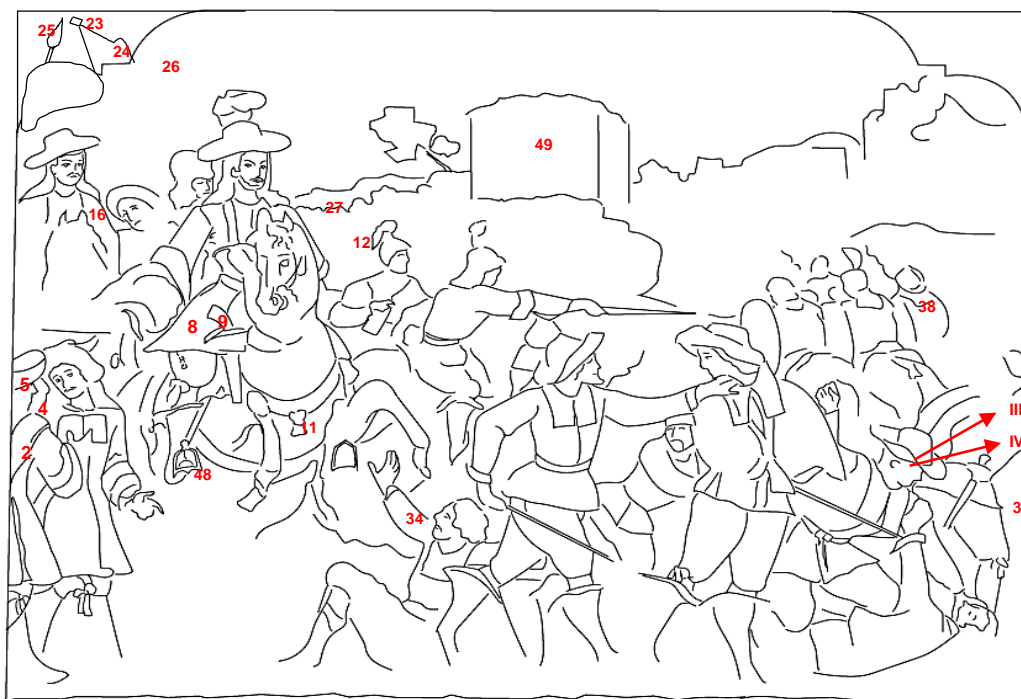
**Figura 14.** Puntos analizados mediante FRX en “San Ignacio recibe al Duque de Gandía” (Taller C&R San Pedro. Compañía de Jesús, Comunidad de San Pedro)

## **5.5 PREPARACIÓN DE LAS MICROMUESTRAS Y ANÁLISIS POR MICROSCOPIA ÓPTICA**

Las micromuestras fueron recolectadas después de analizar los datos obtenidos por FRX, en base a las dudas generadas luego de dicho análisis. La toma estuvo a cargo del taller de conservación de la iglesia (utilizando un bisturí para retirar una cantidad muy pequeña de pintura, principalmente de zonas con craqueladuras).

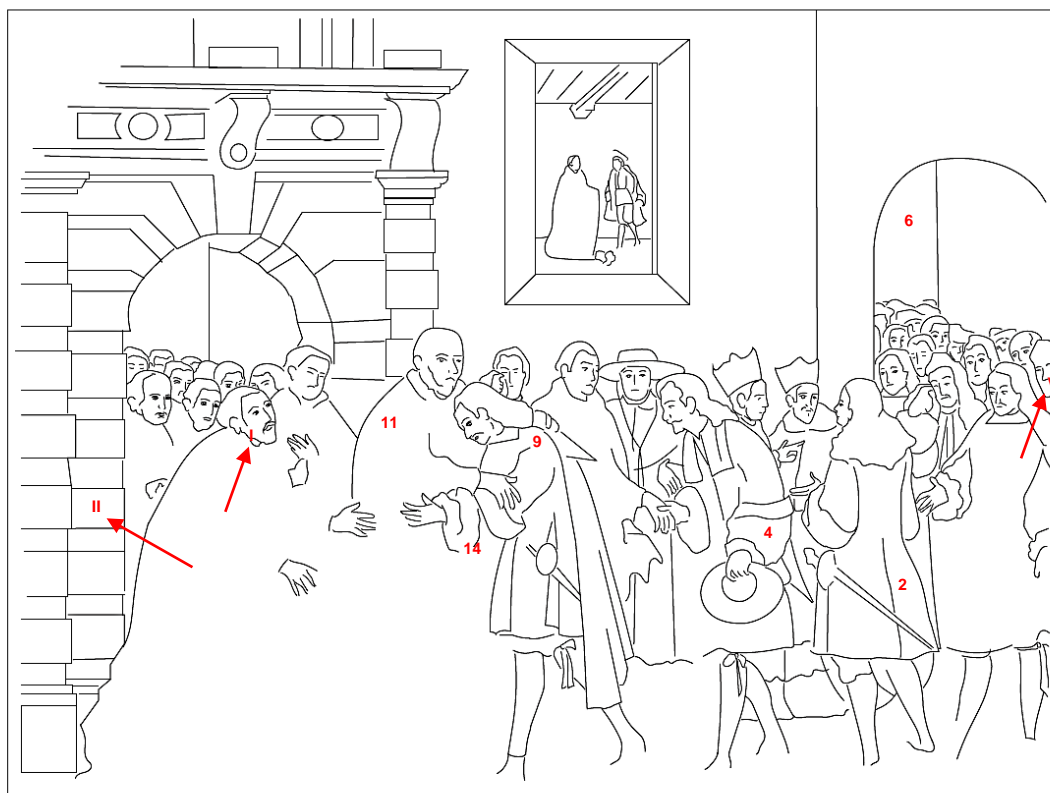
Para facilitar la manipulación de las muestras, se montaron sobre resina acrílica, que fue preparada siguiendo la información proporcionada por el fabricante. Una vez que la resina estuvo seca, con la ayuda del microscopio se buscaron partes de las muestras que mantenían todas las capas. Con la ayuda de un bisturí se consiguió una micromuestra de aproximadamente entre 0.5 y 1 mm y se colocó en el centro de la resina seca. Evitando que las muestras se muevan del centro, se preparó resina nuevamente para cubrir las. Cuando la resina estuvo completamente seca, se cortó con una sierra de joyería. Finalmente, se lijó y pulió con lijas de diferente grano, desde las más gruesas hasta las más finas, de tal forma que la totalidad de los estratos quedaron expuestos.

Posteriormente, se usó la microscopía óptica para analizar el número de capas de pintura y algunos datos sobre su composición (la forma de las partículas de pigmento dieron ideas sobre su identidad). Para “Asedio en Pamplona” se analizaron veinte micromuestras, mientras que para “San Ignacio recibe al duque de Gandía” se analizaron 10 micromuestras. En el caso del primer lienzo mencionado, las micromuestras 24 y 39 se montaron en resina dos veces. En el caso del segundo lienzo mencionado se hizo lo mismo con las muestras 2 y 11 (esto se realizó porque en un principio parecía que la muestra no se había montado correctamente sobre la resina, pero posteriormente sí pudieron analizarse). También en este lienzo se montaron sobre resina dos micromuestras que no contaban con espectros FRX (se señalan como muestra I y II). Las descripciones de las micromuestras y su ubicación se encuentran en las figuras 15 y 16.



Número	Descripción	Número	Descripción
2	Tela del borde izquierdo – Zona interna	25	Lanza - Zona superior izquierda
4	Rostro - Personaje del extremo izquierdo	26	Cielo 2 - Zona superior izquierda
5	Sombrero 1 - Personaje del extremo izquierdo	27	Cerros - Zona central
8	Vestido rojo - Personaje principal	34	Manga azul - Personaje caído de la zona central
9	Zona marrón – Pistolete del personaje principal	38	Cuello del traje - Personaje a la derecha (alejado)
11	Adorno dorado 1 - Caballo del personaje principal	39	Muestra con barniz 1 – Extremo derecho
12	Arbusto verde - Zona central	39	Muestra con barniz 2 – Extremo derecho
16	Hombro - Personaje del caballo de la izquierda	48	Estribo dorado – Caballo del personaje central
23	Extremo de la bandera - Zona superior izquierda	49	Torre - Zona superior central
24	Bandera roja 1 - Zona superior izquierda	III	Zona con barniz extremo derecho 1
24	Bandera roja 2 - Zona superior izquierda	IV	Zona con barniz extremo derecho 2

**Figura 15.** Bosquejo de *Asedio en Pamplona* con los puntos analizados mediante microscopía óptica (Taller C&R San Pedro. Compañía de Jesús, Comunidad de San Pedro)



Número	Descripción
2a	Traje verde 1- Personaje de espaldas de la derecha
2b	Traje verde 2 - Personaje de espaldas de la derecha
4	Manga blanca del traje - Personaje inclinado de la derecha
6	Cielo zona celeste - Zona derecha
9	Zona amarilla - Hombro personaje central
11a	Hombro 1 - Traje del segundo personaje central
11b	Hombro 2 - Traje del segundo personaje central
14	Manga roja – Persona central de la obra
I	Columna gris – Extremo izquierdo
II	Rostro – Personaje bajo el arco de la puerta de la izquierda
V	Encarne rosado personaje extremo derecho

**Figura 16.** Bosquejo de *San Ignacio recibe al Duque de Gandía* con los puntos analizados mediante microscopia óptica (Taller C&R San Pedro. Compañía de Jesús, Comunidad de San Pedro)

## **5.6 ANÁLISIS DE PIGMENTOS POR MICROESPECTROSCOPIA RAMAN**

A partir de la información obtenida por el análisis elemental, se requirió el uso de una técnica espectroscópica que nos permita identificar las moléculas presentes en los pigmentos, para así poder conocer con certeza los materiales utilizados por el artista.

Las micromuestras preparadas fueron analizadas utilizando el equipo Raman, perteneciente a la PUCP y se utilizaron las micromuestras preparadas para el análisis por microscopía óptica. El montaje en resina facilitó la labor de estudiar los pigmentos en cada capa de pintura presente en la muestra.

Se hizo uso de láseres de 785 nm para pigmentos de todos los colores, a excepción de azules y verdes, que fueron trabajados con una fuente de 633 nm. La potencia del láser de 785 nm varió entre 0.05 y 1% de la potencia total, mientras que para el láser de 633 nm, la potencia varió entre 5 y 10%. El tiempo de adquisición fue de 30 segundos y en la mayoría de casos se trabajó con una repetición. De forma previa al análisis de muestras se hizo la medición en muestras de pigmentos conocidos (verificador de pigmentos - Cultural Heritage Open Source), y posteriormente estos espectros fueron comparados con los espectros de los puntos analizados en las micromuestras de las obras. Los datos obtenidos de las muestras fueron interpretados por el software proporcionado por el fabricante.

Para la obra "Asedio en Pamplona" se analizaron mediante esta técnica 12 micromuestras, mientras que para "San Ignacio recibe al duque de Gandía" se analizaron 6. Las descripciones de las micromuestras se muestran en las tablas 10 y 11.

**Tabla 10.** Micromuestras de *Asedio en Pamplona* analizadas mediante microespectroscopía Raman

Número (figura 15)	Descripción
4	Rostro - Personaje del extremo izquierdo
5	Sombrero 1 - Personaje del extremo izquierdo
8	Vestido rojo - Personaje principal
11	Adorno dorado 1 - Caballo del personaje principal
12	Arbusto verde - Zona central
24	Bandera roja 1 - Zona superior izquierda
24	Bandera roja 2 - Zona superior izquierda
25	Lanza - Zona superior izquierda
26	Cielo 2 - Zona superior izquierda
27	Cerros - Zona central
39	Estribo dorado – Caballo del personaje central
49	Torre - Zona superior central

**Tabla 11.** Micromuestras de *San Ignacio recibe al Duque de Gandía* analizadas mediante microespectroscopía Raman

Número (figura 16)	Descripción
2	Traje verde 1- Personaje de espaldas de la derecha
2	Traje verde 2 - Personaje de espaldas de la derecha
4	Manga blanca del traje - Personaje inclinado de la derecha
6	Cielo zona celeste - Zona derecha
11	Hombro 1 - Traje del segundo personaje central
II	Rostro – Personaje bajo el arco de la puerta de la izquierda

## 5.7 ANÁLISIS DE LAS MICROMUESTRAS POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO - EDX

Esta técnica se utilizó cuando se identificó previamente cierto elemento químico (mediante FRX) y no se sabía con certeza a que capa de la micromuestra correspondía. La información obtenida (de los mapeos y análisis puntuales) sirvió para identificar su ubicación estratigráfica.

Este análisis se llevó a cabo en dos partes. Tres muestras (una de “Asedio en Pamplona” y dos de “San Ignacio recibe al duque de Gandía”) fueron analizadas en el laboratorio del Museo Winterthur – Delaware, realizándose mapeos y análisis puntuales. Por otro lado, en la PUCP se realizaron análisis puntuales de

cuatro muestras (dos de cada obra). En la tabla 12 se enlista la descripción de las muestras.

**Tabla 12.** Descripción de las muestras analizadas por SEM-EDX

<b>Obra</b>	<b>Muestra</b>	<b>Zona de la obra</b>	<b>Sitio de análisis</b>
<b>Asedio en Pamplona (figura 15)</b>	24	Bandera roja 1 - Zona superior izquierda	Museo Winterthur
	8	Vestido rojo - Personaje principal Vestido rojo del personaje central	PUCP
	49	Torre - Zona superior central	PUCP
<b>San Ignacio recibe al Duque de Gandía (figura 16)</b>	9	Zona amarilla - Hombro personaje central	Museo Winterthur
	11a	Hombro 1 - Traje del segundo personaje central	Museo Winterthur
	8	Piso rojo del cuadro de la parte superior	PUCP
	11b	Hombro 2 - Traje del segundo personaje central	PUCP

Todas las muestras que se analizaron mediante esta técnica eran las que ya estaban preparadas para el análisis por Raman y se acondicionaron para su análisis por SEM. Primero se redujo el ancho de la resina utilizando la sierra de joyería (para no cargar el equipo) y luego se pintó con pintura conductiva de carbón en toda la resina, excepto la zona central, donde se encontraba la micromuestra. Finalmente se colocó sobre un soporte de aluminio que tenía un adhesivo de carbón, para fijar la resina.

Las muestras colocadas sobre los soportes de aluminio fueron analizadas con un voltaje de aceleración de 20 kV y una distancia de trabajo de 10 mm.

## **5.8 ANÁLISIS DE AGLUTINANTES Y BARNICES MEDIANTE CROMATOGRAFÍA DE GASES ACOPLADA A ESPECTROMETRÍA DE MASAS (GC/MS)**

### **5.8.1 Derivatización y cromatografía de aglutinantes**

El análisis de aglutinantes es semi-cuantitativo, y en este caso era posible hacer uso de un estándar interno. Para esto se utilizó ácido tridecanoico (porque es un ácido graso similar a los analizados, pero no es posible encontrarlo en este tipo de muestras [57]). Para cada prueba se colocaron 0.0115 g (20  $\mu$ L) del estándar interno (0.1675 mg/g sol), que estaba disuelto en acetona dentro de un reactivial. Seguidamente se pasó un flujo de nitrógeno hasta eliminar toda la acetona.

Posteriormente, se colocó la micromuestra (entre 0.5 y 1 mg) en el reactivial que contenía el estándar interno y se añadieron 20  $\mu$ L de MethPrep II. Inmediatamente se llevó a cabo la derivatización a 60°C por una hora en el bloque termostático. Luego de la derivatización se completó el volumen a 200  $\mu$ L con tolueno para facilitar la solubilización de los analitos no polares.

Se modificaron los parámetros del detector de masas, disminuyendo el solvent delay para poder monitorear los picos de los compuestos en estudio (a partir de 6 minutos aproximadamente). También se modificó el modo de trabajo del detector de masas, utilizando el modo SIM (single ion mode) para las corridas de muestras de aglutinantes, ya que mejora considerablemente la sensibilidad en las lecturas. Para el análisis se utilizó el método mostrado en la tabla 13.

Para este análisis se realizó, inicialmente, una curva de calibración con los ácidos grasos de interés (palmítico y esteárico) para poder determinar los límites de detección. Para esto se analizaron cuatro niveles de concentración. Se hizo un triplicado en la derivatización para cada nivel de concentración y luego se llevaron al equipo de GC/MS. Posteriormente se analizaron tres micromuestras de cada lienzo y su descripción se detalla en la tabla 14.

Los software utilizados para el procesamiento de datos fueron Agilent Masshunter y AMDIS (con la base de datos NIST). En el análisis de datos, las áreas de los picos de todos los cromatogramas fueron normalizadas en base al área del pico del estándar interno.

**Tabla 13.** Condiciones del análisis mediante GC/MS de aglutinantes [59]

Volumen de Inyección	1 $\mu$ L
Modo	SIM
Iones monitoreados	74
Solvent delay	3 min
Temperatura inicial del horno del GC	50 °C
<b>Programa</b>	
Isotérmico 1 minutos	
Rampa de 25°C/min hasta temperatura máxima de 175°C	
Isotérmico 0 minutos	
Rampa de 4°C/min hasta temperatura máxima de 230°C	
Isotérmico 5 minutos	
Temperatura de equilibrio de 1 min	
Temperatura máxima de 260 °C	

**Tabla 14.** Descripción de muestras analizadas por GC/MS para aglutinantes

Obra	Ubicación en el lienzo	Código
Asedio en Pamplona (figura 13)	Extremo de la bandera - Zona superior izquierda	23
	Bandera roja - Zona superior izquierda	24
	Estribo dorado – Caballo del personaje central	48
San Ignacio recibe al Duque de Gandía (figura 14)	Traje verde - Personaje de espaldas de la derecha	2
	Piso rojo del cuadro de la zona superior	8
	Zona amarilla - Espalda personaje central	10

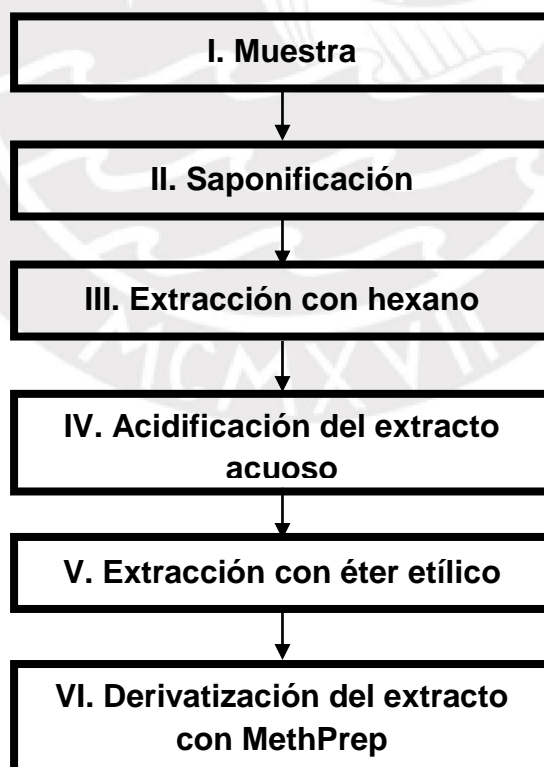
### 5.8.2 Derivatización y cromatografía en barnices

Este es un caso similar al de aglutinantes, pero para encontrar marcadores de barnices el tratamiento de la micromuestra requiere una separación química de los componentes neutros de los componentes ácidos para evitar interferencias en la cromatografía. Este proceso extra es debido a que la cantidad de estos marcadores presentes en las micromuestras es muy pequeña. El tratamiento de una micromuestra para este análisis siguió el procedimiento de la figura 17.

Se colocó la micromuestra en un reactivial (entre 0.5 y 1 mg) y sobre ella se adicionaron 300  $\mu$ L de una solución etanólica de KOH (10% en etanol). Posteriormente se colocó el reactivial en el bloque termostático por 4 horas, entre 85 y 87 °C para que se lograra la reacción [60]. Luego de haberse completado el tiempo de saponificación, se trasvasó el contenido del reactivial a

un vial de 5 mL y se añadieron 200  $\mu$ L de agua. Seguidamente se realizó una extracción en 3 etapas con hexano, de 200  $\mu$ L cada una. Una vez extraída la fracción neutra se utilizó ácido trifluoroacético para acidificar hasta pH = 1 la fracción no extraída con hexano (aproximadamente 8 gotas). La verificación del pH se realizó con tiras de papel indicador de pH. Cuando la fracción tuvo el pH indicado (<1) se realizó una segunda extracción pero esta vez con éter etílico, también en 3 fracciones de 200  $\mu$ L cada una.

Finalmente, se tomaron 50  $\mu$ L de la fracción extraída con éter etílico en un reactival y se le pasó un flujo de nitrógeno para secar el éter. Inmediatamente se añadieron 20  $\mu$ L de MethPrep II y se llevó a cabo la derivatización a 60°C por una hora. Posteriormente, se colocó un inserto de vidrio dentro de un vial de 5 mL para facilitar la inyección de la muestra al equipo cromatográfico. El volumen que fue derivatizado se colocó dentro del inserto mencionado y finalmente se añadieron 180  $\mu$ L de tolueno. Se modificó el modo de trabajo del detector de masas y se usó también el modo SIM. Para el análisis de barnices se utilizó el método que se detalla en la tabla 15.



**Figura 17.** Esquema del tratamiento de muestras para el análisis de resinas

Para este análisis se analizaron inicialmente muestras de resinas colofonia, copal y damar. Seguidamente se analizaron dos micromuestras de cada lienzo. En este caso se contó con micromuestras que no habían sido analizadas mediante las técnicas anteriores (codificadas como III, IV y V). La descripción de las micromuestras de ambas obras se encuentra en la tabla 16.

**Tabla 15.** Condiciones del análisis mediante GC/MS de barnices [61]

Volumen de Inyección	1 $\mu$ L
Modo	SIM
iones monitoreados	237, 289 y 385
Solvent delay	10 min
Temperatura inicial del horno del GC	55 °C
<b>Programa</b> Isotérmico 2 minutos Rampa de 10°C/min hasta temperatura máxima de 315°C Isotérmico 17 minutos Temperatura de equilibrio de 1 min Temperatura máxima de 320 °C	

**Tabla 16.** Descripción de muestras analizadas por GC/MS para barnices

Obra	Ubicación en el lienzo	Código
Asedio en Pamplona (figura 15)	Zona con barniz extremo derecho 1	III
	Zona con barniz extremo derecho 2	IV
San Ignacio recibe al Duque de Gandía (figura 16)	Hombro - Traje del segundo personaje central	11
	Encarne rosado personaje extremo derecho	V

## 5.9 ANÁLISIS MEDIANTE REFLECTOGRAFÍA INFRARROJA

Se realizaron tomas de fotografía IR a las obras en estudio para poder investigar los esbozos realizados por el artista antes de pintar sobre el lienzo. Se utilizó un equipo casero, que consta de una cámara web de la marca Sabrent de visión nocturna, modificada con un filtro de poliéster para espectros de luz que se encuentran entre 720 y 1200 nm, similar a un filtro Wratten 87C (utilizados en fotografía profesional) [62].

## VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 6.1 ANÁLISIS POR FLUORESCENCIA DE RAYOS X

Los resultados del análisis por FRX de “Asedio en Pamplona” se muestran en la tabla 17. De igual manera, en la tabla 18 se muestran los resultados para “San Ignacio recibe al duque de Gandía” (los espectros más representativos se muestran en el anexo 9.1). Se mencionan los elementos químicos encontrados en cada punto, además se indica el elemento con mayor número de cuentas de cada espectro (**X**), los elementos que están en menor proporción (m) y se sugieren algunos pigmentos que podrían estar presentes, en base a los pigmentos utilizados en pintura colonial (uno o más posibles pigmentos presentes en un mismo punto).

**Tabla 17.** Composición elemental de los puntos de análisis de la obra “Asedio en Pamplona”

Pto.	Color de la zona analizada	Elementos encontrados										Materiales sugeridos	
		C <sup>a</sup>	Fe	Cu	Pb	Zn	Ni	As	Hg	Ba	Co		K
1	Marrón	x	<b>X</b>	x	x	m							Blanco de plomo, ocre amarillo, ocre rojo
2	Marrón	<b>X</b>	x	x	x	m	x						Blanco de plomo, ocre amarillo, ocre rojo
3	Marrón	m	<b>X</b>	x	x	m							Blanco de plomo, ocre amarillo, ocre rojo
4	Marrón	m	<b>X</b>	m	x	m							Blanco de plomo, ocre amarillo, ocre rojo
5	Ocre	m	x	m	<b>X</b>	m							Blanco de plomo, ocre amarillo
6	Ocre	m	x	m	<b>X</b>	m							Blanco de plomo, ocre amarillo
7	Rojo	m	x	m	<b>X</b>				x				Bermellón, blanco de plomo, ocre rojo
8	Rojo	m	x	x	<b>X</b>	m			x				Bermellón, blanco de plomo, ocre rojo
9	Marrón	m	<b>X</b>	x	x	x			m				Ocre rojo, negro de carbón o marfil, ocre amarillo, blanco de plomo
10	Blanco	m	m		<b>X</b>								Blanco de plomo

11	Dorado	m	x	m	X	m		x					Oropimente, blanco de plomo, ocre amarillo
12	Verde	m	x	x	X	m	x	x					Algún pigmento de azul o verde de cobre, ocre amarillo, blanco de plomo
13	Tela 1 *	X	x	x	x	x	x						Yeso
14	Tela 2 *	x	X	x	x	x	m						Yeso
15	Marrón (Repinte)	x	X	m		m				m			Ocre rojo, ocre amarillo
16	Rojo (Repinte)	x	X	m	x	x	m			x			Ocre rojo, barita, blanco de zinc, litopón
17	Rojo (Repinte)	x	X	m	m	x	m			x			Ocre rojo, barita, blanco de zinc, litopón
18	Marrón (Repinte)	x	X	m	x	x	m			x			Ocre rojo, barita, blanco de zinc, litopón
19	Blanco	X	x		m	x				m			Ocre amarillo, barita, blanco de zinc, litopón
20	Blanco *	x	X	x	x	x	x						Yeso
21	Blanco *	x	X	x	x	x	x						Yeso
22	Celeste			m	m	X	m	m					Blanco de plomo, esmalte
23	Verde	m	x	x	X		m	m					Ocre amarillo, algún pigmento de azul o verde de cobre, blanco de plomo,
24	Rojo	m		x	X	x	m			x			Blanco de plomo, bermellón, ocre amarillo
25	Negro			m	m	X	m	m		m			Blanco de plomo, negro de carbón o marfil
26	Azul	m	m	x	X	m				m	m	m	Blanco de plomo, esmalte o azurita
27	Celeste	m	m	m	X	m	m				m	m	Blanco de plomo, esmalte o azurita
28	Blanco	m	m	m	X						m	m	Blanco de plomo, esmalte o azurita
29	Rosado	m	m	m	X	m	m			m			Blanco de plomo, bermellón
30	Rojo	x	x	x	X	m	m			x			Blanco de plomo, bermellón, ocre amarillo
31	Azul	m	m	m	X	m	m				m	m	Blanco de plomo, esmalte o algún pigmento de azul o verde de cobre

32	Rosado (Repinte)	x	X	m	m	x	m			x			Ocre rojo, ocre amarillo, barita, blanco de zinc, litopón	
33	Dorado	m	x	m	X	m	m	x	m				Oropimente, blanco de plomo, ocre amarillo	
34	Azul			m	m	X		m				m	m	Blanco de plomo, algún pigmento de azul o verde de cobre, ocre amarillo
35	Verde	m	x	x	X	m	m							Algún pigmento de azul o verde de cobre, ocre amarillo, blanco de plomo
36	Rosado	x	X	x	x	x	m			m				Blanco de plomo, bermellón, ocre amarillo
37	Rosado	m	x	m	X	m	m			m				Blanco de plomo, bermellón, ocre amarillo
38	Rojo	m	x	m	X	m	m	x	m					Blanco de plomo, bermellón
39	Marrón	m	X	x	x	m	m			m				Blanco de plomo, ocre rojo, negro de carbón o marfil
40	Marrón	m	X	x	x	m	m			m				Blanco de plomo, ocre rojo, negro de carbón o marfil
41	Rosado	x	X	x	x	x	m			x				Blanco de plomo, bermellón, ocre amarillo
42	Verde	m	x	X	x									Algún pigmento de azul o verde de cobre, ocre amarillo, blanco de plomo
43	Blanco			m	m	X	m	m						Blanco de plomo, ocre amarillo
44	Rojo	m	x	m	X		m			x				Bermellón, blanco de plomo, ocre amarillo
45	Celeste	m	x	m	X	m	m	x				m		Blanco de plomo, esmalte
46	Blanco	m	m	m	X	m	m	m				m		Blanco de plomo
47	Blanco	m	m	m	X	m	m	m				m		Blanco de plomo
48	Dorado	m	x		X			m	m					Blanco de plomo, oropimente
49	Ocre		x	x	X	m				m				Blanco de plomo, ocre amarillo, bermellón

\*Los puntos de análisis también presentan señales de azufre

**Tabla 18.** Composición elemental de los puntos de análisis de la obra “San Ignacio recibe al Duque de Gandía”

Pto.	Color de la zona analizada	Elementos encontrados											Materiales sugeridos
		Ca	Fe	Cu	Pb	Zn	Ni	As	Hg	Ba	Co	K	
1	Rojo	x	x	x	x	m	m		X				Bermellón, blanco de plomo, ocre amarillo
2	Verde	m	x	m	X	m	m						Blanco de plomo, algún pigmento de azul o verde de cobre, ocre amarillo, malaquita
3	Blanco	m	m	m	X		m		m				Blanco de plomo, bermellón
4	Blanco	m	m	m	X	m	m						Blanco de plomo
5	Blanco	m	m	m	X	m	m						Blanco de plomo
6	Celeste	m	m		X	m	m				m	m	Blanco de plomo, esmalte
7	Rosado		m	m	X	m	m		m				Blanco de plomo, bermellón, ocre amarillo
8	Rojo	m	x	x	X		m		x				Bermellón, blanco de plomo, ocre amarillo
9	Dorado	m	m	m	X	m	m	x			m		Oropimente, blanco de plomo
10	Dorado	m	x	m	X	m	m	x	m				Oropimente, blanco de plomo, ocre amarillo
11	Negro	x	X	x	x	x	m	x				m	Negro de carbón o marfil, blanco de plomo, oropimente
12	Celeste	m	x	m	X	x	m						Blanco de plomo, algún pigmento de azul o verde de cobre
13	Celeste	m	m	m	X	m	m						Blanco de plomo, algún pigmento de azul o verde de cobre
14	Rojo	m	x	m	x				X				Bermellón, blanco de plomo

Tanto en la tabla 17, como en la 18, los elementos que se encuentran en casi todos los puntos analizados son calcio, plomo y hierro. En la mayoría de casos la presencia de calcio se debe a que las bases de preparación se componen de yeso, pero en otros casos se debe a la naturaleza de la capa pictórica en sí (esto debe confirmarse mediante una técnica molecular).

Por otro lado, existe una amplia variedad de pigmentos de hierro (tonos amarillos, rojos, oscuros, etc.) y a ello podría deberse la importante presencia de este elemento en ambos lienzos. La señal del plomo está muy distribuida en ambos lienzos y fue utilizado tanto en zonas netamente blancas como probablemente también en mezclas de colores (se encuentra frecuentemente en las zonas claras).

Entre otros elementos se debe destacar la señal del mercurio que proviene del bermellón, un pigmento rojo utilizado desde la antigüedad pero con una toxicidad elevada y lo mismo ocurre con las señales de arsénico, probablemente debidas al oropimente. Ambos elementos son característicos de los dos lienzos y más adelante se confirmó su presencia por medio de una técnica molecular.

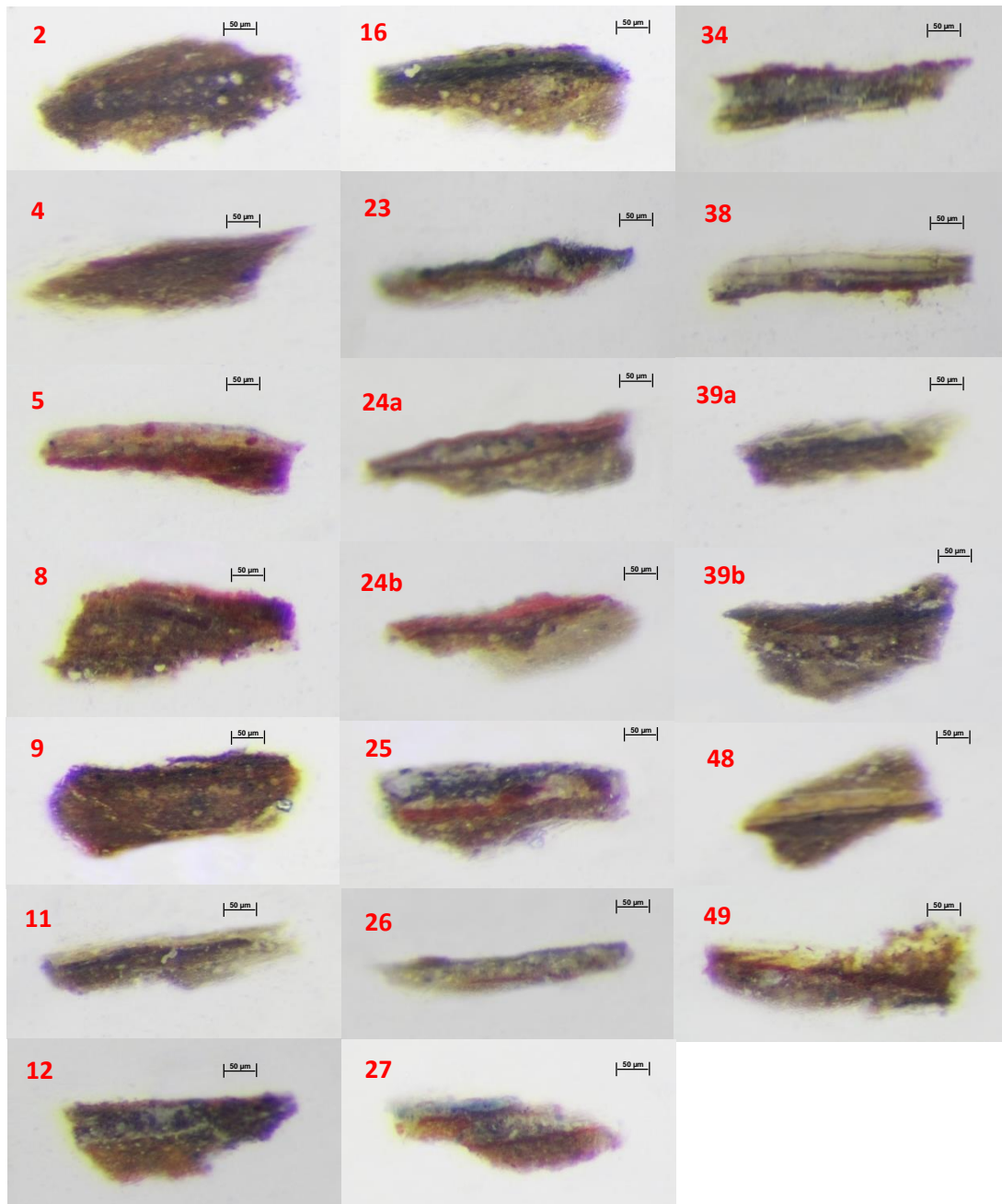
En los tonos azules y verdes, en el lienzo de "Asedio en Pamplona", se encontraron señales importantes de cobre casi en la totalidad de los puntos con estos colores (cielo, arbustos, trajes, entre otros). Lo mismo ocurre en "San Ignacio recibe al duque de Gandía". También se encontraron pequeñas señales de cobalto, que podrían dar indicios de un uso en menor cantidad de esmalte. La naturaleza de los pigmentos de cobre y cobalto también se confirmaron posteriormente a través de microespectroscopía Raman (apartado 6.3).

Una particularidad de ambos lienzos, es que en muchos de los puntos analizados se pudo distinguir señales de cobre, a pesar de ser zonas que no necesariamente deberían contener este elemento (el cobre no es un elemento característico de pigmentos rojos, amarillos, blancos, negros, etc.). La ubicación del cobre se pudo determinar posteriormente con la ayuda de la técnica SEM-EDX y los resultados se muestran en el apartado 6.4.

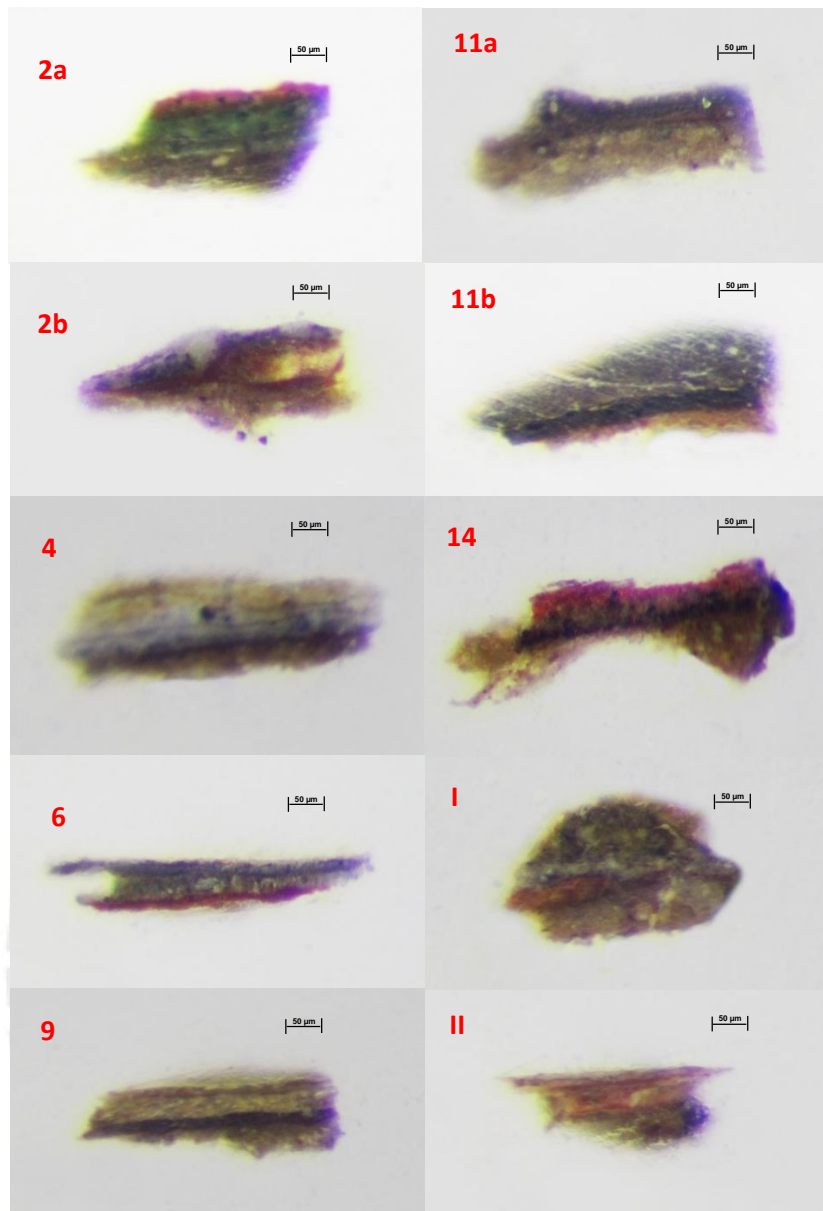
Todo lo mencionado anteriormente se trató de zonas originales de las obras. En el lienzo "Asedio en Pamplona" se analizaron también por FRX algunas zonas repintadas, donde se encontró la presencia de pigmentos de bario y zinc, elementos presentes en pigmentos contemporáneos, que podrían tratarse de barita ( $\text{BaSO}_4$ ), blanco de zinc ( $\text{ZnO}$ ) o litopón.

## 6.2 ANÁLISIS ESTRATIGRÁFICO POR MICROSCOPIA ÓPTICA

Para “Asedio en Pamplona”, se muestran las micrografías de las veinte zonas muestreadas en la figura 18. Las diez micrografías tomadas para “San Ignacio recibe al duque de Gandía” se encuentran en la figura 19.



**Figura 18.** Micrografías observadas bajo luz visible de las micromuestras de “Asedio en Pamplona”



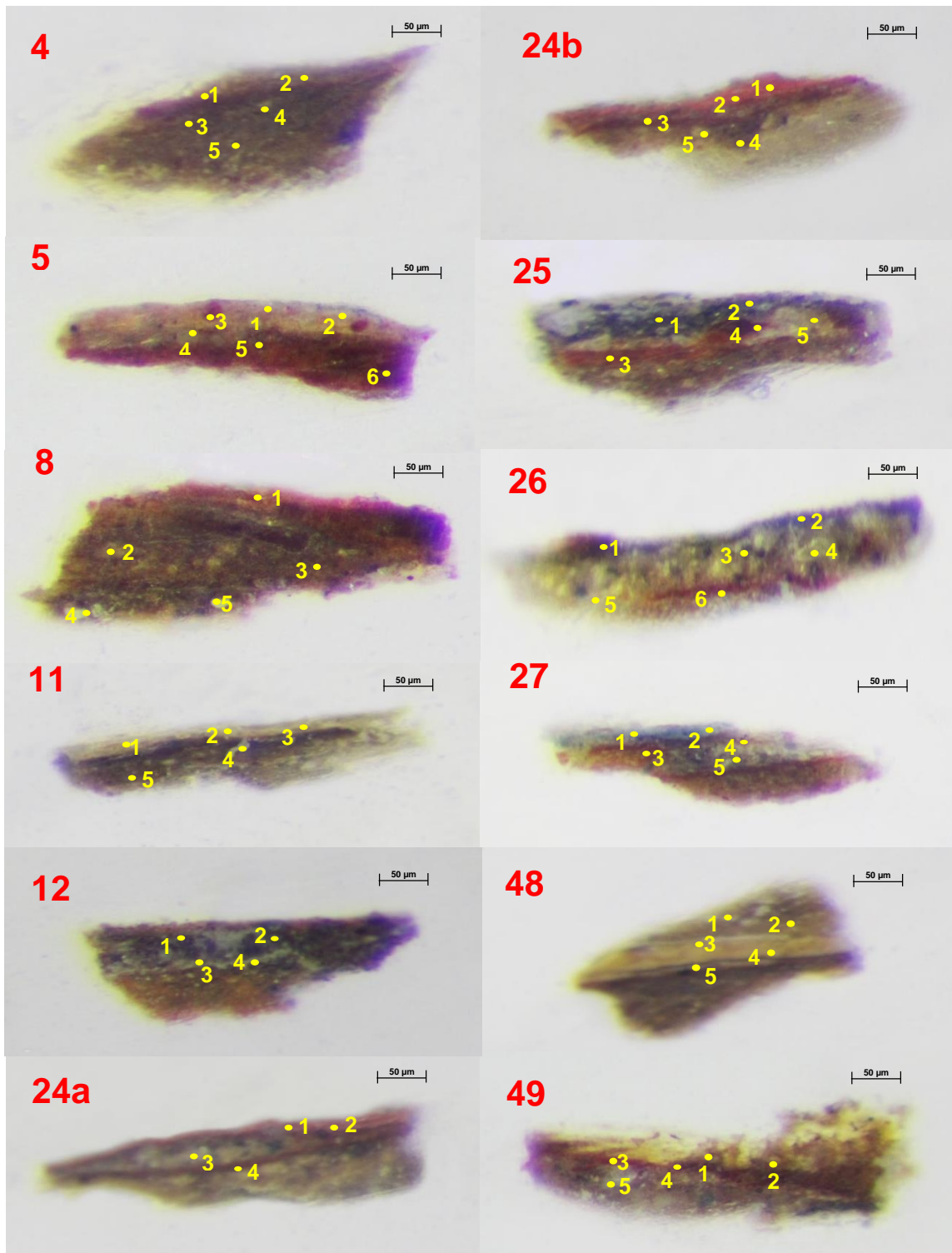
**Figura 19.** Micrografías observadas bajo luz visible de las micromuestras de “San Ignacio recibe al duque de Gandía”

En la mayoría de las micromuestras de “Asedio en Pamplona” no se puede distinguir con claridad una capa de imprimación, ya que en muchas de ellas la capa pictórica se encuentra casi directamente sobre la base de preparación (en algunos casos se presentan capas pictóricas múltiples). Hay otras micromuestras donde sí se puede observar esta capa de imprimación (por ejemplo la micromuestra 19). En las micrografías de “San Ignacio recibe al duque de Gandía” se pueden observar tanto estratigrafías uniformes, como estratigrafías con capas múltiples (como es el caso de las micromuestras 6, 9, 11a y I).

## 6.3 ANÁLISIS MEDIANTE MICROESPECTROSCOPIA RAMAN

### 6.3.1 Asedio en Pamplona

En la figura 20 se muestran las micromuestras analizadas por esta técnica, así como los puntos analizados. Su descripción se encuentra en la tabla 19.



**Figura 20.** Micromuestras de la obra “Asedio en Pamplona” analizadas por microespectroscopía Raman, indicando las zonas de análisis

**Tabla 19.** Descripción de los puntos analizados en “Asedio en Pamplona” por microespectroscopía Raman

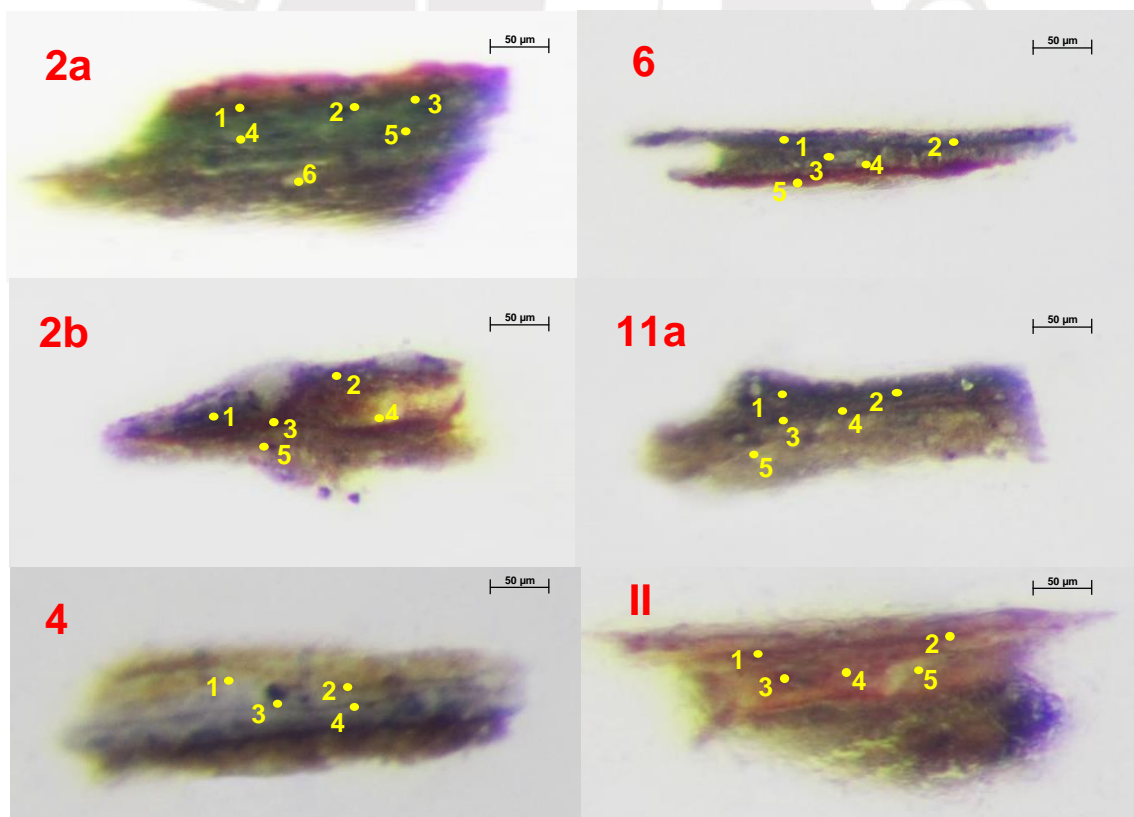
Muestra N°	Punto	Descripción	Longitud de onda del láser (nm)	Potencia del láser (%)	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Material encontrado
<b>4 (rosado)</b>	1	Rojo capa pictórica 1	785	0.1	255	Bermellón
	2	Rojo capa pictórica 2	785	0.5	255, 345	Bermellón
	3	Punto brillante	785	0.5	228, 294, 412, 613	Siena tostada
	4	Bloque blanco	785	0.5	1051	Blanco de plomo
	5	Punto oscuro zona media	785	1	777	Azurita
<b>5 (ocre)</b>	1	Ocre capa pictórica	785	0.5	254, 303, 391	Ocre amarillo
	2	Ocre capa pictórica	785	0.5	254, 303	Ocre amarillo
	3	Bloque rojo	785	0.1	256, 345	Bermellón
	4	Bloque blanco	785	1	1051	Blanco de plomo
	5	Punto azul	633	5	1608	Esmalte
	6	Rojizo zona inferior	785	0.5	218, 280	Ocre rojo
<b>8 (rojo)</b>	1	Rojo capa pictórica	785	0.1	252, 341	Bermellón
	2	Ocre zona central	785	0.05	249, 301	Ocre amarillo
	3	Marrón zona central	785	0.5	355	Litargirio
	4	Bloque blanco 1	785	0.05	1051	Blanco de plomo
	5	Bloque blanco 2	785	0.5	1050	Blanco de plomo
<b>11 (amarillo)</b>	1	Amarillo capa pictórica 1	785	0.1	292, 311, 356	Oropimente
	2	Amarillo capa pictórica 2	785	0.1	292, 310, 357	Oropimente
	3	Amarillo capa pictórica 3	785	0.1	292, 311, 354	Oropimente
	4	Bloque blanco central	785	0.5	1052	Blanco de plomo
	5	Zona negra inferior	785	0.5	1315, 1590	Negro de carbón
<b>12 (verde)</b>	1	Verde capa pictórica 1	633	5	1431	Azurita
	2	Verde capa pictórica 2	633	5	1431	Azurita
	3	Punto amarillo debajo de capa pictórica	785	0.5	254, 305	Ocre amarillo

	4	Línea blanca	785	0.5	1050	Blanco de plomo
<b>24a (rojo)</b>	1	Rojo capa pictórica 1	785	0.1	255, 345	Bermellón
	2	Rojo capa pictórica 2	785	0.1	255, 345	Bermellón
	3	Bloque blanco	785	0.5	1051	Blanco de plomo
	4	Franja marrón intermedia	785	0.1	256, 347	Bermellón
<b>24b (rojo)</b>	1	Rojo capa pictórica 1	785	0.1	255, 345	Bermellón
	2	Rojo capa pictórica 2	785	0.1	255, 345	Bermellón
	3	Marrón debajo de capa pictórica	785	0.5	255	Bermellón
	4	Marrón zona inferior	785	0.5	143	Litargirio
	5	Bloque blanco	785	1	1050	Blanco de plomo
<b>25 (verde)</b>	1	Verde capa pictórica 1	633	5	1590	Azurita
	2	Verde capa pictórica 2	633	5	1592	Azurita
	3	Naranja zona intermedia	785	1	304	Ocre amarillo
	4	Rojizo debajo de capa pictórica	785	1	464	Ocre rojo
	5	Bloque blanco	785	0.5	1050	Blanco de plomo
<b>26 (azul)</b>	1	Azul capa pictórica 1	633	5	784, 970	Azurita
	2	Azul capa pictórica 2	633	5	784, 970	Azurita
	3	Punto rojo	785	0.5	255, 343	Bermellón
	4	Bloque blanco 1	785	1	1052	Blanco de plomo
	5	Bloque blanco 2	785	1	1054	Blanco de plomo
	6	Rojizo zona inferior	785	0.5	218, 282	Ocre rojo
<b>27 (verde)</b>	1	Verde capa pictórica 1	633	5	1577	Azurita
	2	Verde capa pictórica 2	633	5	1577	Azurita
	3	Rojo debajo de capa pictórica 1	785	0.5	253, 345	Bermellón
	4	Rojo debajo de capa pictórica 2	785	0.5	252, 344	Bermellón
	5	Zona blanca intermedia	785	0.5	1051	Blanco de plomo

<b>48 (amarillo)</b>	<b>1</b>	Amarillo capa pictórica 1	785	0.5	293, 312, 358	Oropimente
	<b>2</b>	Amarillo capa pictórica 2	785	0.5	295, 313, 358	Oropimente
	<b>3</b>	Punto rojo	785	0.05	255, 352	Bermellón
	<b>4</b>	Amarillo zona intermedia	785	0.5	295, 356	Oropimente
	<b>5</b>	Línea blanca	785	0.5	1053	Blanco de plomo
<b>49 (ocre)</b>	<b>1</b>	Ocre capa pictórica 1	785	0.5	251, 301	Ocre amarillo
	<b>2</b>	Ocre capa pictórica 2	785	0.5	250, 301	Ocre amarillo
	<b>3</b>	Punto rojo capa pictórica	785	0.5	256	Bermellón
	<b>4</b>	Zona oscura capa pictórica	785	0.1	1608	Negro de carbón
	<b>5</b>	Bloque blanco	785	0.5	1054	Blanco de plomo

### 6.3.2 San Ignacio recibe al Duque de Gandía

En la figura 21 se muestran las micromuestras analizadas por esta técnica, así como los puntos analizados. Su descripción se encuentra en la tabla 20.



**Figura 21.** Micromuestras de la obra “San Ignacio recibe al Duque de Gandía”, analizadas por microespectroscopía Raman, indicando las zonas de análisis

**Tabla 20.** Descripción de los puntos analizados en “San Ignacio recibe al Duque de Gandía” por microespectroscopía Raman

Muestra N°	Punto	Descripción	Longitud de onda del láser (nm)	Potencia del láser (%)	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Material encontrado
<b>2a (verde)</b>	1	Verde capa pictórica 1	633	5	1123, 1436	Azurita
	2	Verde capa pictórica 2	633	10	113, 1296, 1123, 1436	Azurita
	3	Verde capa pictórica 3	633	10	113, 1296, 1123, 1436	Azurita
	4	Punto ocre 1	785	0.5	249, 306	Ocre amarillo
	5	Punto ocre 2	785	0.5	250, 305	Ocre amarillo
	6	Bloque blanco	785	0.5	1052	Blanco de plomo
<b>2b (verde)</b>	1	Verde capa pictórica 1	633	10	1300, 1125, 1437	Azurita
	2	Verde capa pictórica 2	633	10	1296, 1123, 1436	Azurita
	3	Ocre zona intermedia	785	0.5	252, 303	Ocre amarillo
	4	Bloque blanco	785	0.5	1054	Blanco de plomo
	5	Punto negro	785	0.5	998, 1183, 1460	Negro de carbón
<b>4 (blanco)</b>	1	Blanco capa pictórica 1	785	0.5	1050	Blanco de plomo
	2	Blanco capa pictórica 2	785	0.5	1050	Blanco de plomo
	3	Bloque negro	785	0.5	1347, 1587	Negro de carbón
	4	Punto rosado zona intermedia	785	0.5	142, 226, 293, 413, 638	Siena tostada
	5	Capa negra zona inferior	785	0.5	1347, 1587	Negro de marfil
<b>6 (celeste)</b>	1	Celeste capa pictórica 1	633	10	251, 545, 600, 1227, 1574	Azurita
	2	Celeste capa pictórica 2	633	10	543, 602, 1225, 1571	Azurita
	3	Bloque negro	785	0.5	1342, 1587	Negro de carbón
	4	Zona blanca intermedia	785	0.5	1054	Blanco de plomo
	5	Zona rojiza inferior	785	0.5	254, 345	Bermellón
<b>11a (negro)</b>	1	Negro capa pictórica 1	785	1	120, 640, 823, 1000, 1110, 1182, 1458, 1605	Negro de carbón
	2	Negro capa pictórica 2	785	1	823, 999, 1110, 1182, 1458, 1608	Negro de carbón

	3	Marrón zona intermedia 1	785	0.5	144	Litargirio
	4	Marrón zona intermedia 2	785	0.5	143	Litargirio
	5	Bloque blanco zona intermedia	785	0.5	1054	Blanco de plomo
<b>II (rosado)</b>	1	Rosado capa pictórica 1	785	0.1	254, 345	Bermellón
	2	Rosado capa pictórica 2	785	0.1	255, 345	Bermellón
	3	Rosado zona intermedia 1	785	0.5	300, 413, 615	Siena tostada
	4	Rosado zona intermedia 2	785	0.5	305, 414	Siena tostada
	5	Bloque blanco	785	0.5	1054	Blanco de plomo

Como se puede apreciar, existen muchas similitudes en cuanto a los materiales utilizados en ambos lienzos. Los pigmentos rojos son principalmente bermellón y en algunos casos ocre rojo. Los amarillos son ocre amarillo, litargirio y oropimente.

En cuanto a pigmentos azules y verdes, ninguna de las señales encontradas coincidía con el estándar de malaquita (155, 181, 432, 1098 y 1495  $\text{cm}^{-1}$ ), y sí lo hacían con el espectro de azurita. Esto sumado a que en los pigmentos verdes se encontraba una señal de azurita acompañada por puntos con señales de ocre amarillo, podría indicar que se utilizaba una mezcla de azul con amarillo para lograr verdes.

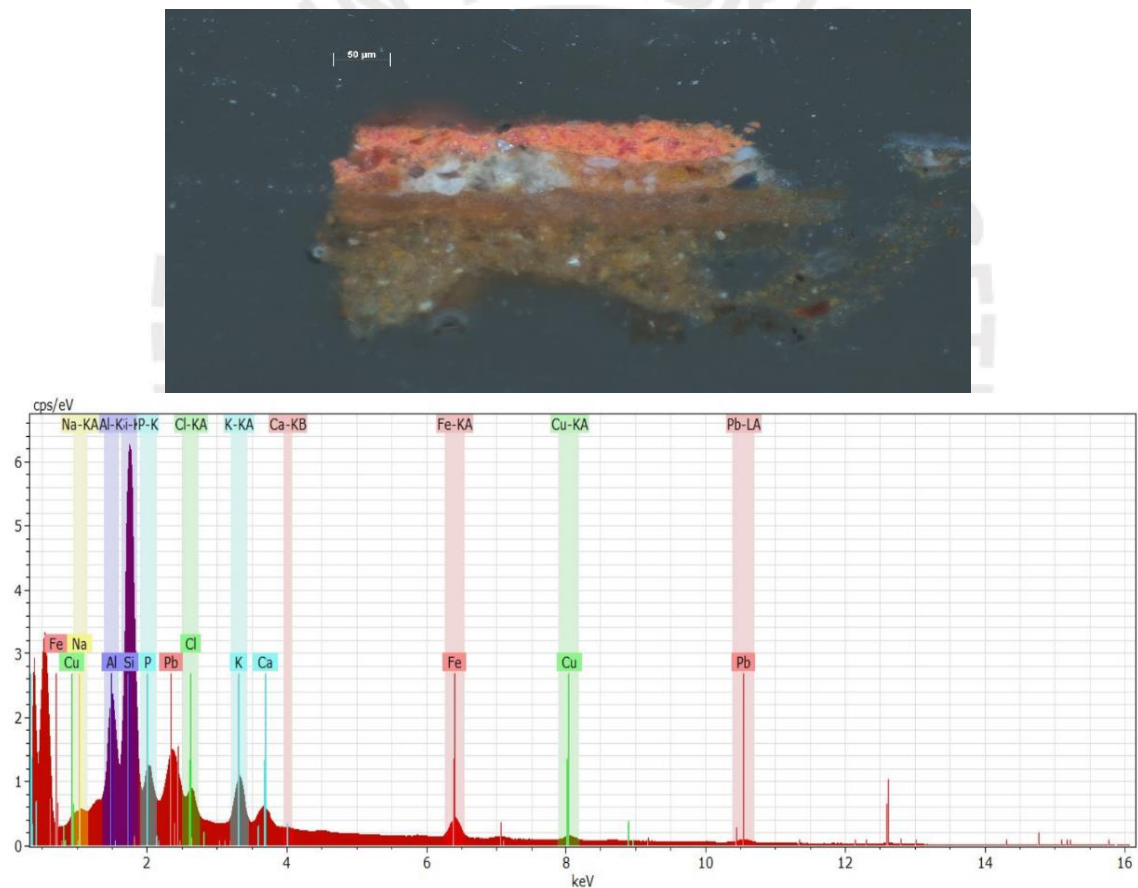
En zonas de rostros o tonos relacionados con la piel, en “Asedio en Pamplona” casi siempre se encontraban señales de bermellón junto a señales de blanco de plomo y ocre amarillo. Probablemente se utilizaba una mezcla de estos tres materiales para lograr la tonalidad deseada. En cambio, en “San Ignacio recibe al duque de Gandía” se aumenta la presencia de siena tostada en estas zonas. Los puntos analizados en cada micromuestra fueron comparados con los espectros obtenidos de los pigmentos estándar (verificador de pigmentos - Cultural Heritage Open Source) que se encuentran en el anexo 9.2.

El reconocimiento de materiales de tonos oscuros o negros fue un poco complicado, ya que las señales de los estándares a 785 nm tanto de negro de carbón, negro de marte y negro de marfil son muy similares. Finalmente, no se lograron obtener señales claras de las bases de preparación, pero lograron determinarse utilizando SEM-EDX.

## 6.4 ANÁLISIS MEDIANTE SEM-EDX

### 6.4.1 Análisis para las muestras trabajadas en el Museo Winterthur

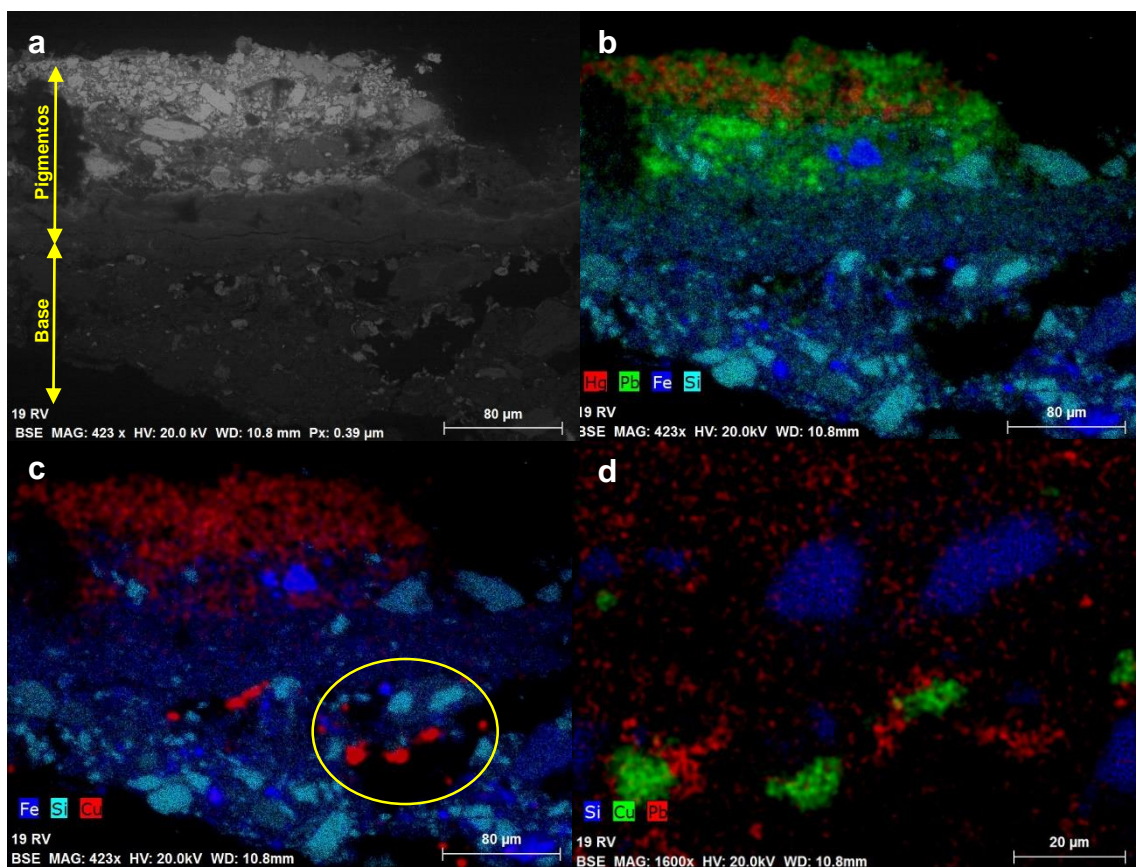
Inicialmente se tomaron imágenes de la estratigrafía de las muestras. La figura 22 pertenece a la micromuestra 24, de “Asedio en Pamplona”, (exactamente de la bandera roja que se ubica en la esquina superior izquierda). El trabajo incluyó el análisis elemental de la micromuestra (abajo), donde se muestra la presencia de los elementos ya mencionados en el apartado de FRX (Al, Si, Fe, P), pero además, podemos verificar nuevamente la presencia de cobre en una zona donde no necesariamente debería estar presente (el cobre es un elemento relacionado en su mayoría con pigmentos verdes y azules, pero esta es una muestra roja).



**Figura 22.** Arriba: Estratigrafía de la micromuestra 24 – 169X, abajo: Espectro EDX de toda la micromuestra 24 de “Asedio en Pamplona”

Por este motivo se realizó un mapeo sobre la muestra y así se logró encontrar la fuente de la señal de cobre: la base de preparación. En la figura 23a se puede apreciar la imagen de electrones retrodispersados, seguidamente, en la figura

23b, se puede observar la distribución elemental en la micromuestra. En la parte superior se encuentra el bermellón (Hg), acompañado por plomo. En la zona intermedia, como ya se había mencionado, se puede notar la presencia de pigmentos tierra (compuestos principalmente por Fe) y también silicio en la base. En la figura 23c tenemos los elementos antes mencionados, pero en este caso se aprecia claramente donde se encuentra presente el cobre que estaba dando la señal en los espectros FRX y EDX. Con un aumento de 1600X sobre la base de preparación y resaltado en color verde, se puede notar la presencia de cobre (figura 23d).

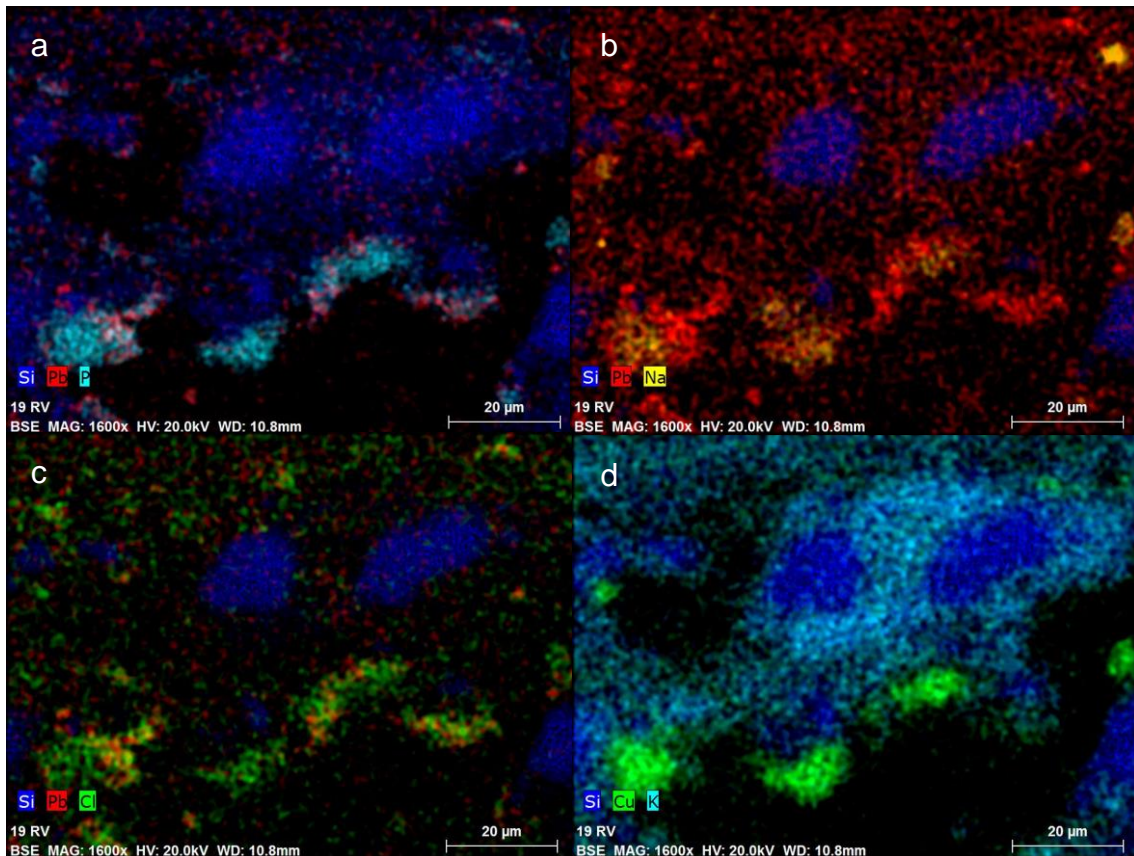


**Figura 23.** Micrografías SEM de la muestra 24 de “Asedio en Pamplona”.

(a) Imagen de electrones retrodispersados, (b) Mapeo de la micromuestra, (c) Se observan puntos de cobre en la zona inferior de la micromuestra (resaltados en rojo) (d) Acercamiento sobre las zonas con cobre en la parte inferior de la micromuestra

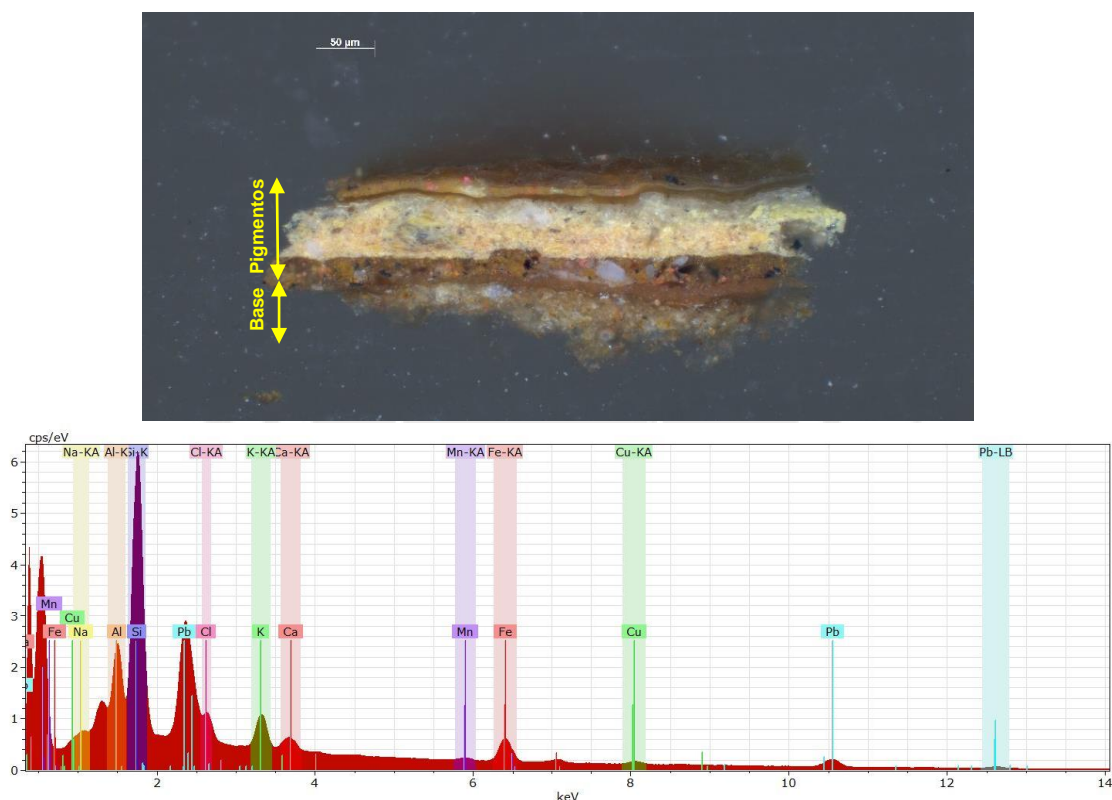
Para poder plantear un posible origen de este mineral de cobre, que ahora se sabe que forma parte de la base de preparación, se hizo otro mapeo para los elementos también encontrados en el espectro EDX de la muestra 24. En la

figura 24a, la zona donde se encuentra el cobre esta co-localizando con fósforo. Análogamente en la figura 24b co-localiza con plomo, en la 24c con cloro y finalmente en la 24d se encuentra co-localizando con potasio y esto se justifica con su presencia en el espectro EDX de toda la micromuestra. Esto podría ser un indicio de que el mineral que se encuentra en la base de preparación estaría conformado por estos elementos (Cu, P, Cl y K).



**Figura 24.** Acercamiento de la micrografía SEM de la muestra 24 de “Asedio en Pamplona”. (a) Zonas con P y Pb que se sobreponen, (b) Zona con Pb se sobrepone a donde está el P de la figura a, (c) Zona con Cl se sobrepone también (d) Finalmente la zona con cobre co-localiza también

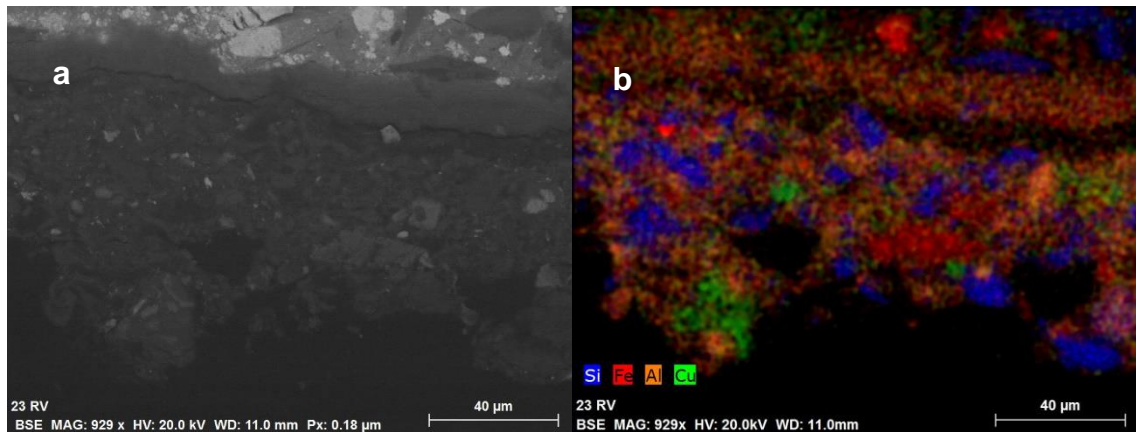
Algo similar ocurre con la muestra 9, perteneciente a uno de los adornos dorados de la capa del personaje central de “San Ignacio recibe al duque de Gandía”. En la figura 25 se tiene la imagen de la micrografía, seguida por el espectro EDX correspondiente a toda la micromuestra.



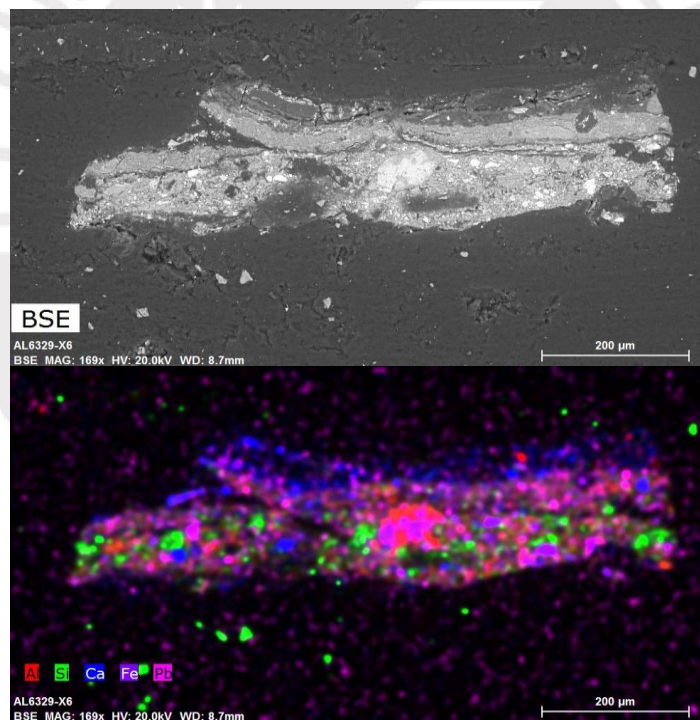
**Figura 25.** Micrografía de la muestra 9 (arriba) y espectro EDX de toda la micromuestra 9 (abajo) de la obra “San Ignacio recibe al duque de Gandía”

En este caso, nuevamente existe la presencia de cobre en una muestra de color amarillo. En la figura 26a se observa la imagen de electrones retrodispersados de la zona central de la micromuestra. En la 26b se verifica que nuevamente el cobre está alojado en la parte inferior de la muestra. De esta forma se tuvo un indicio claro de que el cobre estaba apareciendo en la base de las micromuestras analizadas y para confirmar esto, se hicieron más pruebas pero en análisis puntuales sobre la base de preparación de las mismas.

Pero este análisis no solo ayudó a determinar la presencia de cobre en la base de preparación. En la muestra 11a (muestra de color negro) se encontró que la capa pictórica contenía calcio (figura 27).



**Figura 26.** Micrografías SEM de la muestra 9 de “San Ignacio recibe al duque de Gandía”. (a) Imagen de electrones retrodispersados de la zona de trabajo, (b) Mapeo de la zona (el cobre se muestra alojado en la zona inferior)



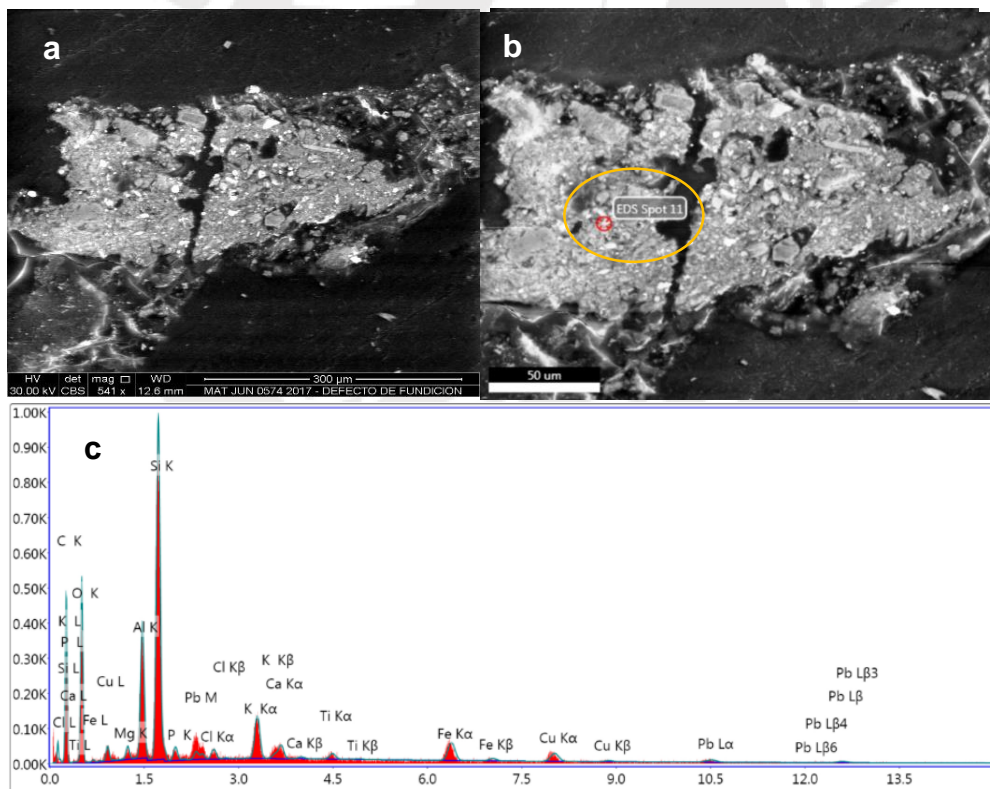
**Figura 27.** Micrografías SEM de la muestra 11a de “San Ignacio recibe al duque de Gandía”. Imagen de electrones retrodispersados (arriba) y el mapeo de la micromuestra (abajo)

#### 6.4.2 Análisis para las muestras trabajadas en la PUCP

Para este análisis se utilizó el equipo SEM-EDX que pertenece a la PUCP. Se realizaron análisis puntuales principalmente sobre la base de preparación de las micromuestras.

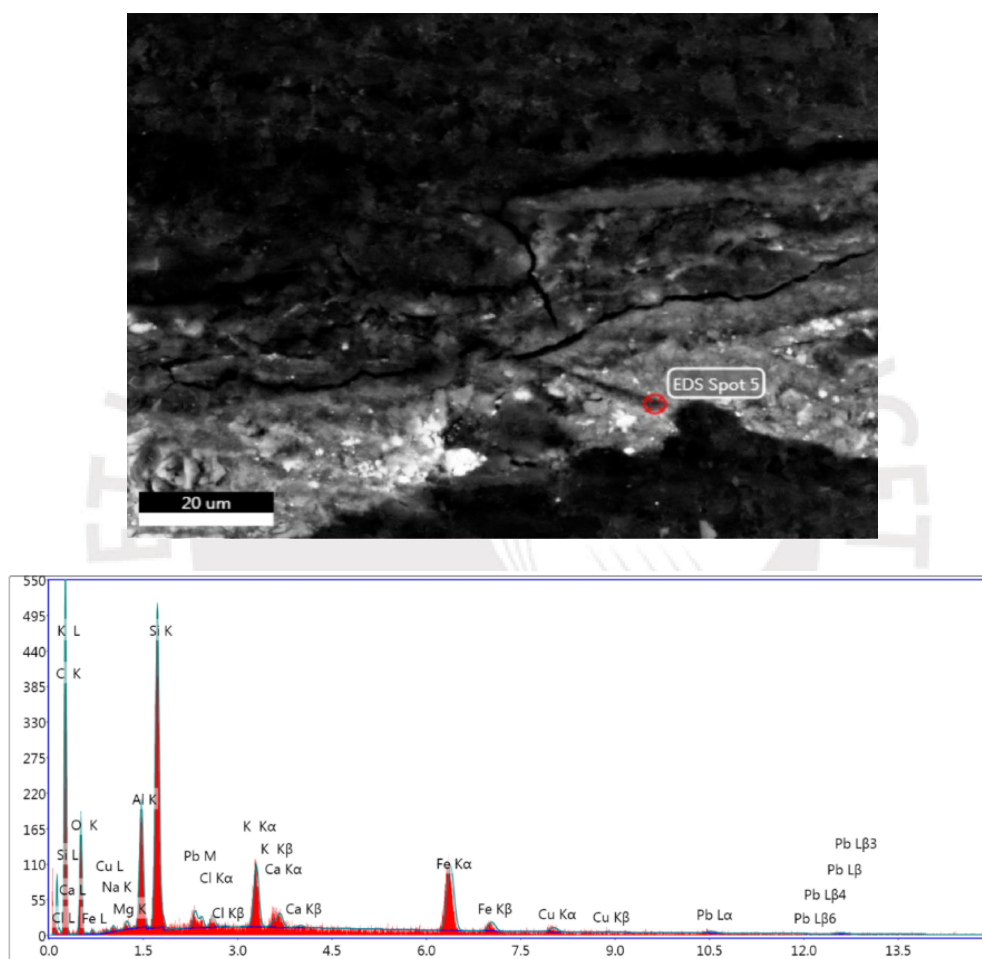
Inicialmente, en la obra “Asedio en Pamplona”, se trabajó con una muestra del vestido rojo del personaje principal (muestra 8). Se tomaron puntos sobre la capa pictórica y la zona central pero no mostraron la presencia de cobre, a diferencia de la zona inferior. Una vez encontrada la zona donde se alojaba este elemento, se hizo un aumento para confirmar su presencia (sobre el área señalada).

En la figura 28 se puede observar la imagen de electrones retrodispersados de la muestra y al lado derecho la zona donde se realizó el análisis puntual. En la parte inferior se muestra el espectro EDX del punto señalado. De esta forma se verifica que el origen las señales de cobre que mostraba el espectro FRX de este punto se encuentran en la base de la micromuestra.



**Figura 28.** Micrografías SEM de la muestra 8 de “Asedio en Pamplona”. (a y b) Zona donde se ubicó el cobre (c) Espectro EDX del punto señalado

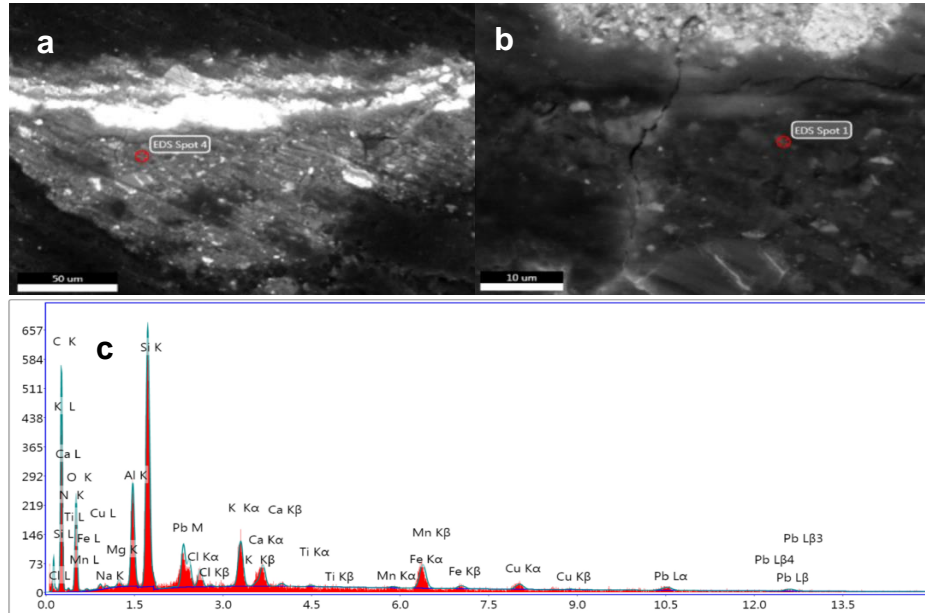
Se analizó otra micromuestra de la misma obra, en este caso se tomó una de la torre que se encuentra ubicada en la zona superior central de la obra (muestra 49). En esta zona ya se había confirmado por Raman la presencia de pigmentos que no guardaban relación tampoco con el cobre. Nuevamente no se halló este elemento en la parte superior, pero si en los bordes inferiores, es decir, en la base. Se amplió la imagen sobre el borde inferior derecho (figura 29), confirmando nuevamente dicho elemento, tal como se observa en el espectro EDX de la misma figura.



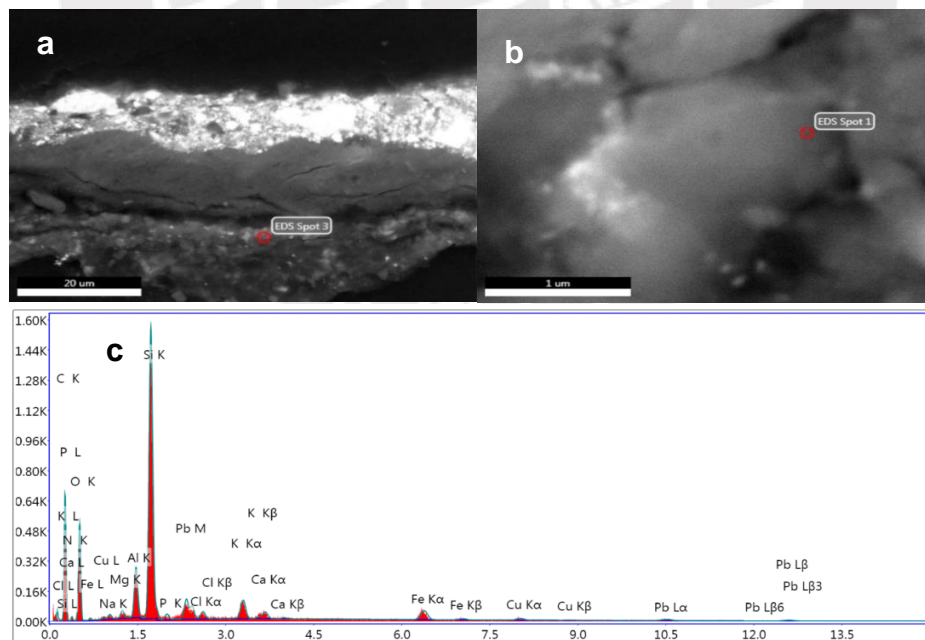
**Figura 29.** Arriba: Zona donde se encontró cobre en la muestra 49 de “Asedio en Pamplona”, abajo: Espectro EDX del punto señalado

En “San Ignacio recibe al Duque de Gandía” ocurre algo muy similar. Se analizaron dos muestras más que no guardaban relación con pigmentos azules ni verdes. La muestra 8 pertenece al piso rojo del cuadro que se encuentra colgado sobre la pared y la muestra 11b al traje negro de San Ignacio. En las

figuras 30 y 31 se observan las micrografías SEM de las muestras 8 y 11b con los puntos señalados en los cuales se halló el cobre, respectivamente, y se observa que ambas muestras tienen en común una vez más, que el cobre siempre se encuentra en la zona inferior.



**Figura 30.** Micrografía SEM de la muestra 8 de “San Ignacio recibe al duque de Gandía”. (a) Imagen de electrones retrodispersados de la micromuestra y la zona donde se encontró cobre, (b) Aumento sobre la zona mencionada de la muestra (10 µm) (c) Espectro EDX del punto señalado



**Figura 31.** Micrografía SEM de la muestra 11b de “San Ignacio recibe al duque de Gandía”. (a) Imagen de electrones retrodispersados de la micromuestra y la zona donde se encontró cobre, (b) Aumento sobre la zona mencionada de la muestra (10 µm) (c) Espectro EDX del punto señalado

En concordancia a los análisis puntuales y por el mapeo realizado, se puede decir que existe cobre en la base de preparación de las micromuestras y es una característica de ambas obras. Cabe la posibilidad de que algún mineral de cobre haya formado parte como contaminación de los materiales de la base de preparación u otra alternativa es que simplemente se haya utilizado este pigmento de cobre en muy bajas cantidades para darle un tono diferente al lienzo, antes de aplicar la capa pictórica [63].

## 6.5 CARACTERIZACIÓN DE BARNICES Y AGLUTINANTES

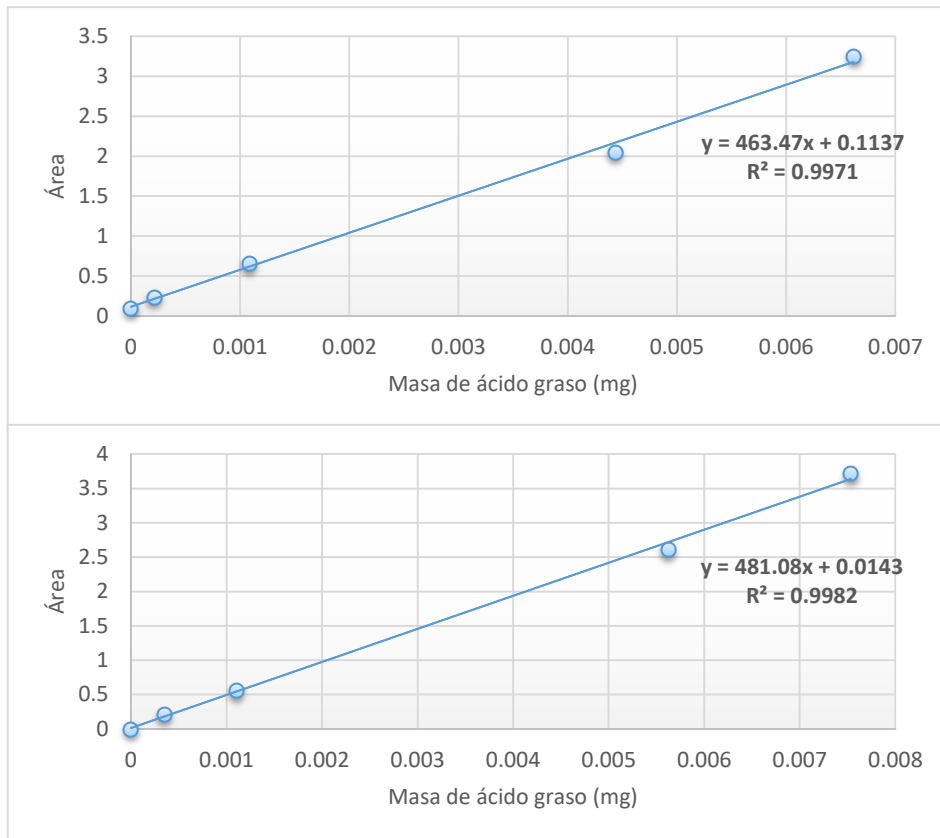
### 6.5.1 Análisis mediante GC/MS de aglutinantes

Inicialmente se buscó la relación m/z que serviría para identificar los metil ésteres de los ácidos grasos en estudio. Después de varias pruebas con diferentes valores de m/z, se determinó que el más adecuado fue el m/z 74, ya que facilitó la identificación de dichos ácidos grasos. Posteriormente se realizó la curva de calibración (figura 32). En la tabla 21 se enlistan los parámetros analíticos y los resultados para cada ácido graso analizado.

**Tabla 21.** Parámetros obtenidos para las curvas de calibración de los ácidos grasos analizados

Parámetros	Ácido graso derivatizado	
	Palmítico (C16:0)	Esteárico (C18:0)
Rango (mg)	0-0.00662	0-0.007534
Intercepto	0.1137	0.0143
Pendiente	463.47	481.08
R	0.9985	0.999
Error Estándar	0.0847	0.0797
F [F <sub>tab</sub> ]*	1.13 [3.71]	0.68 [3.71]
DL (mg)	0.0003	0.0003
QL (mg)	0.0011	0.001

\*Valor de F obtenido en la prueba de falta de ajuste



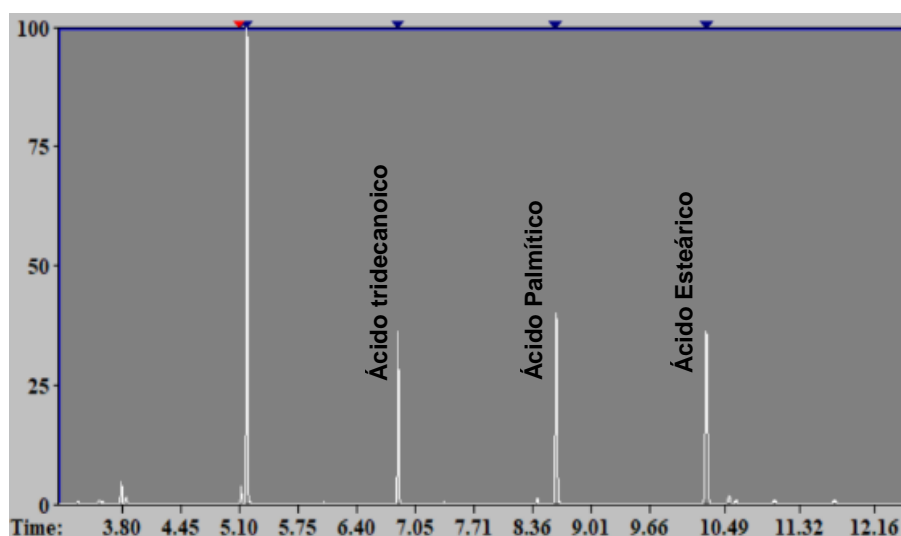
**Figura 32.** Curvas de calibración para los ácidos palmítico (arriba) y esteárico (abajo)

Se pudo verificar mediante la tabla y el gráfico anterior que el ajuste lineal tiene un valor del coeficiente de correlación (R) muy próximo a 1 en ambos casos. Se realizó una comprobación de la linealidad por medio de la prueba de falta de ajuste, obteniendo valores de la distribución F por debajo del valor tabulado, por lo que la linealidad de las curvas de calibración de ambos ácidos grasos no presenta una falta de ajuste y queda demostrada.

Por otro lado, los límites de detección (DL) y cuantificación (QL) fueron calculados mediante  $3\sigma_{n-1}/S$  y  $10\sigma_{n-1}/S$  respectivamente, donde  $\sigma_{n-1}$  representa la desviación estándar del intercepto y S la pendiente de la función de calibración [64]. Los valores tabulados indican una sensibilidad satisfactoria para el método propuesto.

Como se pudo observar en el apartado 4.2.5.2.1, la relación de las áreas de los picos entre los metil ésteres de los ácidos palmítico y esteárico (P/S) (figura 33) es de ayuda en la determinación del aglutinante. Esto se basa en que esta relación en aceites aglutinantes es típica y bastante constante con el tiempo [65].

La relación A/P es una manera de determinar de forma preliminar si se trata de un aglutinante a base de aceite o de yema de huevo, pero en el proceso experimental se presentaron dificultades en la determinación del ácido azelaico y por ello no se reportan resultados de esta relación.



**Figura 33.** Cromatograma con los picos de los ácidos tridecanoico, palmítico y esteárico

En relación a lo anterior, se hicieron pruebas por triplicado en la derivatización de tres muestras de aceite de linaza (envejecido) y en tres muestras de cada lienzo. Los resultados se muestran en la tabla 22.

**Tabla 22.** Relación de los ácidos palmítico y esteárico en las muestras en estudio

	Descripción	Código	Área normalizada promedio		Relación P/S
			Ácido Palmítico	Ácido Estéarico	
<b>Muestras de aceite de linaza</b>	Envejecido 1 (oscuro y rojizo)	-	3.744	2.379	1.5
	Envejecido 2 (oscuro y rojizo)	-	1.716	1.065	1.6
	Envejecido 2 (Mercado local)	-	3.518	2.151	1.6
<b>Asedio en Pamplona</b>	Extremo de la bandera - Zona superior izquierda	23	0.899	0.531	1.6
	Bandera roja - Zona superior izquierda	24	1.233	0.776	1.5
	Estribo dorado – Caballo del personaje central	48	0.583	0.34	1.7
<b>San Ignacio recibe al Duque de Gandía</b>	Traje verde - Personaje de espaldas de la derecha	2	1.076	0.612	1.7
	Piso rojo del cuadro de la zona superior	8	0.911	0.522	1.7
	Zona amarilla - Espalda personaje central	10	0.774	0.444	1.7

Los resultados de la relación P/S de ambos lienzos analizados presentan valores entre 1.5 y 1.7 y estos a su vez son muy próximos a los valores encontrados en muestras de aceite de linaza en diferentes condiciones (1.5-1.6). A esto se suma lo señalado por las referencias bibliográficas, que confirman que esta relación P/S debe encontrarse entre 1 y 2 para aceite de linaza. Por lo tanto, se puede afirmar en base a los resultados que el aglutinante utilizado en ambos lienzos fue el aceite mencionado.

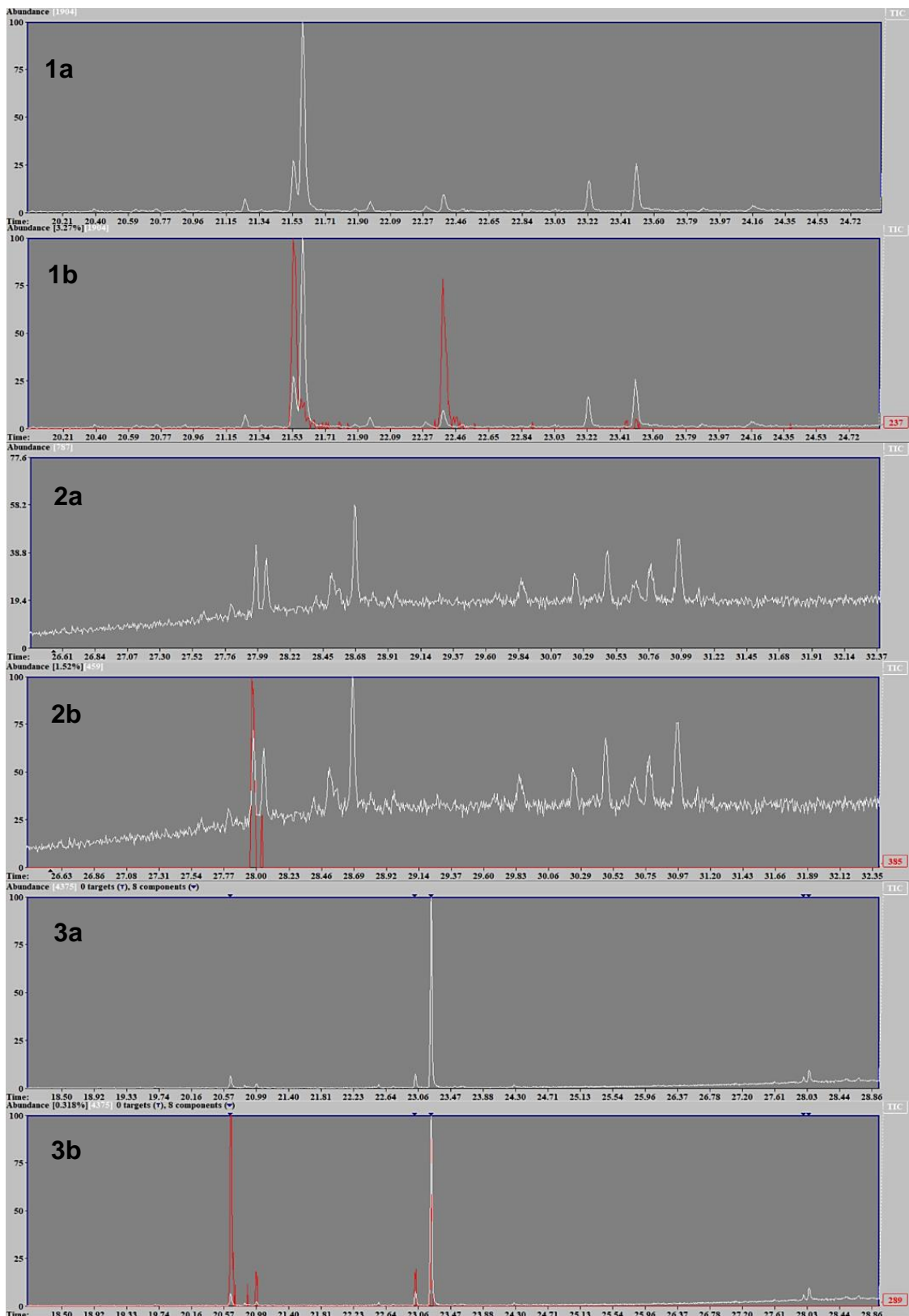
### 6.5.2 Análisis mediante GC/MS de barnices

Inicialmente se analizaron muestras de resinas damar, colofonia y copal. Luego de las diversas pruebas realizadas se logró determinar los valores de m/z característicos de los picos más representativos de cada resina (algunos m/z se solapaban entre si y no se podía hacer una identificación clara de cada resina), esto con el fin de poder reconocer con más facilidad los picos obtenidos en las muestras de los lienzos en estudio (figura 34). Los valores m/z analizados y el respectivo tiempo de retención de cada pico característico se muestran en la tabla 23.

**Tabla 23.** Picos característicos de las muestras de resina

Resina	Molécula característica	Tiempo de retención (min)	Valor m/z
Colofonia	Metil abieta-6,8,11,13-tetraen-18-oato	21.531	237
Damar	Ácido 20-hidroxi-3,4-seco-4(28),24-damaren-3-oico	27.977	385
Copal	Dimetil 8(17),E-13-labdadien-15,19-dioato	23.225	289

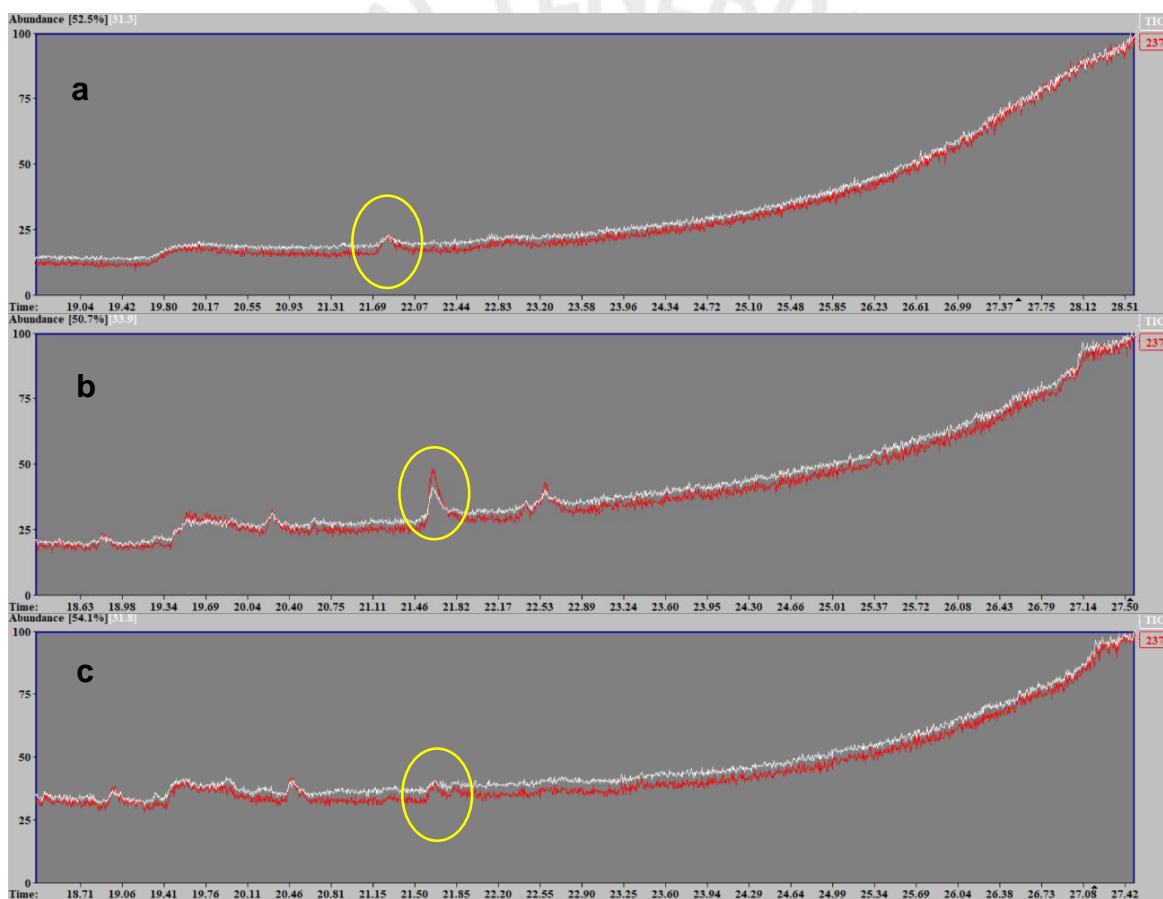
Sabiendo exactamente cuáles eran los valores de m/z que serían de ayuda para hacer el reconocimiento de las resinas de los lienzos, se hizo la programación del método, en modo SIM, a las condiciones especificadas en el apartado 5.8.2. En la tabla 24 se muestran los resultados del análisis de resinas. En las cuatro muestras analizadas se encontraron picos cercanos a 21.5 minutos y también mostraban señales para el m/z de 237, que es característico para la resina colofonia (figura 35), que es una de las resinas características de la pintura colonial [22 y 58]. En ninguno de los casos se encontraron picos en tiempos de retención similares a los de los picos característicos de las resinas damar y copal.



**Figura 34.** Cromatogramas de las muestras de colofonia, damar y copal.  
 1a) La muestra de colofonia 1b) La muestra de colofonia sobreponiendo el m/z 237  
 2a) La muestra de damar 2b) La muestra de damar sobreponiendo el m/z 385  
 3a) La muestra de copal 3b) La muestra de copal sobreponiendo el m/z 289

**Tabla 24:** Resultados del análisis de resinas en las zonas analizadas

Obra	Ubicación en el lienzo	Código	Tiempo de retención (min)
Asedio en Pamplona	Zona con barniz extremo derecho 1	III	21.790
	Zona con barniz extremo derecho 2	IV	21.620
San Ignacio recibe al Duque de Gandía	Encarne rosado personaje extremo derecho	V	21.668
	Cuello traje negro de San Ignacio	11	21.625



**Figura 35.** Picos de resina colofonia en muestras de ambas obras en estudio.  
 a y b) Muestras de “Asedio en Pamplona”, c) Muestra de encarne de “San Ignacio recibe al duque de Gandía”

## 6.6 CARACTERIZACIÓN DE ESBOZOS MEDIANTE REFLECTOGRAFÍA INFRARROJA

El análisis por reflectografía IR permitió visualizar los trazos que sirvieron de base para pintar las obras. La distancia entre la cámara y el lienzo se ajustó hasta que el área de interés se pudo encajar en la pantalla de la computadora utilizada. En la figura 36 se muestran algunas de las imágenes tomadas de “Asedio en Pamplona” (figura 36 a) y de “San Ignacio recibe al Duque de Gandía” (figura 36 b y c).



**Figura 36.** Esbozos de diferentes zonas de ambas obras.

a) Trazos de rostros en “Asedio en Pamplona” y b, c) Algunos esbozos de “San Ignacio recibe al Duque de Gandía” (Taller C&R San Pedro. Compañía de Jesús, Comunidad de San Pedro)

Como se puede apreciar, los trazos utilizados para formar algunos rostros en ambos lienzos guardan cierta similitud, tanto en la forma de dibujar los ojos, la forma de las líneas para dibujar los bigotes, etc. (esto se puede observar también en las fotos del anexo 9.3.1 y en las dos primeras fotos del anexo 9.3.2). En la zona derecha de la obra “San Ignacio recibe al duque de Gandía” existen varios personajes juntos (figura 36 c) y se puede ver que los trazos utilizados por el artista son más sencillos y menos detallados que en los otros rostros (36 a y b). Esto podría deberse a que esta no es una zona principal de la obra.

En esta misma obra hay una particularidad que no se presenta en “Asedio en Pamplona” y se trata de que el artista esbozó dos veces las orejas de los dos personajes mostrados en la figura 37, con el fin de dimensionar correctamente los rostros.



**Figura 37.** Doble esbozo de orejas en personajes de “San Ignacio recibe al Duque de Gandía” observados mediante reflectografía IR

A través de imágenes IR se observaron los esbozos iniciales de ambas obras. Los rasgos de los rostros en personajes principales guardan algunas similitudes, mientras que en zonas secundarias de las obras los esbozos son más sencillos y no son tan detallados (esto último se puede observar en las dos últimas imágenes del anexo 9.3.2, perteneciente a la obra “San Ignacio recibe al duque de Gandía”, en trazos de manos y los zapatos de un personaje).

En base a los trazos realizados por el artista y a las demás semejanzas encontradas en ambos lienzos, tanto en la técnica, como en los materiales empleados (pigmentos, aglutinantes y barnices), se podría postular que las dos obras fueron realizadas por el mismo autor.



## VII. CONCLUSIONES

- Se logró caracterizar los pigmentos de ambas obras por medio de FRX, Raman y SEM-EDX. Se ha determinado que, para pintar “Asedio en Pamplona”, se utilizó bermellón, ocre amarillo, litargirio, blanco de plomo, esmalte, ocre rojo, oropimente, azurita, siena tostada, negro de carbón y yeso (este último en la base de preparación). El análisis por FRX de las zonas repintadas de este lienzo mostró la presencia de elementos como el bario y el zinc (propios de pigmentos contemporáneos como la barita, el blanco de zinc o el litopón). En el caso de “San Ignacio recibe al Duque de Gandía” se encontraron los mismos materiales, a excepción de los materiales modernos mencionados para el lienzo anterior, ya que no presentaba repintes. Todos estos pigmentos fueron utilizados típicamente en la época colonial.
- Por medio de mapeos y análisis puntuales con SEM-EDX, se determinó que la capa de imprimación de ambas obras tiene bajas cantidades de cobre, lo cual podría indicar el uso de tierras ricas en cobre. Esta observación resulta interesante y podría ser utilizada en el futuro para plantear la procedencia del material utilizado en la capa de imprimación de estos y otros lienzos pertenecientes a la misma época.
- En relación con los pigmentos encontrados en ambos lienzos, no se encontró rastro de un pigmento verde por naturaleza (por ejemplo la malaquita). En las zonas verdes (arbustos, trajes, etc.) se encontraron señales Raman de azurita y ocre amarillo, que parecen indicar que el autor utilizaba una mezcla de ambos para lograr el tono verde deseado (en todos los casos se encontraron señales de azurita, pero no siempre se logró identificar el ocre).
- Por medio de imágenes IR se observaron los esbozos iniciales de ambas obras. Los rasgos de los rostros en los personajes principales guardan algunas similitudes, mientras que en las zonas secundarias de las obras los esbozos son más sencillos y no son tan detallados.
- El análisis mediante GC/MS de los ácidos palmítico y esteárico (P/S) presentes en las muestras de ambos lienzos permitió determinar que estos se mantienen dentro de las proporciones que son características para el

aceite de linaza, lo que indica que se utilizó este material como aglutinante en ambas obras.

- Por medio del análisis por GC/MS se determinó que las muestras de barniz de ambos lienzos contienen un compuesto (metil abieta-6,8,11,13-tetraen-18-oato) que es un marcador de la resina colofonia, lo cual indica el uso de este material en las obras.
- Ambas obras cuentan con una amplia variedad de materiales cuyo uso ha sido reportado anteriormente en pintura colonial. Además, las dos obras presentan varias similitudes entre sí (pigmentos, aglutinantes, barnices, algunos rasgos en esbozos iniciales, casi el mismo formato), por lo que es probable que hayan sido elaboradas por el mismo autor.



## VIII. BIBLIOGRAFÍA

[1] ESCOHOTADO, M. y BAZETA, F.

2012 “Innovación y nuevas tecnologías en la especialidad de conservación y restauración de obras de arte”. Innovación y nuevas tecnologías en la especialidad de conservación y restauración de obras de arte. País Vasco: Servicio editorial de la Universidad del País Vasco, pp. 4-70.

[2] UNESCO

1969 “La importancia de los bienes culturales”. La conservación de los bienes culturales. Lausana: Organización de las Naciones Unidas para la Educación, la Ciencia y la Cultura, pp. 21-29.

[3] ARTE RESTAURACIÓN

1995 Conservación y restauración de obras de arte. Consulta: 11 de mayo de 2017.

<http://www.arte-restauracion.es/conservar-obras-de-arte-correctamente-recomendaciones/>

[4] WARD, P.

1986 “Conservar a perpetuidad”. La conservación del patrimonio: carrera contra reloj. California: The Getty Conservation Institute, pp. 9-12.

[5] MINISTERIO DE EDUCACIÓN DE CULTURA Y DEPORTE DE ESPAÑA

2009 “Medidas de conservación preventiva aplicadas históricamente en la ejecución y mantenimiento de obras de arte en lugares de culto”. Conservación preventiva lugares de culto. Oviedo: Catálogo de publicaciones del Ministerio, pp 11-14.

[6] GOREN, S.

2009 “¿Quién se encarga del patrimonio cultural de la Iglesia?”. Artículos sobre Conservación y Restauración del Patrimonio Histórico. Buenos Aires, pp. 90-92.

[7] CAMPOS, P., KAJIYA, E., RIZZUTTO, M., NEIVA, A., PINTO, H. y ALMEIDA, P.

2014 “X-Ray fluorescence and imaging analyses of paintings by the Brazilian artist Oscar Pereira Da Silva”. Radiation Physics and Chemistry. Número 95, pp. 362-367.

[8] LEONA, M.

2009 “Scientific Research in the Metropolitan Museum of Art”. The Metropolitan Museum of Art Bulletin”. New York, volumen 67, pp. 1 – 48.

[9] SHUGAR, A. y MASS, J.

2012 “Handheld XRF for the examination of paintings: proper use and limitations” en Studies in archaeological sciences. Leuven: Leuven University Press, pp. 131–158.

[10] HAMPE, T.

1999 “Temas clásicos en el arte colonial hispanoamericano”. La tradición clásica en el Perú Virreinal. Lima: Fondo editorial UNMSM, pp. 223 – 247.

[11] MARIAZZA, J.

2010 “Pintura Colonial: la alegoría como recurso mnemotécnico” en Arte Barroco en el Perú. Lima: Revista del Museo Nacional. Pp. 101-128.

[12] PORTLAND ART MUSEUM

2016 “Art from the andes”. Oregon: Portland Art Museum, pp 1-6.

[13] EL PODER DE LA PALABRA.

2005 Coronación de la virgen (1598). Consultado el 10 de junio de 2017.  
<http://www.epdlp.com/cuadro.php?id=4426>

[14] BAROQUEART

2008 Nuestra señora de los Ángeles. Consultado el 10 de junio de 2017.  
<http://baroqueart.cultureplex.ca/artworks/5100/>

[15] VALENZUELA, F.

2009 "Painting as a Form of Communication in Colonial Central Andes". Tesis doctoral en Ciencias Culturales y Sociales. Lucerna: Universidad de Lucerna.

[16] GISBERT, T.

2002 "La identidad étnica de los artistas del Virreinato del Perú" en *El Barroco Peruano*. Lima: BCP. Pp. 99-144.

[17] BALTA, A.

2009 "El sincretismo en la pintura de la Escuela Cuzqueña". Revista cultura. Lima: número 23, pp. 101-113.

[18] ARTEHISTORIA

2008 Crucificado. Consultado el 10 de junio de 2017.

<http://www.artehistoria.com/v2/obras/1830.htm>

[19] FUNDACIÓN TELEFÓNICA DEL PERÚ

2010 "Arte y cultura en la colonia". Consulta: 16 de abril de 2017.

<http://educared.fundacion.telefonica.com.pe/sites/virreinato-peru/pintura.htm>

[20] FELLER, R.

1986 "Artist's Pigments: A Handbook of their History and Characteristics".

Londres: Archetype Publications. Volumen 1.

[21] SIRACUSANO, G.

2005 "El poder de los colores: De lo material a lo simbólico en las prácticas culturales andinas (Siglos XVI-XVIII)". Buenos Aires: Fondo de Cultura Económica.

[22] GALLEGOS, M.

2011 "Restauración de tres pinturas de caballete, colección Museo La Merced".

Santiago: Universidad de Chile.

[23] CASTRO, A.; PAÚL, M. Y RODRÍGUEZ, C.

2006 “Pinturas coloniales de la Arquidiócesis de La Serena: Conservando su identidad”. Materia y alma: Conservación del patrimonio religioso en los valles de Elqui y Limarí. Santiago: Centro Nacional de Conservación y Restauración, pp. 111 – 127.

[24] MINISTERIO DE CULTURA DEL PERÚ

2012 “Asedio en Pamplona”. Registro Nacional del Patrimonio Cultural de la Nación.

[25] MINISTERIO DE CULTURA DEL PERÚ

2012 “San Ignacio recibe al Duque de Gandía”. Registro Nacional del Patrimonio Cultural de la Nación.

[26] PALMER, P.

2012 “Introduction to energy dispersive X-Ray Fluorescence (XRF): An analytical chemistry perspective”. Consulta: 14 de mayo de 2017.

<http://www.asdlib.org/onlineArticles/ecourseware/Palmer/ASDL%20Intro%20to%20XRF.pdf>

[27] RUBINSON, K. y RUBINSON J.

2001 “Análisis Instrumental”. Madrid: Prentice Hall, Segunda Edición.

[28] SKOOG, D., HOLLER, J. y CROUCH, S.

2008 “Principios de Análisis Instrumental”. México D.F.: Cengage Learning, Sexta Edición. pp. 303 – 333.

[29] BOUNAKHLA, M. y TAHRI, M.

2011 “X-Ray Fluorescence Analytical Techniques”. Consulta: 16 de mayo de 2017.

<http://www.cnstn.rnrt.tn/afra-ict/NAT/xrf/XRF%20V1.pdf>

- [30] ROLDAN, C., FERRERO, J., JUANES, D., MURCIA, S. y RIPOLLÉS, V.  
2011 "Joaquin Sorolla's pigment characterisation of the paintings 'Vision of Spain' by means of EDXRF portable system". X-Ray Spectrometry. New Jersey, número 38, pp. 327-332.
- [31] KRIZNAR, A., MUÑOZ, V., DE LA PAZ, F., RESPALDIZA, M. y VEGA, M.  
2011 "Portable XRF study of pigments applied in Juan Hispalense's 15th century panel painting". X-Ray Spectrometry. Número 38, pp. 327-332.
- [32] CALZA, C., PEDREIRA, A. y TADEU, R.  
2009 "Analysis of paintings from the nineteenth century Brazilian painter Rodolfo Amoedo using EDXRF portable system". X-Ray Spectrometry. Número 38, pp. 327-332.
- [33] GEBREMARIAM K., KVITTINGEN L. y BANICA, F.  
2013 "Application of a portable XRF analyzer to investigate the medieval wall paintings of Yemrehanna Krestos Church, Ethiopia". X-Ray Spectrometry. Número 42, pp. 462 - 469.
- [34] CORREIA, A., OLIVEIRA, M., CLARK, R., RIBEIRO, M. y DUARTE, M.  
2008 "Characterization of Pousao Pigments and Extenders by Micro-X-ray Diffractometry and Infrared and Raman Microspectroscopy". Analytical Chemistry. Número 80, pp. 1482-1492.
- [35] SKOOG, D., HOLLER, J. y NIEMAN T.  
2001 "Principios de Análisis Instrumental". Madrid.: Mc Graw Hill, Quinta Edición, pp. 463 – 479 y 577 – 605.
- [36] NAFIE, L.  
2010 "Recent advances in linear and nonlinear Raman spectroscopy. Part IV". Journal of Raman Spectroscopy. Número 41, pp. 1566-1586.

[37] BERRIE, B.

2012 “Rethinking the History of Artist’ Pigments Through Chemical Analysis”. The Annual Review of Analytical Chemistry. Número 5, pp. 441 – 459.

[38] AIBEO, C., GOFFIN, S., SCHALM, O., VAN DER SNICKT, G., LAQUIERE, N., EYSKENS, P. y JANSSENS, K.

2008 “Micro-Raman analysis for the identification of pigments from 19th and 20th century paintings”. Journal of Raman Spectroscopy. Número 39, pp. 1091-1098.

[39] UGALDE, J. y SANDOVAL, M.

2014 “Patrimonio Ferroviario Chileno”. Consulta: 10 de mayo de 2017.

<http://www.patrimonioferroviariochileno.cl/Vilmaule.html>

[40] AGUAYO, T., CLAVIJO, E., EISNER, F., OSSA-IZQUIERDO, C. y CAMPOS-VALLETTE, M.

2011 “Raman spectroscopy in the diagnosis of the wall painting History of Concepción, Chile”. Journal of Raman Spectroscopy. Número 42, pp. 2143-2148.

[41] HERNÁNDEZ, J.

2011 “Theory and experiment in modular Raman spectroscopy with fiber optics applied to the analysis of pigments”. Cataluña: Universidad Politécnica de Cataluña.

[42] ZHOU W., APKARIAN, R. y LIN, Z.

2007 “Fundamentals of Scanning Electron Microscopy (SEM)” en Scanning Microscopy for Nanotechnology. Louisiana: Springer, pp. 1-40.

[43] NISSEN, J. Y BARTOLL, J.

2010 “SEM-EDX – Analysis in Art History: A Portrait by Lukas Cranach the Younger”. Imaging & Microscopy. Número 3, pp. 33 – 34.

[44] STROMMEN, D.

1997 “Raman spectroscopy” en Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry: Prentice Hall, pp. 285-304.

- [45] STASHENKO, E. y MARTÍNEZ, J.  
2014 "Gas Chromatography-Mass Spectrometry" en *Advances in Gas Chromatography*. Graz: Intech, pp. 1-38.
- [46] CLEMENT, R. y TAGUCHI, V.  
1991 "Techniques for the gas chromatography – mass spectrometry identification of organic compounds in effluents". Ontario: Queen's Printer for Ontario. Segunda edición.
- [47] LLUVERAS, A., BONADUCE, I., ANDREOTTI, A. y COLOMBINI, M.  
2010 "GC/MS Analytical Procedure for the Characterization of Glycerolipids, Natural Waxes, Terpenoid Resins, Proteinaceous and Polysaccharide Materials in the Same Paint Microsample Avoiding Interferences from Inorganic Media". *Analytical Chemistry*, número 82, pp. 376-386.
- [48] COLOMBINI M. y MODUGNO, F.  
2009 "Organic Mass Spectrometry in Art and Archaeology". United Kingdom: John Wiley & Sons. Primera edición.
- [49] VAN DEN BERG, J.  
2002 "Analytical chemical studies on traditional linseed oil plants". Amsterdam: Tesis doctoral en Química. Amsterdam: Universidad de Amsterdam.
- [50] CORZO, G., GELZO, M., CHAMBERY, A., SEVERINO, V., DI MARO, A., SCHIANO, F., D'APOLITO, O., DELLO, A., GARGIULO, P., PICCIOLI, C. y ARCARI, P.  
2012 "Characterization of pigments and ligands in a wall painting fragment from Liternum archaeological park (Italy)". *Journal of Separation Science*. Número 35, pp. 2986-2993.
- [51] SAMANIAN, K.  
2015 "Identification of Green pigment used in Persian wall paintings (ad 1501-1736) using PLM, FT-IR, SEM/EDX and GC/MS techniques". *Archaeometry*. Número 57, pp. 740-758.

- [52] ROMERO, J.; MARTÍN, I.; LÓPEZ, M.; RAMOS, J. Y BOLÍVAR, F.  
2010 "Biodeterioration patterns found in dammar resin used as art material".  
Electronic Journal of Biotechnology. Número 13, pp. 1-8.
- [53] VAN DOELEN, G.  
1999 "Molecular studies of fresh and aged triterpenoid varnishes". University of  
Amsterdam. Páginas 137-156.
- [54]. CARTONI, G.; RUSSO, M.; SPINELLI, F. Y TALARICO F.  
2004 "GC/MS characterization and identification of natural terpenic resins  
employed in works of art". Annali di Chimica. Número 94.
- [55] ROMERO, J.; BOLÍVAR, F.; RAMOS, J.; FERNÁNDEZ, M. Y SÁNCHEZ, I.  
2008 "Study of biodeterioration of diterpenic varnishes used in art painting:  
Colophony and Venetian turpentine". International Biodeterioration &  
Biodegradation. Número 62, pp. 427-433.
- [56] IZZO, F.; ZENDRI, E.; BERNARDI, A.; BALLIANA, E. Y SGOBBI, M.  
2013 "The study of pitch via gas chromatography-mass Spectrometry and  
Fourier-transformed infrared spectroscopy: the case of the Roman amphoras  
from Monte Poro, Calabria (Italy)". Journal of Archaeological Science. Número 40,  
pp. 595-600.
- [57] REEVS, T.; POPELKA-FILCOFF, R. Y LENEHAN, C.  
2013 "Towards identification of traditional European and indigenous Australian  
paint binders using pyrolysis gas chromatography mass Spectrometry". Analytica  
Chimica Acta. Número 803, pp. 194-203.
- [58] FARIES, M.  
2005 "Analytical Capabilities of Infrared Reflectography: An Art Historian's  
Perspective". Scientific Examination of Art: Modern Techniques in Conservation  
and Analysis. Indiana: The National Academies Press, pp. 87 - 104.

[59] ZOU, YUN Y WU, HUA

2017 "Improving the Analysis of 37 Fatty Acid Methyl Esters". Agilent. pp. 1-8.

[60] ANDREOTTI, A., BONADUCE, I., COLOMBINI, M., GAUTIER, G., MODUGNO, F. y RIBECHINI, E.

2006 "Combined GC/MS Analytical Procedure for the Characterization of Glycerolipid, Waxy, Resinous, and Proteinaceous Materials in a Unique Paint Microsample". Analytical Chemistry. Número 78, pp. 4490-4500.

[61] WINTERTHUR MUSEUM

2012 "PyGC/MS and GC/MS Instrument Information and Sample Preparation. Scientific Research and Analytical Laboratory". Delaware: Winterthur Museum, pp. 1-3.

[62] SMITH, G.; NUNAN, E.; WALKER, C. Y KUSHEL, D.

2009 "Inexpensive, Near-Infrared Imaging of Artwork Using a Night-Vision Webcam for Chemistry of Art Courses". Journal of Chemical Education. Número 86, pp. 1382-1388.

[63] GÓMEZ, M. Y JOVER, M.

2008 "Estudio analítico de la técnica pictórica. Aplicación a tablas y retablos españoles" en *La pintura europea sobre tabla. Siglos XV, XVI y XVII*, Madrid, 2010, pp. 148-159.

[64] GARCÍA, A.; CUADROS, L.; ALÉS, F. Y ROMÁN, M.

1997 "ALAMIN, a chemometric program to check analytical method performance and to assess the trueness by standard addition methodology". Trends in analytical chemistry. Volumen 16. Número 7, pp. 381-385.

[65] MANZANO, E.; RODRIGUEZ, L.; NAVAS, N.; CHECA, R.; ROMERO, M. Y CAPITÁN, L.

2011 "Study of the GC-MS determination of the palmitic-stearic acid ratio for the characterisation of drying oil in painting: La encarnación by Alonso Cano as a case study". Talanta. Número 84, pp. 1148-1154.

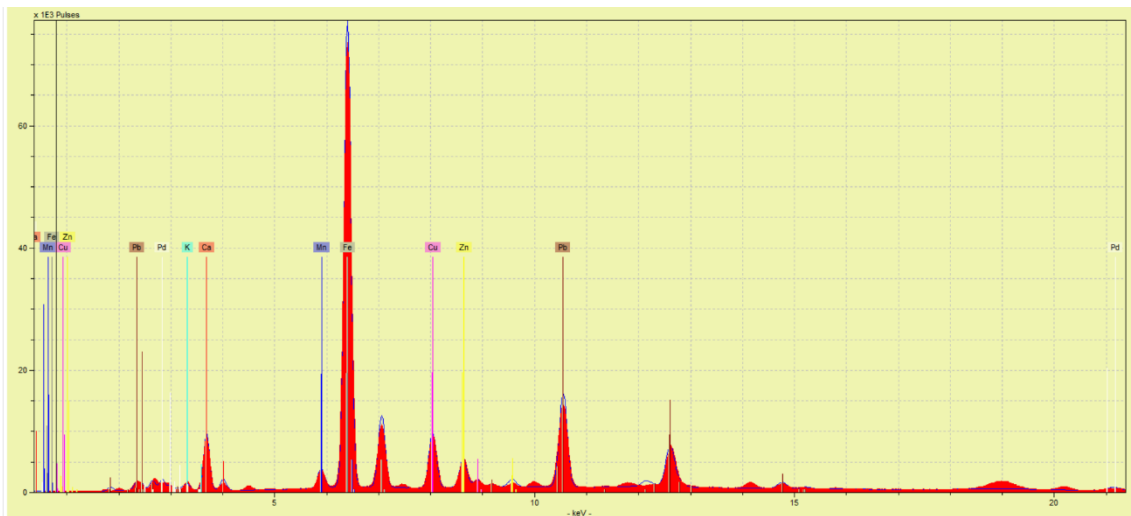
## IX. ANEXOS

### 9.1 Espectros FRX de los puntos analizados

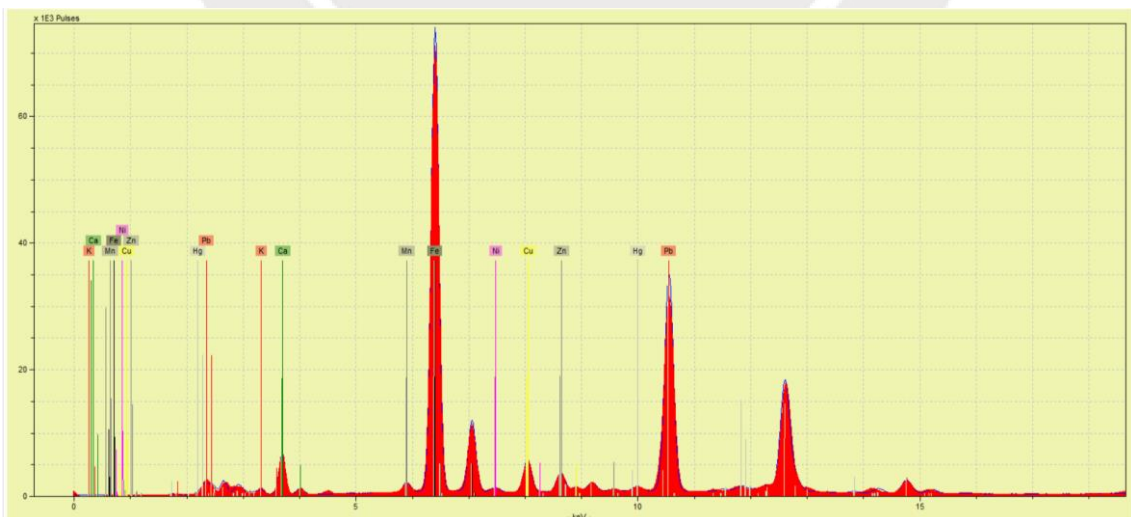
A continuación se muestran algunos de los espectros FRX que se tomaron en ambos lienzos:

#### 9.1.1 Asedio en Pamplona

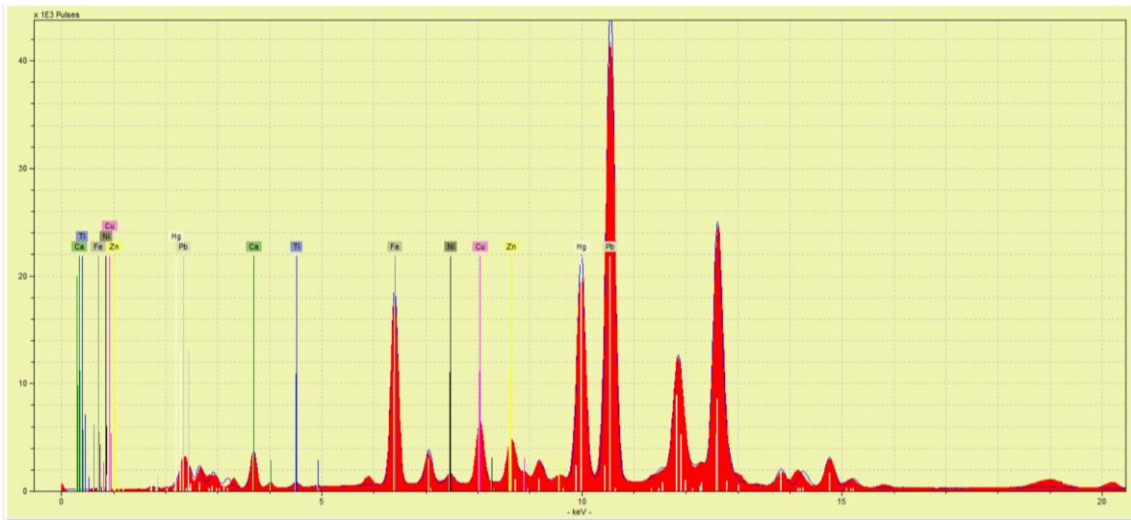
- Punto 3: Cabello (Personaje del extremo izquierdo)



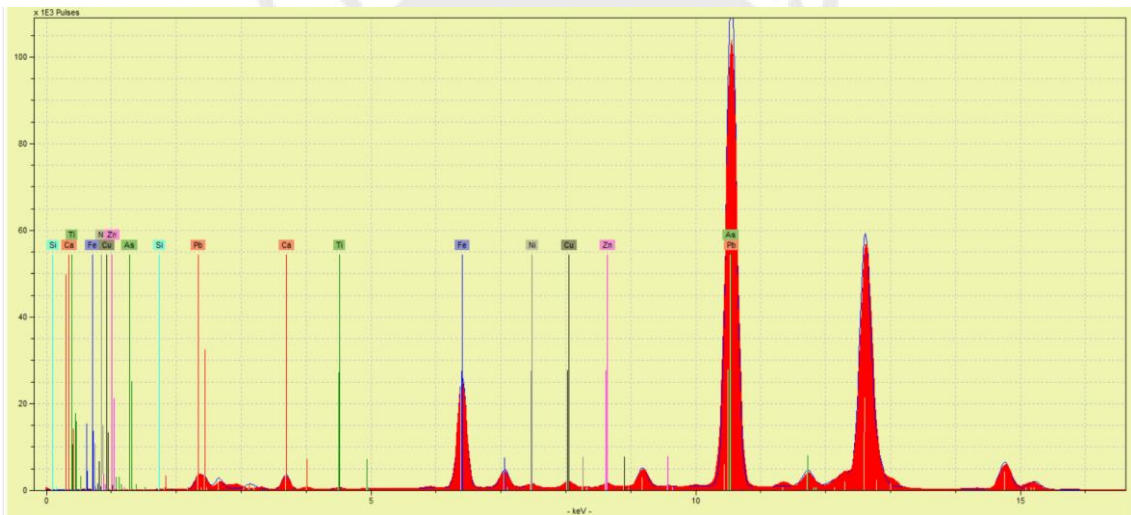
- Punto 4: Rostro (Personaje del extremo izquierdo)



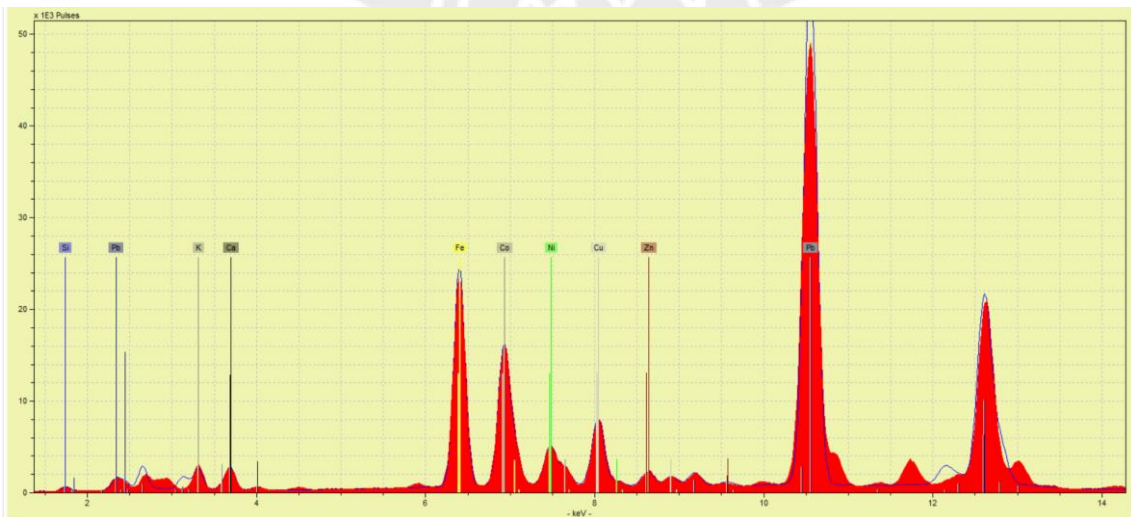
- Punto 8: Vestido rojo (Personaje principal)



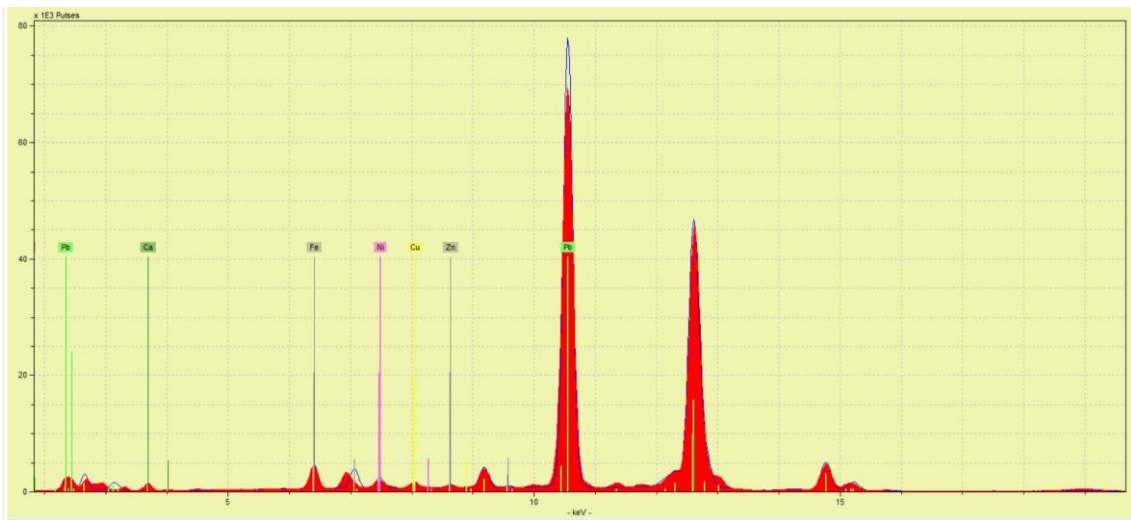
- Punto 11: Adorno dorado (Caballo del personaje principal)



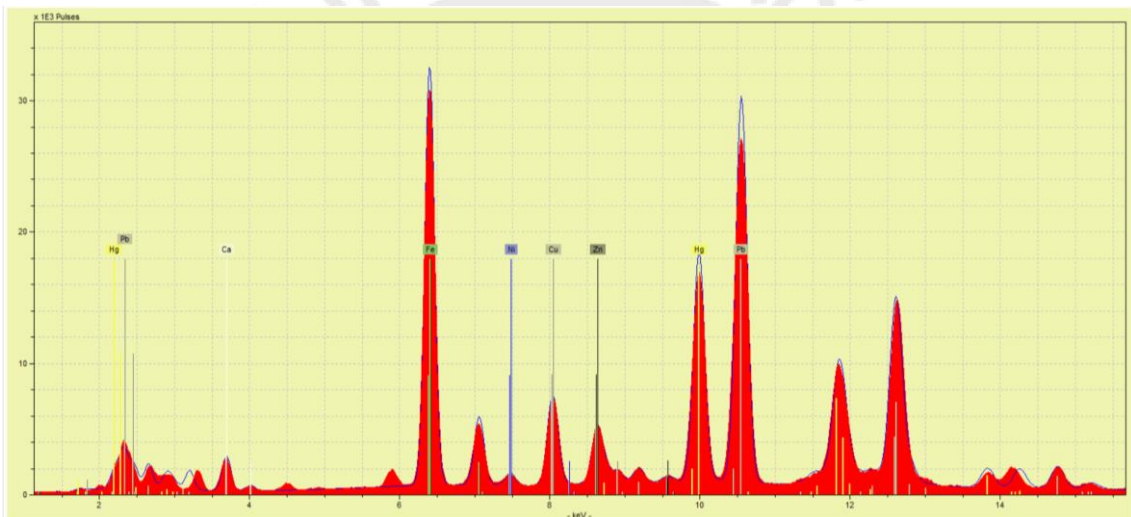
- Punto 12: Arbusto verde (Zona central)



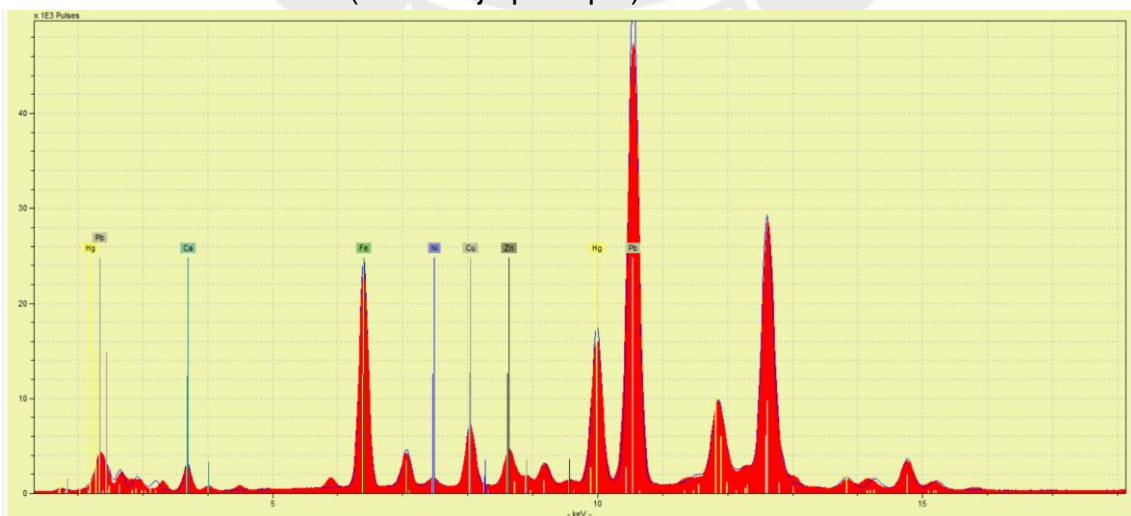
- Punto 19: Cielo (Zona superior izquierda)



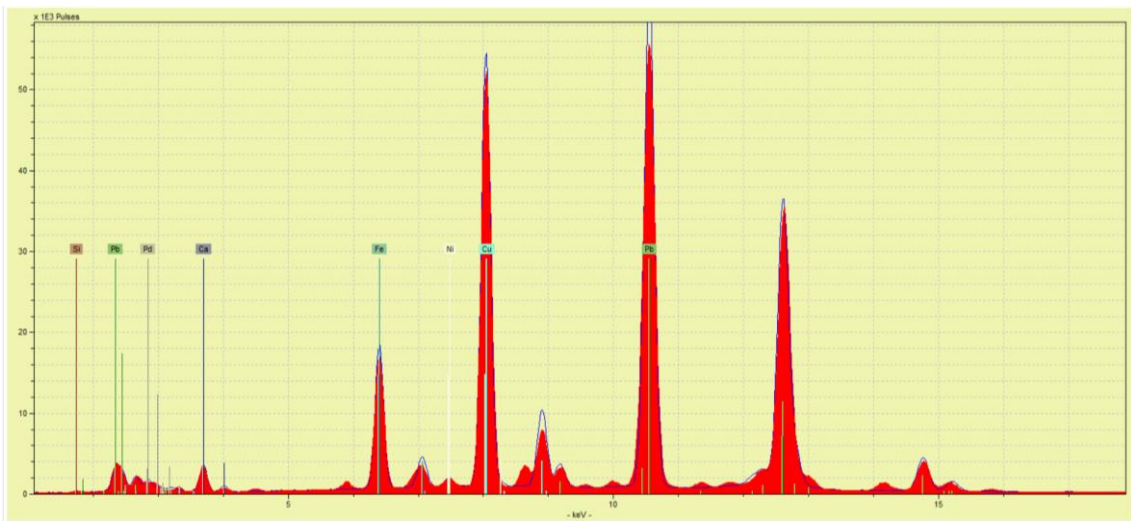
- Punto 24: Bandera roja (Zona superior izquierda)



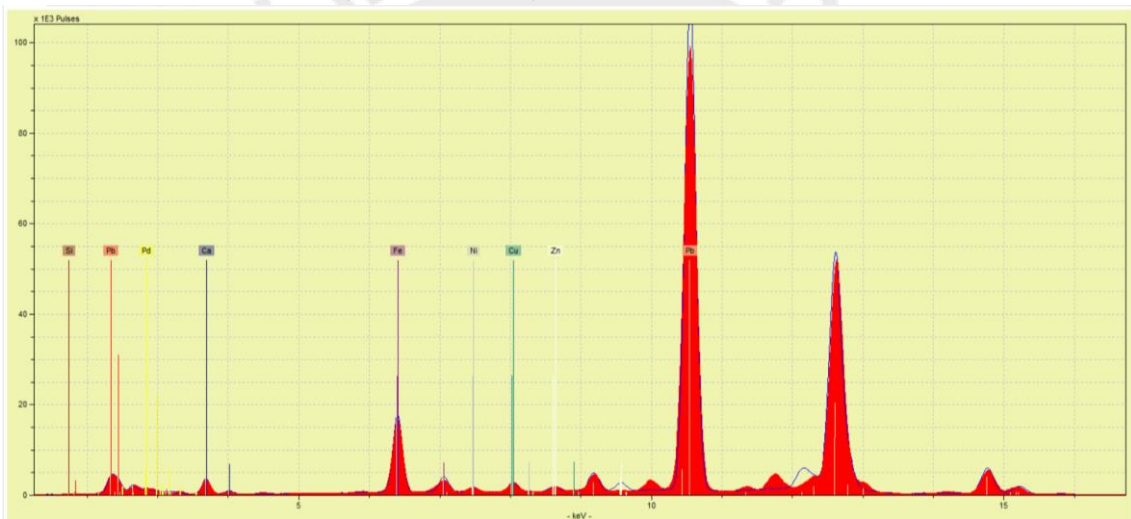
- Punto 30: Labios (Personaje principal)



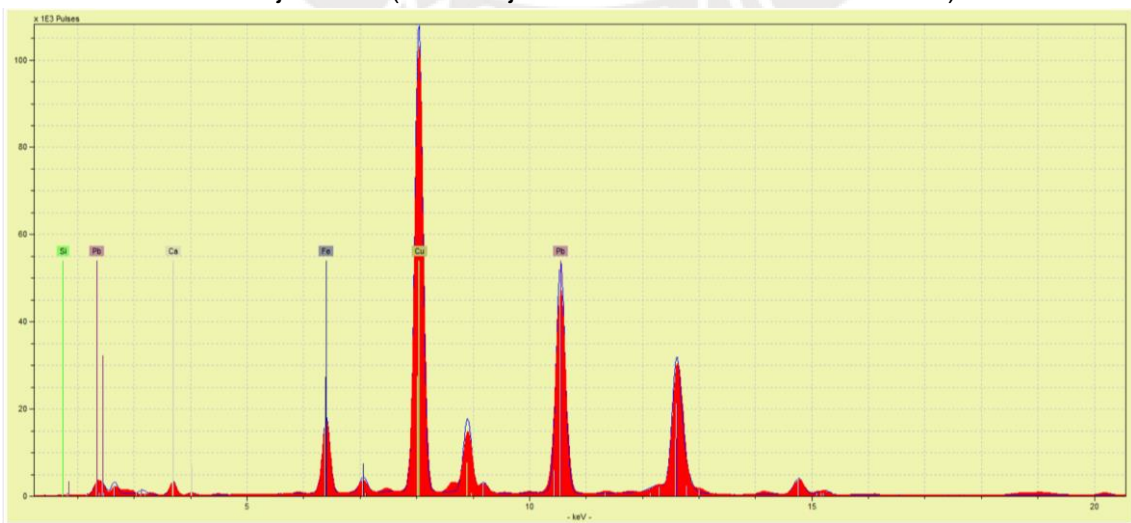
- Punto 35: Árboles (Zona derecha)



- Punto 35: Árboles (Zona derecha)

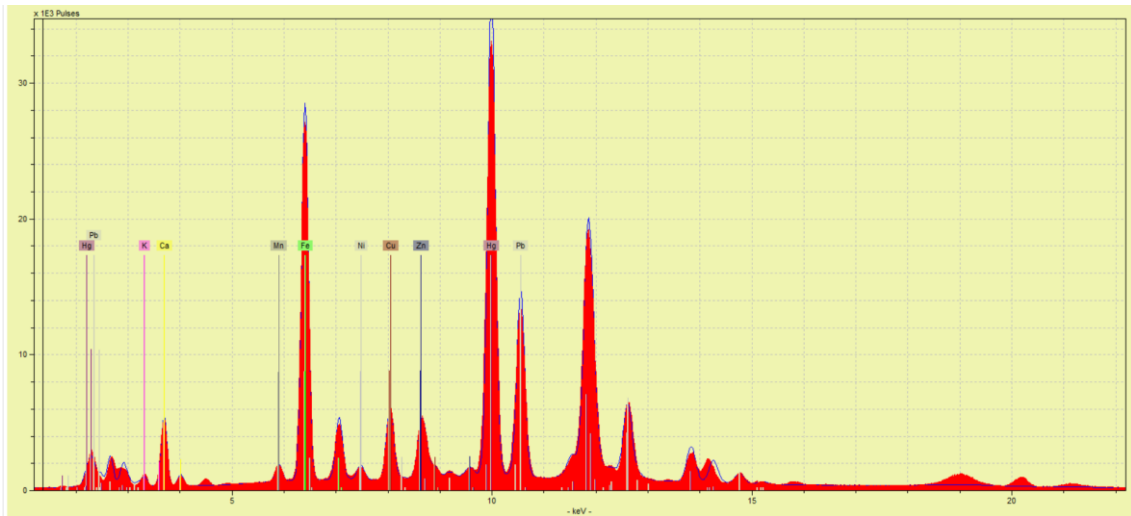


- Punto 42: Traje verde (Personaje de la zona derecha con escudo)

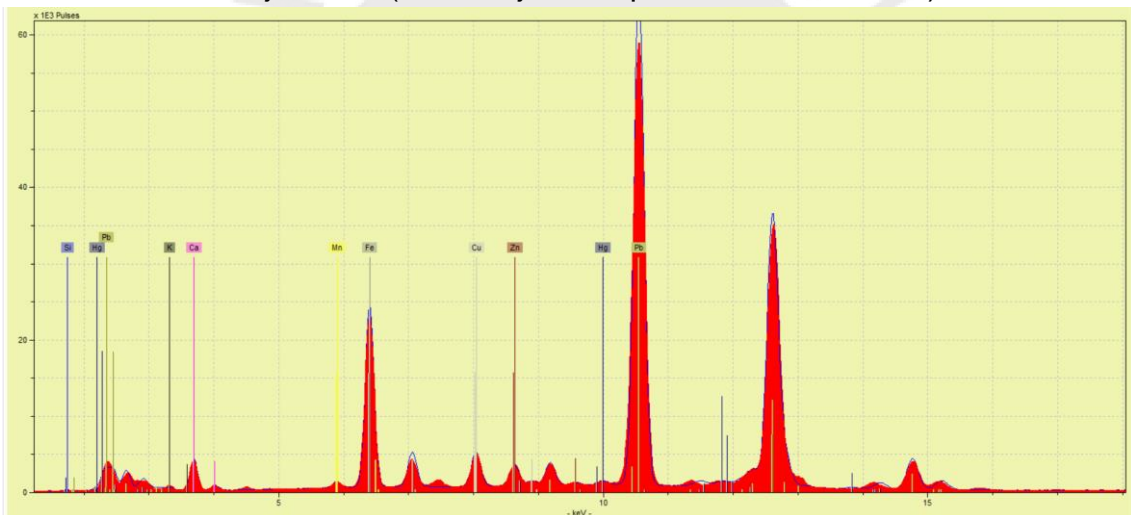


## 9.1.2 San Ignacio recibe al Duque de Gandía

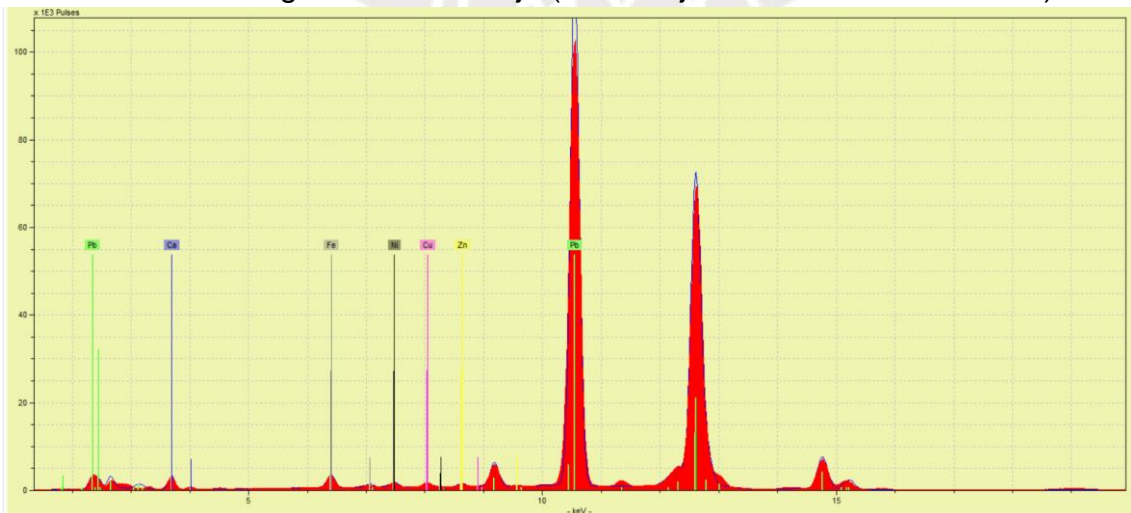
- Punto 1: Traje rojo (Personaje de la derecha)



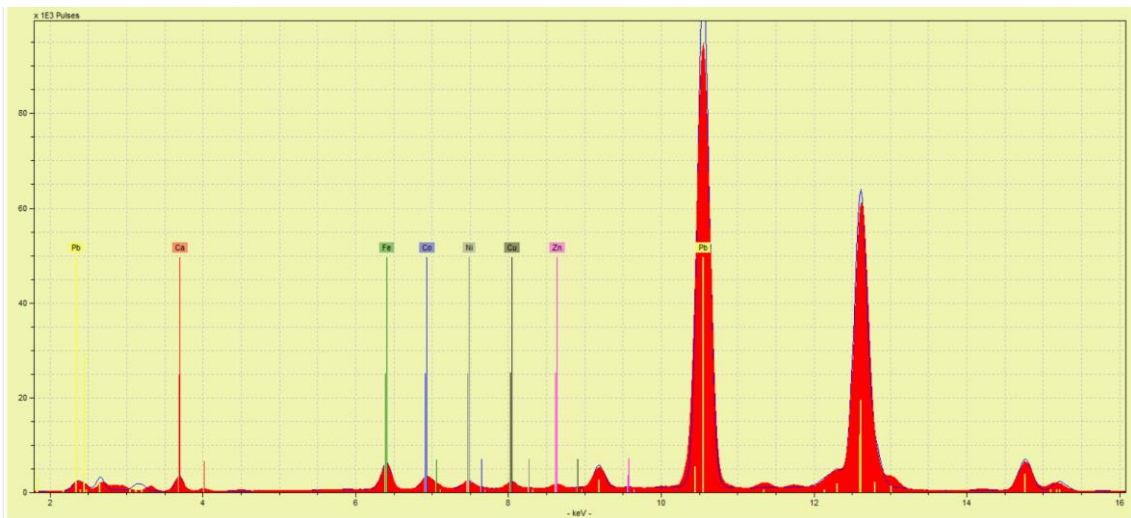
- Punto 2: Traje verde (Personaje de espaldas de la derecha)



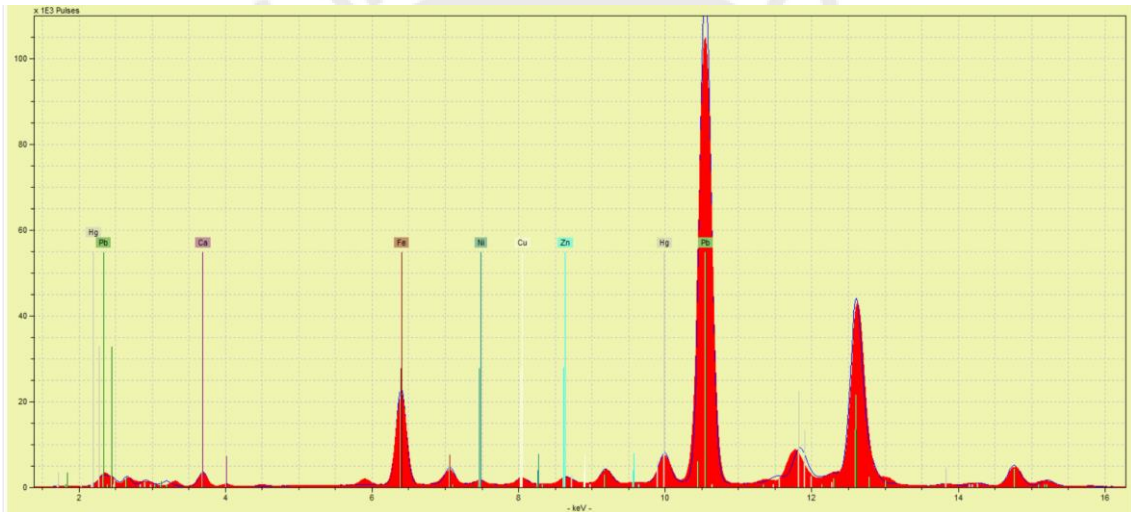
- Punto 4: Manga blanca del traje (Personaje inclinado de la derecha)



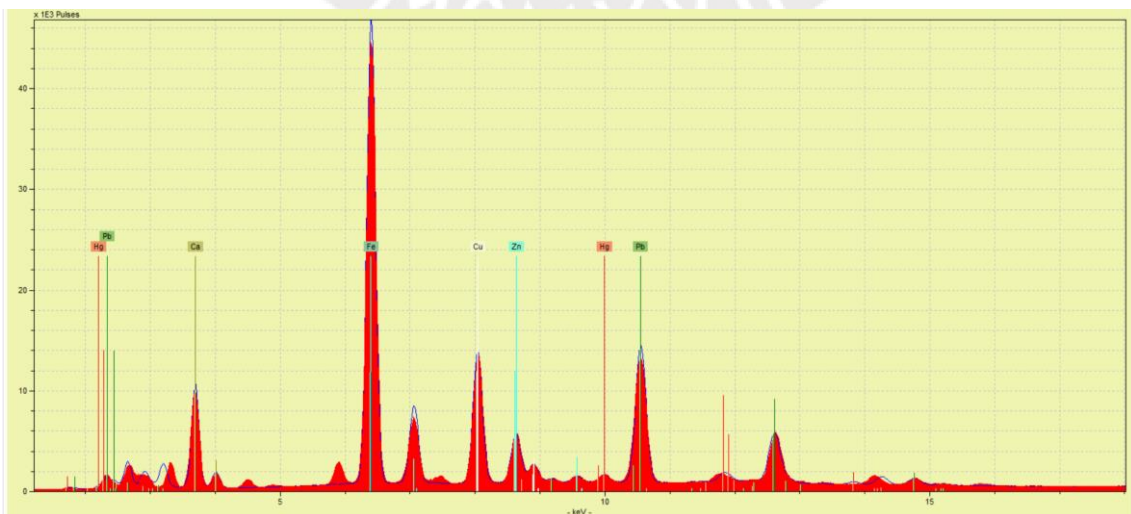
- Punto 6: Cielo zona celeste (Zona derecha)



- Punto 10: Zona amarilla (Espalda personaje central)



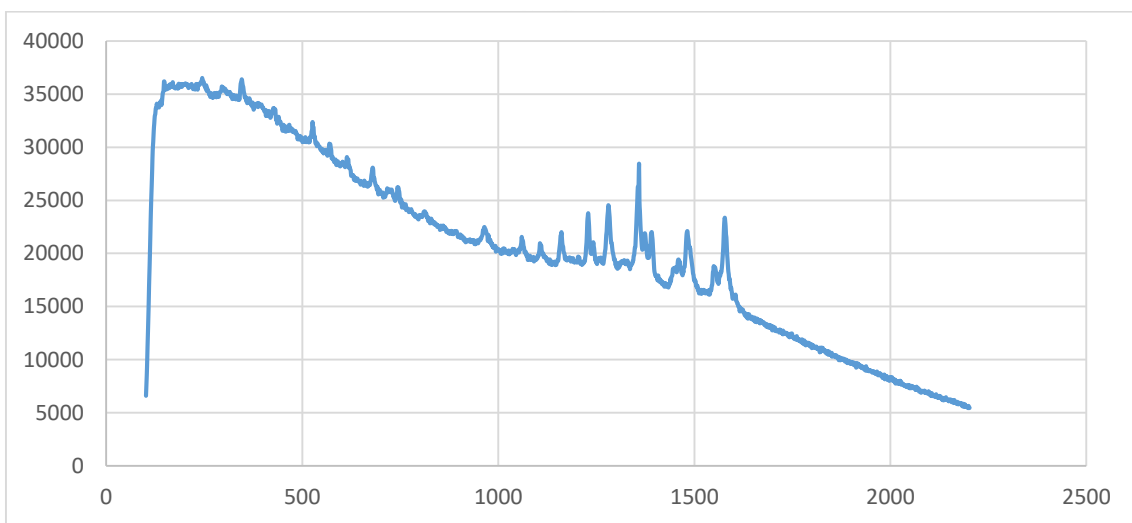
- Punto 11: Hombro (Traje del segundo personaje central)



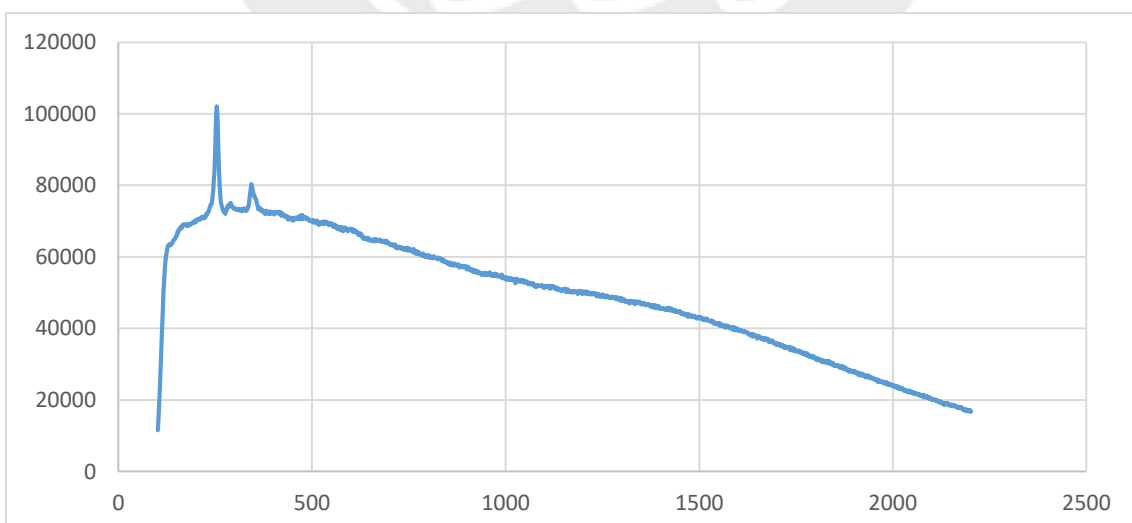
## 9.2 Espectros Raman de pigmentos estándar

Los siguientes espectros Raman pertenecen a los estándares del verificador de pigmentos (Cultural Heritage Open Source) y se obtuvieron con el mismo equipo con el que se trabajaron las micromuestras de los lienzos en estudio (Espectroscopio marca Renishaw, modelo inVia, PUCP). Se utilizó el láser de 785 nm para todos los pigmentos, excepto los azules y verdes, que se trabajaron a 633 nm.

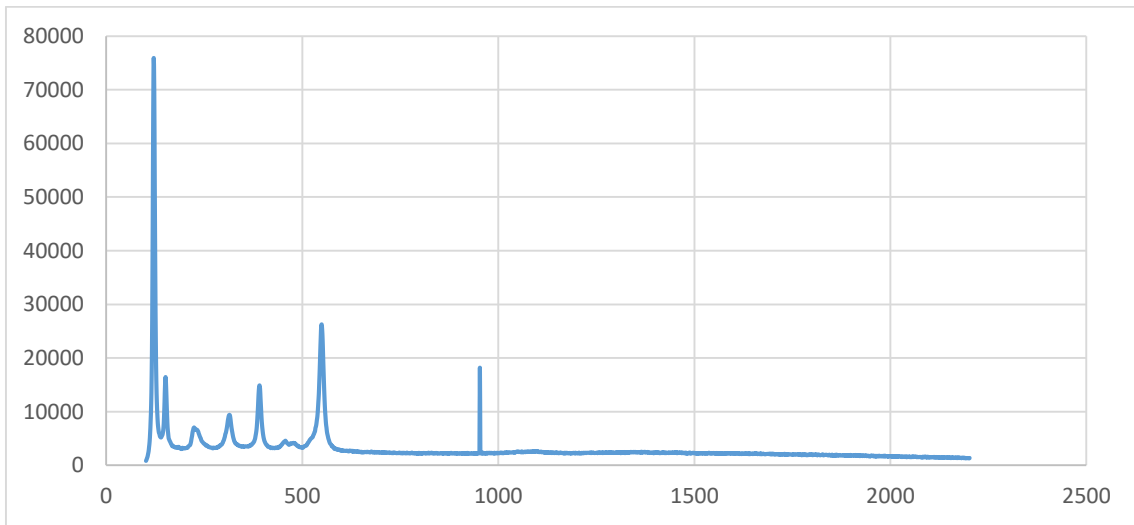
- **Alizarina**



- **Bermellón**



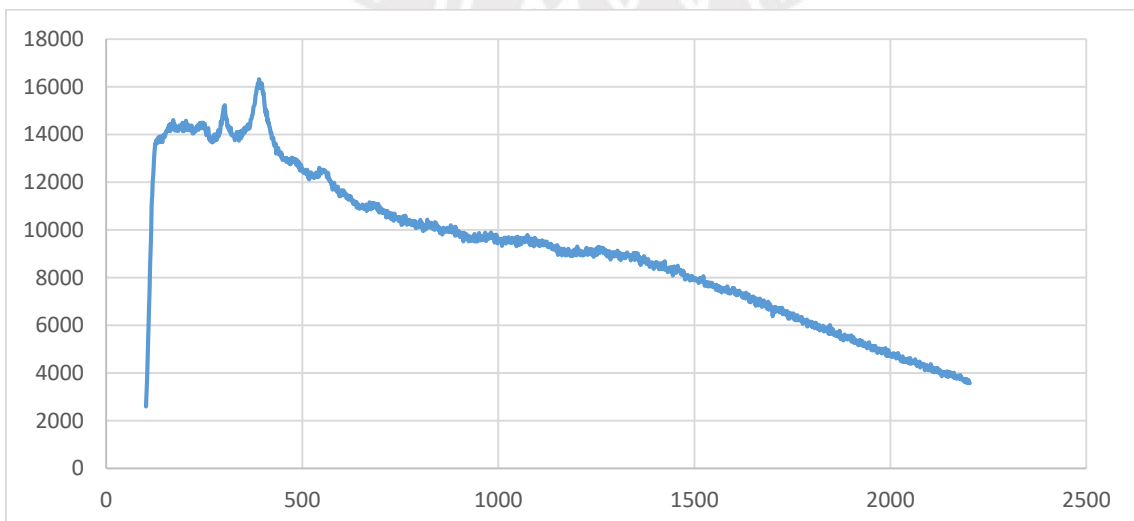
- **Rojo de plomo**



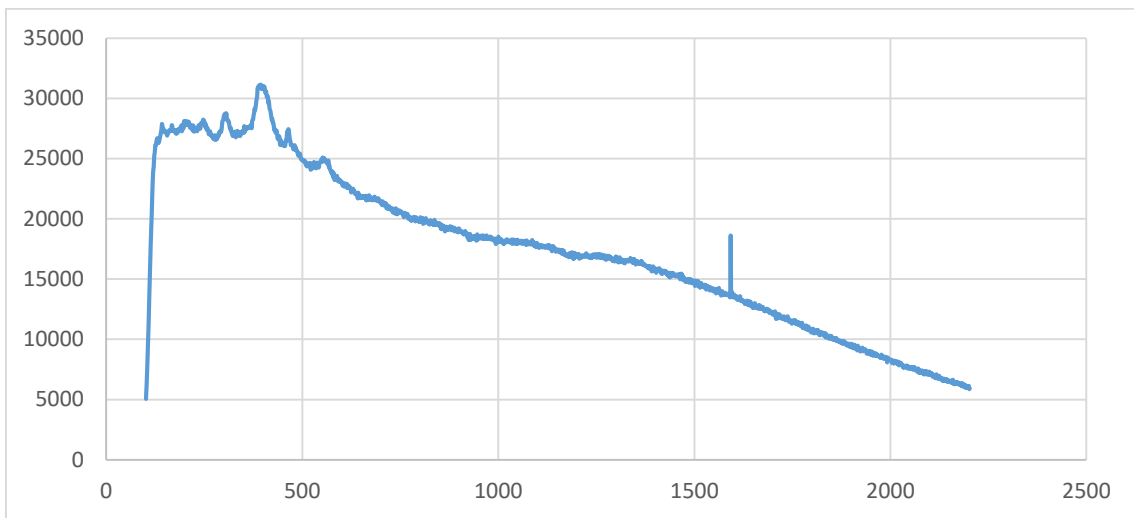
- **Siena tostada**



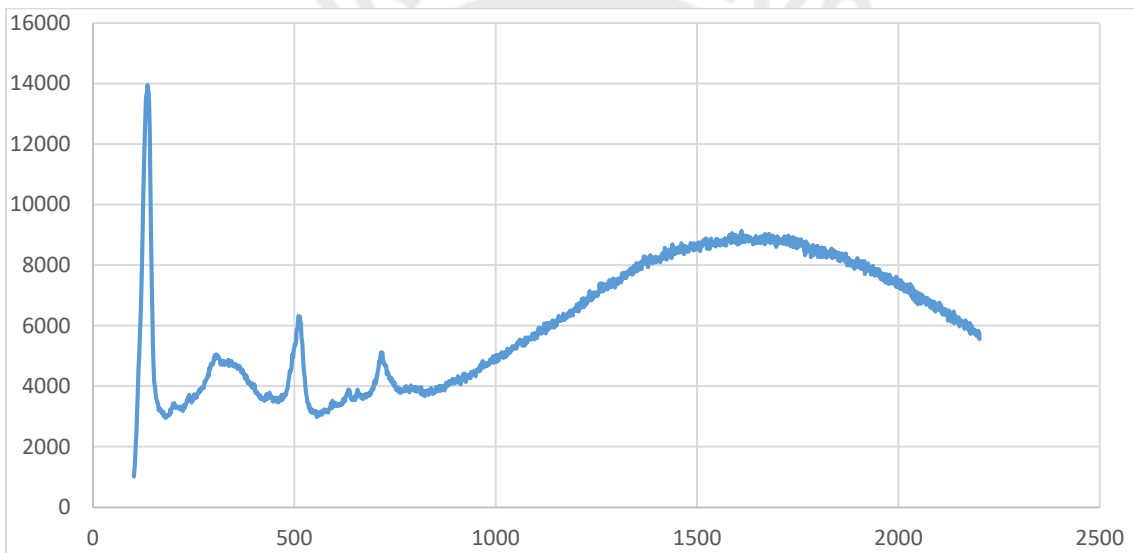
- **Siena natural**



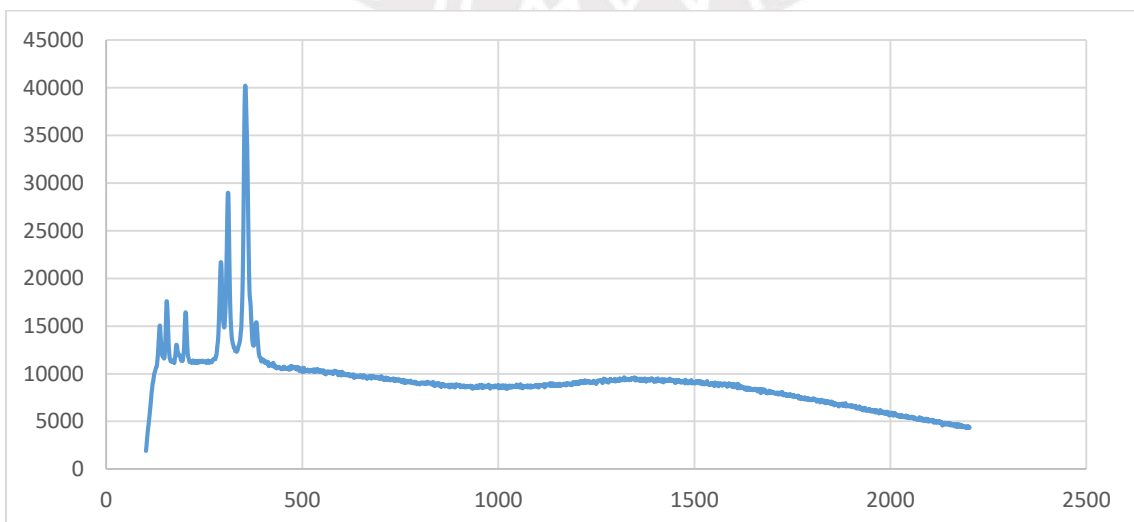
- **Amarillo ocre**



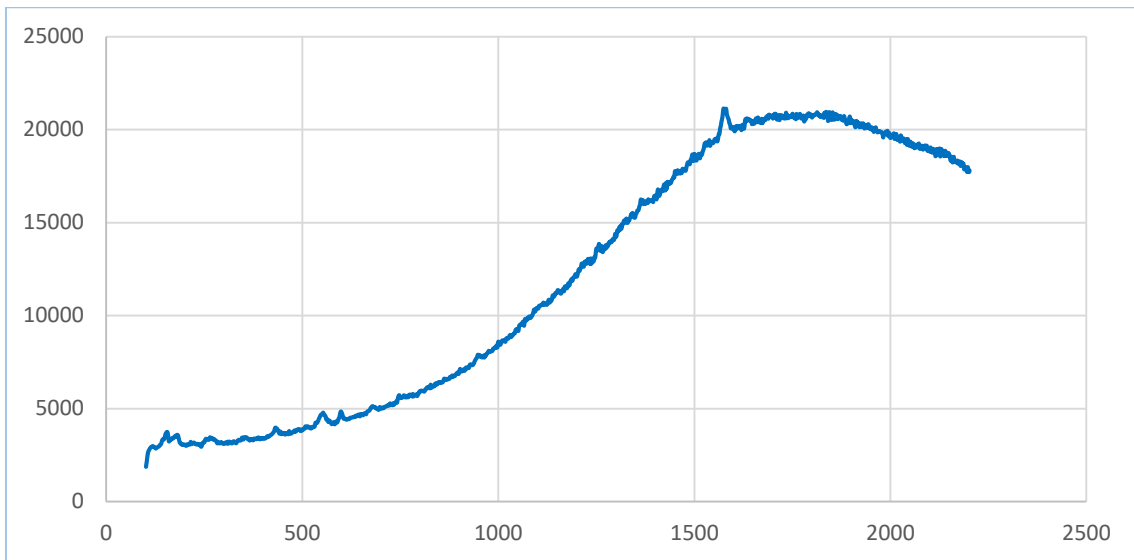
- **Amarillo de Nápoles**



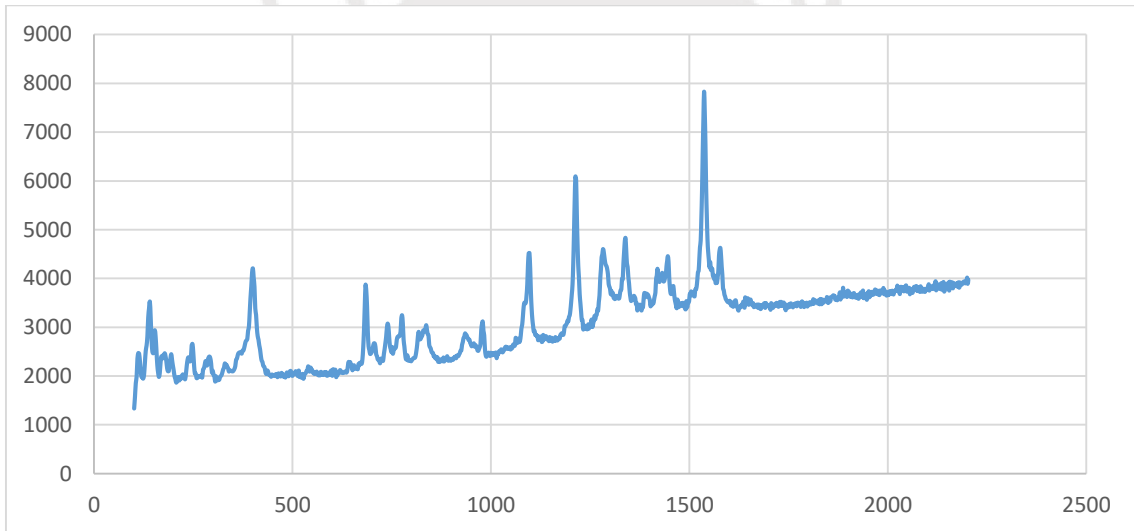
- **Oropimente**



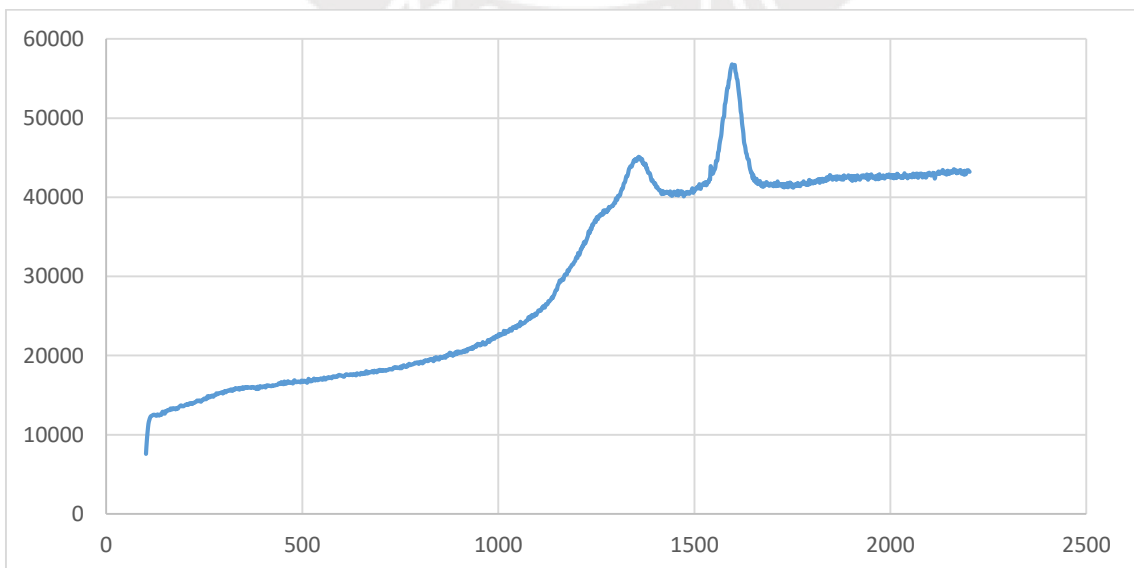
- **Malaquita**



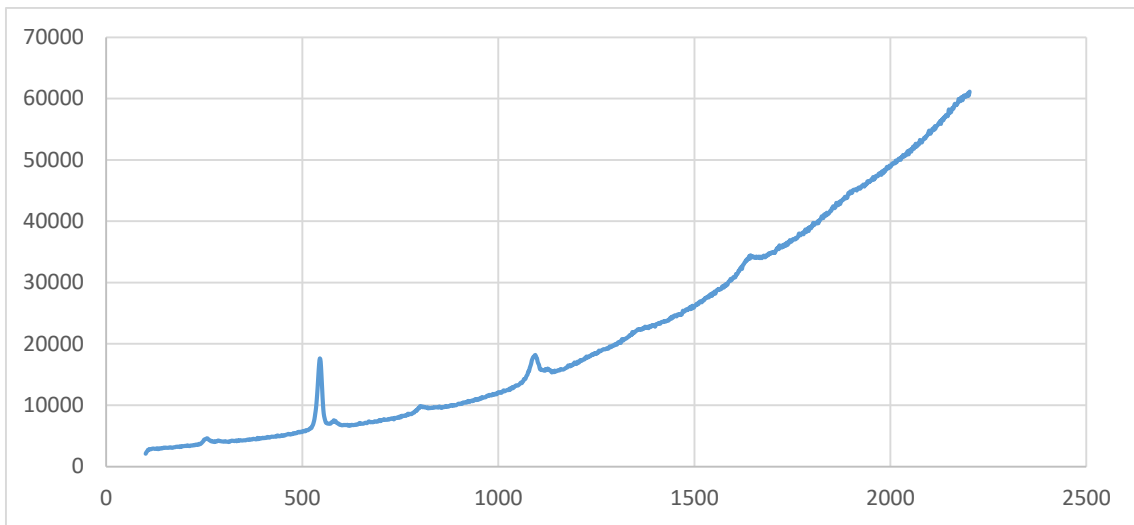
- **Azurita**



- **Esmalte**

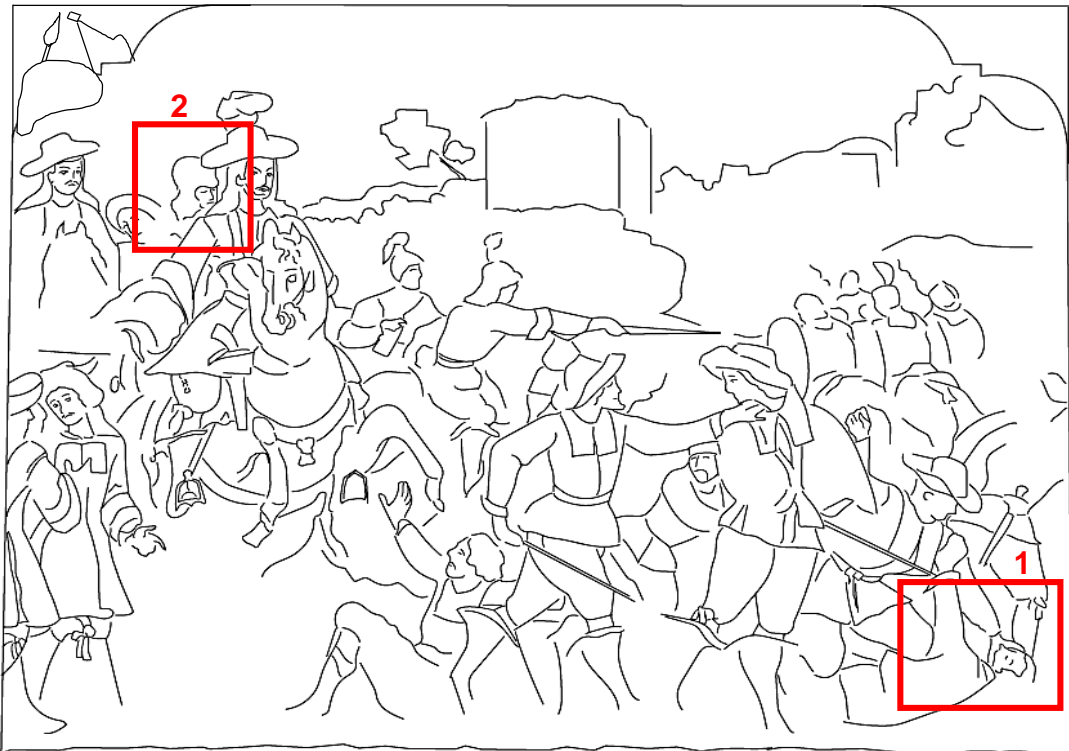


- Ultramarino



### 9.3 Imágenes IR de los lienzos analizados

#### 9.3.1 Asedio en Pamplona



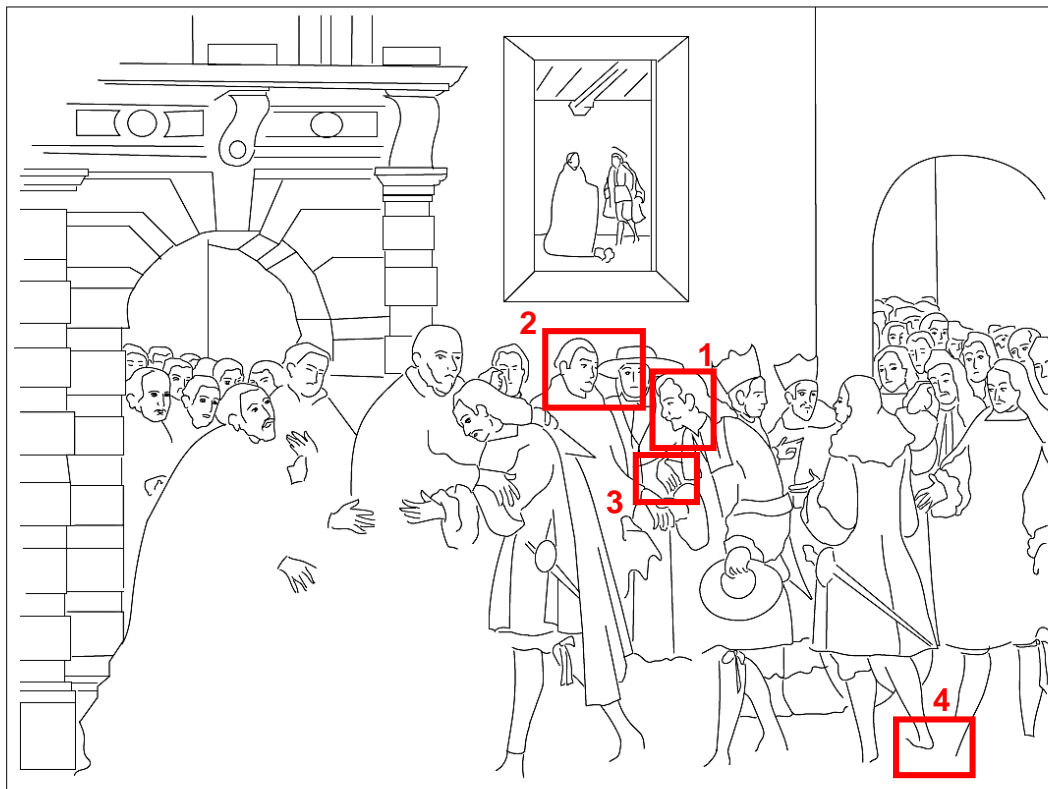
- Área 1



- Área 2



### 9.3.2 San Ignacio recibe al duque de Gandía



- Área 1



- Área 2



- Área 3



- Área 4

