



El huevo ha sido y continúa siendo el aglutinante proteico más utilizado en obras pictóricas. Foto: Manuel García Jiménez

Materiales orgánicos naturales presentes en pinturas y policromías. Naturaleza, usos y composición química

Isabel Garófano Moreno,
ingeniera química

Resumen

Desde la Antigüedad, el arte figurativo empleó un conjunto de materiales que debían ser modificados y transformados para dar vida a la obra. Dentro de este conjunto se encontraba una serie de materiales orgánicos que por sus propiedades filmógenas se usaron principalmente como aglutinantes, barnices y adhesivos. Estas sustancias filmógenas naturales son muy numerosas y diversas, y constituyen por sí mismas mezclas de compuestos más o menos heterogéneas. Ser capaz de identificar estas sustancias naturales y sus productos de degradación es fundamental, no solamente para las tareas de conservación y restauración, sino también para una más correcta y profunda comprensión de la obra.

El objetivo de este trabajo¹ es acercarnos a este grupo de materiales orgánicos, tanto desde un punto de vista químico (naturaleza, composición y procesos de degradación relacionados con su envejecimiento) como desde un punto de vista artístico (función de estos materiales en las técnicas artísticas).

Palabras clave

Análisis químico / Adhesivos / Barnices / Compuestos orgánicos / Pintura / Química orgánica / Restauración

INTRODUCCIÓN

Desde los tiempos más antiguos, los artistas emplearon materiales orgánicos naturales como parte fundamental para la creación de sus obras. El uso de este tipo de materiales se debía principalmente a sus propiedades filmógenas (sustancias que se aplican en estado líquido y al secar son capaces de formar capas o películas), por lo que encontraron especial aplicación como aglutinantes, barnices y adhesivos en capas pictóricas.

Estos compuestos orgánicos naturales son extractos o fracciones procedentes de los reinos vegetal y animal, formados por mezclas de compuestos con largas cadenas carbonadas. Contienen átomos de carbono, hidrógeno y a veces oxígeno y nitrógeno. Según su solubilidad se clasifican en lipófilos: proteínas y glúcidos o azúcares solubles o hinchables en disolventes orgánicos no polares; e hidrófilos: lípidos y resinas naturales solubles o hinchables en agua.

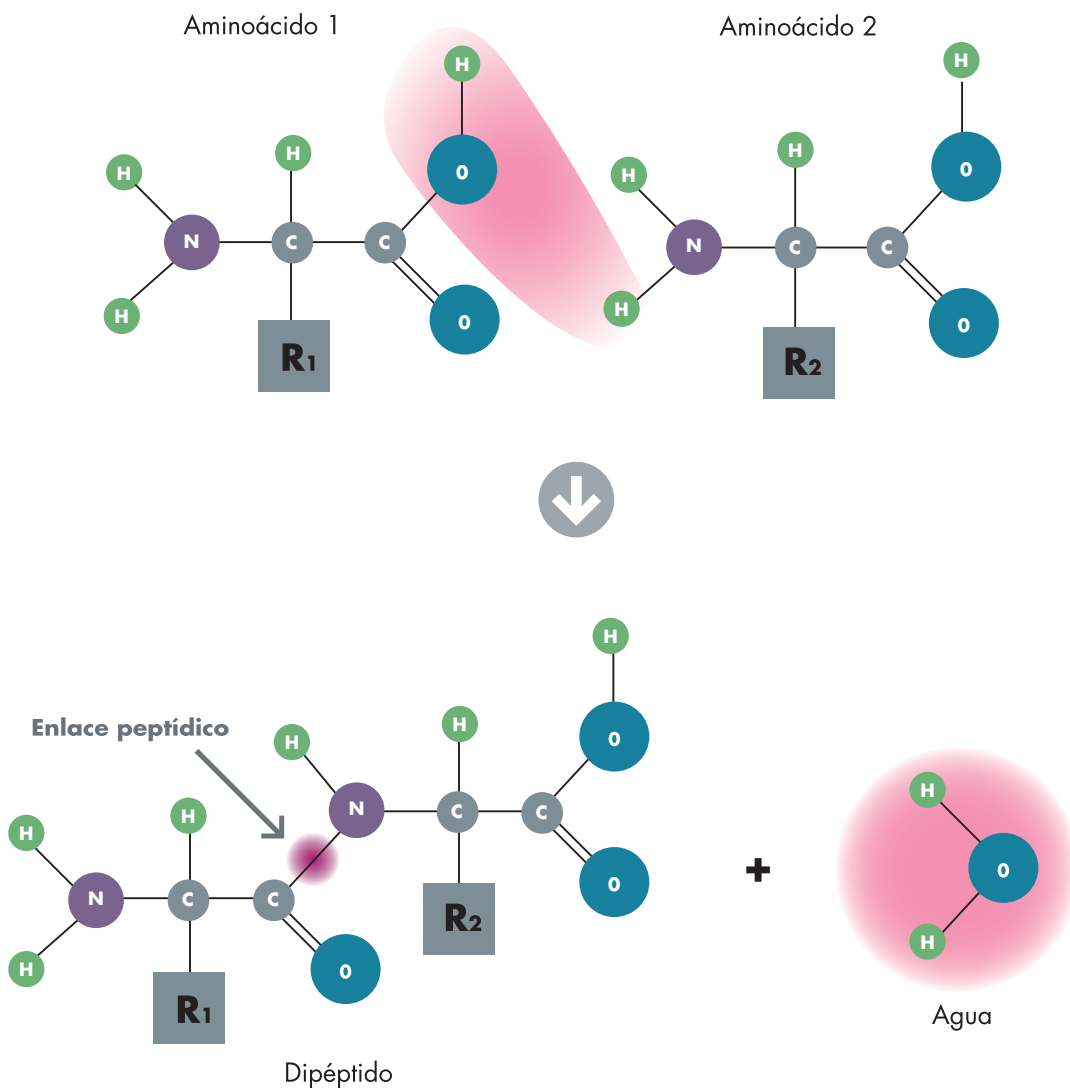
PROTEÍNAS

Las proteínas son los componentes más importantes en los seres vivos por ocuparse de su estructura (el colágeno) y su funcionalidad (las enzimas). En las obras de arte sirven de excelentes adhesivos, hasta tal punto que el término "cola" se ha generalizado y es sinónimo de pegamento. También las gelatinas, la caseína y las proteínas del huevo se han usado como aglutinantes al temple y en las técnicas mixtas (por ejemplo, la yema de huevo).

Químicamente, las proteínas son polipéptidos de elevado peso molecular, denominándose polipéptido a los productos de condensación de los aminoácidos caracterizados por el enlace peptídico.

Los aminoácidos están formados por cadenas carbonadas con una función ácido (-COOH) y una función amina (-NH₂) unidas a un mismo carbono. En las proteínas naturales se pueden encontrar

ENLACE PEPTÍDICO



Componentes	Composición % yema fresca	Composición % yema seca
Agua	51	-
Proteínas	15	31
Grasas y aceites	22	45
Lecitina	9	18
Salas	1	2
Otras sustancias	2	4

Tabla 2. Composición media de la yema de huevo

Componentes	Composición % clara fresca	Composición % clara seca
Agua	85	-
Proteínas	12	80
Grasas	0.2	1
Lecitina	Trazas	-
Salas y otras sustancias	2.8	19

Tabla 3. Composición media de la clara de huevo

La yema de huevo es un óptimo aglutinante; el elevado porcentaje de grasas que participan en su composición permite la formación de una capa con excelentes características mecánicas de cohesión, adhesión y elasticidad, que suelen mejorar con el tiempo

todo (yema y clara), ya sea usando sus componentes por separado (sólo yema o sólo clara).

La yema de huevo es una emulsión compuesta por una disolución acuosa coloidal de algunas proteínas fosforadas más un conjunto de grasas y aceites animales, estabilizadas por unos emulsionantes (lecitina).

La clara de huevo es, esencialmente, una solución acuosa coloidal de proteínas (principalmente albúmina) que contiene pequeñas cantidades de grasas y sales minerales.

Si comparamos las composiciones podemos observar que la clara de huevo deshidratada contiene principalmente proteínas, mientras que en la yema se encuentra también una relevante cantidad de grasa y aceites no secantes. Los principales aminoácidos contenidos en el huevo son la leucina, la valina, el ácido glutámico y el ácido aspártico.

La yema de huevo es un óptimo aglutinante; el elevado porcentaje de grasas que participan en su composición permite la formación de una capa con excelentes características mecánicas de cohesión, adhesión y elasticidad, que suelen mejorar con el tiempo. De la misma manera, su insolubilidad aumenta con el envejecimiento y además, la yema de huevo posee muy buenas propiedades ópticas, ya que conserva perfectamente los colores y no tiene tendencia a amarillear.

La clara no es muy adecuada para ser utilizada por sí sola como aglutinante porque forma una película muy frágil y parcialmente sensible a la acción del agua, a causa de la ausencia en su composición de aceites y grasas. No obstante, parece ser que la clara se utilizó ocasionalmente en la pintura sobre tabla, siendo mucho más extendido su empleo en la miniatura de los manuscritos, para lo cual había que hacerla más flexible y elástica, lo que se conseguía añadiéndole miel, melaza, azúcares y glicerina. La clara de huevo aparece, además, entre los aglutinantes antiguamente utilizados para la preparación de algunas tintas y se encuentra, esporádicamente, en algunas preparaciones para el dorado.

Caseína

La caseína es una mezcla de proteínas (α , β y γ caseínas) que tienen como particularidad la presencia de fósforo en su molécula (0.8%). Está contenida en la leche de los mamíferos en forma de dispersión coloidal y es posible extraerla por calentamiento de la leche y posterior adición de un ácido.

La caseína que se elabora con este procedimiento no es soluble en agua, y para que pueda ser empleada debe transformarse en otra sustancia soluble llamada caseinato. Esta transformación se logra haciendo reaccionar la caseína con una base, de modo que según la base utilizada obtendremos un caseinato u otro. Los más utilizados son el caseinato de amonio (reacción con amoniaco o carbonato de amonio) y el caseinato de calcio (reacción con cal apagada).

El primero se ha utilizado como aglutinante (aunque con menos frecuencia que el huevo) para retoques en la pintura mural al temple, pero también en la pintura sobre tabla y en las técnicas al agua. El segundo tiene fuertes propiedades adhesivas y se ha empleado sólo ocasionalmente como aglutinante en emulsiones para las técnicas al óleo.

GLÚCIDOS O AZÚCARES

Los carbohidratos o glúcidos están formados por carbono (C), hidrógeno (H) y oxígeno (O) con la fórmula general (CH_2O). Los carbohidratos básicos o azúcares simples se denominan monosacáridos y según el número de átomos de carbono que presente su molécula pueden ser: triosas, tetrasas, pentosas, hexosas y heptosas. Estos azúcares simples pueden combinarse para formar carbohidratos más complejos. Los carbohidratos con dos azúcares

simples se llaman disacáridos, por ejemplo la lactosa (glucosa + galactosa) y la maltosa (glucosa + glucosa). Carbohidratos que contienen de dos a diez azúcares simples se llaman oligosacáridos, y los que tienen un número mayor se llaman polisacáridos, a este grupo pertenecen las gomas vegetales y el almidón.

Estas sustancias, gracias a la presencia en su molécula de numerosísimos grupos hidroxilos, pueden formar fácilmente enlaces intermoleculares de hidrógeno con el agua, resultando por esto sustancias muy hidrófilas, es decir, solubles o, en todo caso, muy influenciadas por el agua. Esta propiedad, como en el caso de las proteínas, justifica el empleo de los polisacáridos como aglutinantes en las técnicas al temple.

Gomas vegetales

Las gomas vegetales son materiales segregados por determinadas plantas o extraídos de ellas, que tienen en común la naturaleza de las moléculas que las constituyen: secuencia de monómeros o azúcares sencillos y, en algunos casos, ácido urónico.

Estas sustancias se distinguen de otras secreciones vegetales por ser solubles exclusivamente en agua, siendo insolubles en los disolventes orgánicos, alcoholes incluidos. Esta característica distingue las gomas vegetales de las resinas naturales (también extraídas de determinados tipos de plantas) ya que estas últimas poseen la propiedad opuesta (solubles únicamente en disolventes orgánicos).

Las gomas vegetales más utilizadas en la pintura artística son: la goma arábiga, goma vegetal más utilizada históricamente en las diferentes técnicas artísticas, segregada por distintos tipos de acacias; la goma de tragacanto y la goma de cerezo (nombre genérico de las secreciones de distintos árboles frutales).

Desde la antigüedad, las gomas se han empleado como adhesivos y como aglutinantes en las técnicas que utilizaban soportes de papel como, por ejemplo, las miniaturas de los manuscritos. También se han utilizado como mordientes para el dorado y como

aglutinantes para los colores al agua, en las tintas, en los colores al pastel, etc.

El envejecimiento de estos materiales se produce por el ataque de microorganismos y hongos a los que sirven de nutrientes y son sensibles al agua y a la contaminación ácida, que puede llegar a producir la hidrólisis de estos materiales y la consiguiente despolimerización de sus moléculas. No obstante, y a pesar de todos estos factores que afectan a las gomas vegetales, el porcentaje de monosacáridos que las constituyen permanece razonablemente constante y, además, depende de la especie de planta de la que han sido extraídas. De este modo, como la composición de monosacáridos difiere de planta a planta, este parámetro puede ser utilizado como marcador para la identificación de la goma empleada.

Almidones

Los almidones son polisacáridos de la glucosa, de alto peso molecular y estructura compleja. Se encuentran en las semillas de los cereales, los tubérculos y en otras partes de las plantas, constituyendo su principal reserva energética.

El almidón está constituido por la mezcla de dos polímeros; la amilasa, que es un polisacárido lineal, y la amilopectina, que tiene una estructura parcialmente ramificada (ver tabla 5).

La complejidad de la estructura del almidón lo vuelve insoluble en agua fría, aunque en agua hirviendo llega casi a disolverse, dando lugar a una masa gelatinosa de gran viscosidad. Debido a esta alta viscosidad, el almidón puede utilizarse como aglutinante, empleándose más bien como adhesivo aunque también ha sido utilizado como aditivo para otros aglutinantes más comunes.

LÍPIDOS

La mayor parte de los lípidos o materiales grasos contiene en su composición ácidos grasos presentes, en la mayor parte de los ca-

$ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{OH}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{OH}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{OH}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{OH}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{OH}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{OH}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{OH}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{OH}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} $
ARABINOSA	RIBOSAX	XILOSA	GALACTOSA	GLUCOSA
PENTOSAS			HEXOSAS	

Tabla 4. Algunos ejemplos de monosacáridos

Monosacáridos	Goma arábica	Goma cerezo	Goma tragacanto
Xilosa	-	6	15
Arabinosa	37	35	35
Rhamnosa	11	3	3
Fucosa	-	-	7
Ácido Galacturónico	-	-	14
Ácido Gulturónico	7	13	4
Glucosa	-	-	11
Mannosa	-	5	-
Galactosa	45	37	10

Tabla 5. Composición de las principales gomas usadas en las pinturas artísticas (%)

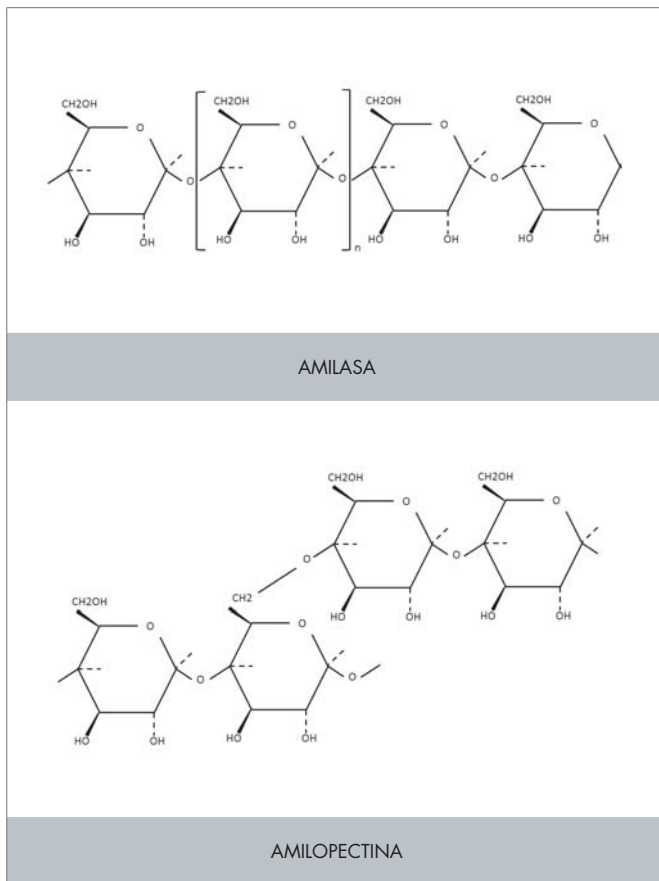


Tabla 6. Polisacáridos constituyentes de los almidones

Ácido graso	Número carbonos	Número dobles enlaces
Palmitico	16	0
Esteárico	18	0
Oleico	18	1
Linoleico	18	2
Linolénico	18	3

Tabla 7. Ácidos grasos que principalmente entran en la composición de los aceites secantes

En forma de éster, es decir, combinados con un alcohol. Según la naturaleza de este alcohol, los lípidos se pueden dividir en tres categorías: glicéridos (alcohol-glicerina), céridos (alcohol-alcohol lineal de alto peso molecular) y estéridos (alcohol-esterol).

Glicéridos

En este grupo se incluye la mayor parte de las grasas animales y vegetales y los aceites secantes. De estos materiales, los que tienen un mayor interés dentro de las pinturas artísticas son los aceites secantes.

Los aceites secantes son los materiales utilizados tradicionalmente en las técnicas al óleo y óleo-resinosas. Se han usado desde el siglo XIII mezclados con proteínas formando emulsiones, en las técnicas mixtas o témperas, o bien solos, particularmente desde el siglo XVII, como aglutinante de las pinturas al óleo.

Desde un punto de vista químico, los aceites secantes están compuestos por triglicéridos de ácidos grasos. Un triglicérido es el producto de la reacción de esterificación entre un alcohol, la glicerina y 3 ácidos grasos (ácidos monocarboxílicos de cadena hidrocarbonada larga, más de 12 átomos de carbono).

La capacidad de un aceite para secarse está ligada a su contenido en ácidos grasos insaturados, ya que es la presencia de sus dobles enlaces carbono = carbono lo que permite que den lugar las reacciones de polimerización y de oxidación responsables del endurecimiento de la película. Durante el proceso de secado se forman puentes peróxido, dando lugar a la formación de enlaces transversales entrecruzados que constituyen redes tridimensionales. El polímero formado se llama linolina.

Los aceites también contienen ácidos grasos saturados muy estables cuyo contenido no se ve afectado por los procesos de envejecimiento. Los diferentes tipos de aceites pueden ser identificados en base a su relación palmítico/esteárico ya que este parámetro, además de ser un valor que permanece constante, es característico de cada tipo de aceite. No obstante, hay que tener presente que este parámetro no es significativo en caso de mezclas de aglutinantes como puede ser la presencia de una témpera grasa (aceite secante + yema de huevo) o de cera de abeja, ya que estos materiales también presentan en su composición estos mismos ácidos saturados, influyendo en el valor medido de esa relación, lo que puede llevar a una identificación errónea del aglutinante si esto no se tiene en cuenta.

Los aceites secantes se extraen de diversas semillas vegetales, y los más utilizados según los tratados antiguos de pintura son el aceite de lino o de linaza, el de nuez y el de adormidera.

La capa pictórica formada por el aceite de linaza seco posee unas características de resistencia, flexibilidad, cohesión y elasticidad que dan razón del uso histórico tan extendido que ha tenido este acei-

Tipo de aceite	Linaza	Nuez	Adormidera
Origen vegetal	<i>Linum usitatissimum</i> Familia <i>Linaceae</i> Orden <i>Geraniales</i>	<i>Juglans regia</i> Familia <i>Juglandiaceae</i> Orden <i>Juglandiales</i>	<i>Papaver somniferum</i> Familia <i>Papaveraceae</i> Orden <i>Papaverales</i>
Palmítico/Estearico	1.4 – 1.9	2.5 – 3.5	4.0 – 5.0
Ácido linoleico	15%	61%	76%
Ácido linolénico	52%	12%	
Total de poliinsaturados	67%	73%	76%

Tabla 8. Origen y composición de los aceites

Naturaleza	Tipo de cera y origen	Composición
Animal	Abeja: <i>Apis mellifera</i>	Ésteres saturados de ácidos grasos (C16 – C36) y alcoholes (C24 – 34) Ácidos libres (C22 – C36) Hidrocarburos lineales (23 – 35 y C27 máximo)
	China: <i>Coccus ceriferus</i>	Éster ceril cerotato y esacosanol
	Espermaceti <i>Physeter macrocephalus</i>	Principalmente éster cetil palmitato
	Lanolina: Lana de oveja	Ésteres de alcoholes como el colesterol y el lanosterol
Vegetal	Candelilla: <i>Euphorbia sp. pl.</i>	Hidrocarburos de cadena larga (C23 - C33), ésteres, alcoholes, ácidos grasos libres y ésteres triterpénicos. Máximo en el hidrocarburo hentriacontano, C ₃₁ H ₆₄ , y el alcohol miricílico [CH ₃ (CH ₂) ₂₈ CH ₂ OH]
	Carnauba: <i>Copernicia ceriferus</i>	Ésteres de ácidos y alcoholes de cadena larga, ácidos libres, alcoholes, hidrocarburos y componentes resinosos
Mineral	Parafinas y ceras microcristalinas: Petróleo	Alcanos, isoalcanos y cicloalcanos
	Montaña: Lignita	Ésteres de ácidos (C22 – C32), ácidos libres, alcoholes, cetonas y de ácidos terpénicos
	Ozoquerita y ceresina (purificada): Depósitos bituminosos	Hidrocarburos lineales y cíclicos de alto peso molecular

Tabla 9. Origen y composición de las ceras

te en las técnicas pictóricas. No obstante, algunas propiedades del aceite de linaza (especialmente desde el punto de vista óptico) no son completamente satisfactorias, ya que tiende a amarillear, tendencia que disminuye en otros aceites como el de nuez y el de adormidera, si bien estos forman una película de calidad mucho menor.

El aceite de linaza, como todas las sustancias orgánicas, puede verse afectado por procesos de degradación que alteran sus propiedades originarias. La solidez de la capa formada por el aceite disminuye lentamente con el envejecimiento, a causa de una serie de reacciones que la vuelven cada vez más dura y frágil. Procesos de oxidación y de hidrólisis provocan una ruptura parcial de las mallas del reticulado del polímero dando así lugar a la formación de importantes cantidades de ácidos dicarboxílico como el subérico, sebácico o azelaico, siendo este último el más abundante.

Céridos

Los céridos o ceras son compuestos muy inertes que forman sólidos blandos a temperatura ambiente. Desde un punto de vista químico, estos compuestos naturales están formados por una mezcla de numerosas sustancias, entre las que prevalecen los ésteres de ácidos grasos saturados y alcoholes de cadena larga, alcoholes saturados libres y algunos hidrocarburos de cadena larga. La composición de las ceras puede variar mucho y depende del origen natural que tenga cada una de ellas.

Tratándose de mezclas de sustancias casi completamente saturadas, las ceras naturales no padecen oxidación ni polimerización como ocurre con los aceites, sino que muestran una notable inercia con respecto a cualquier tipo de alteración química, lo que explica el des-

cubrimiento de restos de cera de abeja provenientes de periodos muy antiguos que, tras ser analizados, han presentado una composición prácticamente inalterada. Así mismo, esta propiedad permite identificar este tipo de materiales de una forma relativamente simple en comparación con otros materiales orgánicos más susceptibles de sufrir cambios como los aceites, y particularmente, las resinas naturales.

Las ceras, al no contener sustancias polimerizables, no presentan buenas propiedades filmógenas, lo que limita en gran medida su utilización como aglutinante. La técnica encaústica, conocida desde la era egipcia y perfeccionada en la pintura pompeyana, representa una excepción.

En la práctica operativa, las ceras se emplean como consolidantes y adhesivos, solas o mezcladas con resinas terpénicas, espesantes del óleo, protector de metales y también, en pequeña proporción, en la preparación de barnices mate ya que tienden a formar partículas redondeadas en superficie que favorecen la dispersión de la luz.

Ceras animales

La cera de abeja es producida por el insecto *Apis mellifera*, y constituye el tipo de cera más utilizado en el campo artístico en todos los periodos históricos. Contiene ésteres saturados de ácidos grasos y alcoholes con número par de átomos de carbono, ácidos de 16 a 36 carbonos y alcoholes de 24 a 36. Lleva también ácidos libres con número par de carbonos comprendido entre 22 y 36 e hidrocarburos lineales de cadena impar (entre 23 y 35), presentando un máximo para el hidrocarburo heptacontano ($C_{27}H_{56}$).

La cera china es una cera de color blanco amarillento, dura, brillante, cristalina e insoluble en agua que se obtiene de la secreción del insecto *Coccus ceriferus* muy común en China e India. Está compuesta básicamente por el éster ceril cerotato y esacosanol. En los países orientales esta cera se ha empleado para las mismas aplicaciones a las que se ha destinado la cera de abeja en occidente.

La cera espermaceti o blanco de ballena se extrae de la cavidad craneal del cachalote *Physeter macrocephalus* y en su composición destaca particularmente el éster cetil palmitato.

La lanolina se extrae de la grasa contenida en la lana de las ovejas. Químicamente es similar a las ceras, ya que contiene sobre todo ésteres de alcoholes como el colesterol y el lanosterol. Es muy higroscópica, tolerando grandes cantidades de agua lo que resulta muy útil para las operaciones de restauración y conservación de pieles y cueros.

Ceras vegetales

La cera de candelilla es extraída de las raíces de la *Euphorbia cerifera* y de la *Euphorbia antisyphilitica* que crecen principalmente en México. Es una cera amarillenta, dura y frágil, y normalmente se usa para endurecer otras ceras como la de abeja. Sus constituyentes principales son hidrocarburos de cadena larga (sobre el 50%, entre C29 y C33), ésteres (28 – 29%), alcoholes, ácidos grasos

libres (7 – 9%) y ésteres triterpénicos (12 – 14%). El hidrocarburo hentriacontano, $C_{31}H_{64}$ y el alcohol miricílico [$CH_3(CH_2)_{28}CH_2OH$] son sus componentes más característicos y abundantes.

La cera de carnauba es un exudado de las hojas de un tipo de palmera brasileña (*Copernicia ceriferus*). En su composición presenta aproximadamente un 85% de ésteres de ácidos y alcoholes de cadena larga, un 3% de ácidos libres, un 3% de alcoholes e hidrocarburos y un 5% de componentes resinosos (carnaubadiol, $C_{31}H_{54}O_2$, de la familia de los tritérpenos). Estos últimos confieren a la cera de carnauba unas propiedades que la caracterizan como la más dura entre las ceras naturales, aunque sigue resultando demasiado frágil y, además, con frecuencia se presenta coloreada. Es poco soluble en los disolventes hidrocarbonados, razón por la que no se suele utilizar pura, sino más bien como aditivo de otras ceras para proporcionar un mayor grado de dureza y brillo y para elevar el punto de fusión.

Ceras minerales

La parafina es una cera de origen mineral extraída por destilación del petróleo. En el mercado se encuentra en diferentes formas y calidades y con distintos puntos de fusión (40 – 75 °C). La parafina no contiene ésteres en su composición sino que está compuesta casi exclusivamente por una mezcla de alcanos de entre 20 y 36 átomos de carbono (40 – 90%), isoalcanos y cicloalcanos.

La cera microcristalina se extrae del petróleo gracias a particulares procesos de refinación (extracción con disolvente). Su nombre viene de su estructura granular microcristalina, y presenta varias ventajas sobre la parafina, como una mayor consistencia en frío y un elevado poder adhesivo también a bajas temperaturas. Por estas propiedades y por su inercia química, estas ceras suelen preferirse incluso a la cera de abeja. Están formadas por una mezcla de hidrocarburos insaturados de cadena larga (C41 – C57), algunos de los cuales presentan cadena ramificada y cíclica.

La cera montaña es una cera mineral extraída de la lignita, y por su composición se puede decir que es una cera propiamente dicha, es decir, está compuesta en su mayor parte por ésteres: 53% de ésteres de ácidos desde C22 – C32, 17% de ácidos libres, 1 – 2% de alcoholes, 3 – 6% de cetonas y 20 – 23% de ácidos terpénicos.

La ceresina es el producto obtenido de la refinación de una cera fósil, la ozoquerita. Al igual que la parafina, no es una cera en sentido estricto porque en su composición sólo hay hidrocarburos lineales y cíclicos de alto peso molecular, aunque a diferencia de la parafina es más dura y consistente y presenta una estructura cristalina de más fineza.

RESINAS NATURALES

Las resinas naturales, al igual que las gomas polisacáridas, provienen de los exudados de determinadas especies de plantas. La

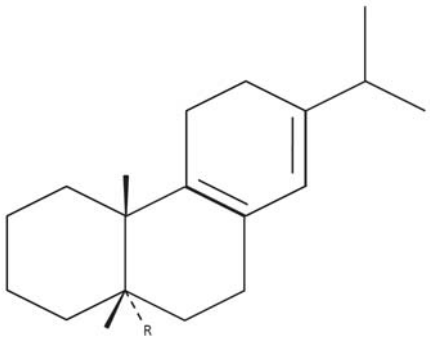
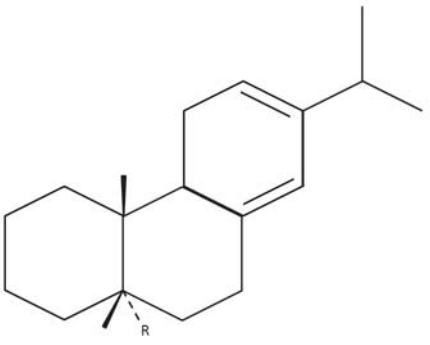
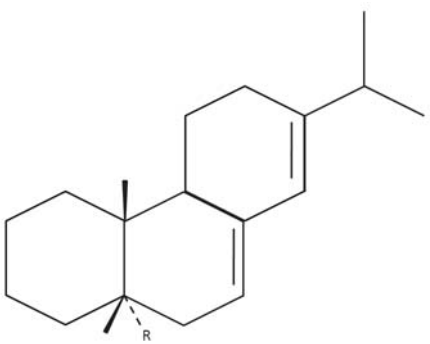
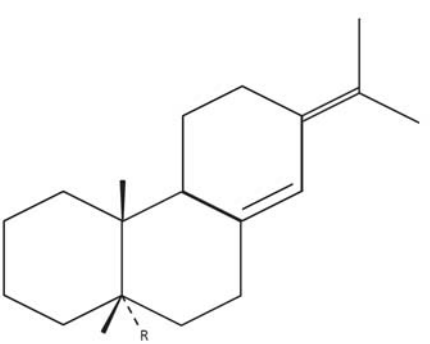
	
<p>Ácido palústrico (R = COOH)</p>	<p>Ácido levopimárico (R = COOH)</p>
	
<p>Ácido abiético (R = COOH)</p>	<p>Ácido neoabiético (R = COOH)</p>

Tabla 10. Compuestos abietanos presentes en las resinas diterpénicas

composición de estos materiales resinosos es bastante compleja, e incluso, la naturaleza del suelo o del clima puede provocar diferencias dentro de una misma especie. No obstante, se puede considerar que las resinas están constituidas, fundamentalmente, por una mezcla de compuestos terpénicos, moléculas policíclicas formadas por polímeros del isopreno (2 metil; 1, 3 butadieno).

Según el número de unidades de isopreno contenidas en la molécula, las sustancias terpénicas pueden clasificarse en monoterpenos, sesquiterpenos, diterpenos y triterpenos, con 10, 15, 20 y 30 átomos de carbono por molécula respectivamente. Los mono y sesquiterpenos son líquidos a temperatura ambiente y se suelen emplear como disolventes de los di y triterpenos que aparecen sólidos.

En las resinas naturales los mono y sesquiterpenos pueden aparecer juntos y a su vez con algunos terpenos de los otros dos grupos, sin embargo, los di y triterpenos nunca se encontrarán juntos en la misma resina. En base a esta propiedad, las resinas pueden dividirse en dos grandes grupos: las resinas diterpénicas, producidas en la naturaleza por árboles de coníferas y leguminosas; y las resinas triterpénicas extraídas de los árboles de Angiospermas.

El resto de resinas, de composición química más diversa (materiales resinosos no exclusivamente terpénicos), se pueden agrupar en un tercer grupo donde se incluyen materiales como la benzoina, el bálsamo de Perú, la goma laca, etc.

Las resinas vegetales se han empleado fundamentalmente en la formulación de barnices, ya que al secar forman películas transparentes, bastante duras e impermeables. Los bálsamos y las de punto de fusión bajo se emplean como plastificantes de los adhesivos tradicionales. Mezcladas con la cera sirven como adhesivos y consolidantes de los materiales pétreos y de los soportes de madera, y se usan también en los reentelados de pinturas y en la fijación de capas pictóricas.

Como se ha visto, la composición de las resinas es muy compleja y variada y en ocasiones, no conocida en detalle. Además, cambia considerablemente con el paso del tiempo debido a procesos de oxidación y polimerización, aunque se han logrado identificar determinados compuestos que permanecen, permitiendo así una caracterización de este tipo de materiales.

Resinas diterpénicas (resinas duras)

Están constituidas por moléculas de dos o tres ciclos. Los compuestos cuyas estructuras básicas forman biciclos se conocen como labdanos, mientras que los compuestos triciclos son los abietanos y pimaranos.

Los compuestos abietanos pueden presentarse como alcoholes neutros o aldehídos (R = CH₂OH y R = CHO respectivamente); sin embargo, lo más habitual es que aparezcan en forma de ácidos carboxílicos (R = COOH).

Ácido dehidroabiético (R = COOH)	Ácido 7-oxo dehidroabiético (R = COOH)	Ácido 15-hidroxi, 7-oxo dehidroabiético (R = COOH)

Tabla 11. Compuestos de oxidación del ácido abiético

Ácido sandaracopimérico (R = COOH)	Ácido Isopimérico (R = COOH)	Ácido pimérico (R = COOH)

Tabla 12. Compuestos pimarano presentes en las resinas diterpénicas

Ácido comúnic (R = COOH)	Ácido agático (R1, R2 = COOH)
Manool (R = H); Larixool (R = OH) Larixyl acetato (R = OAc)	Abienol

Tabla 13. Compuestos labdanos presentes en las resinas diterpénicas

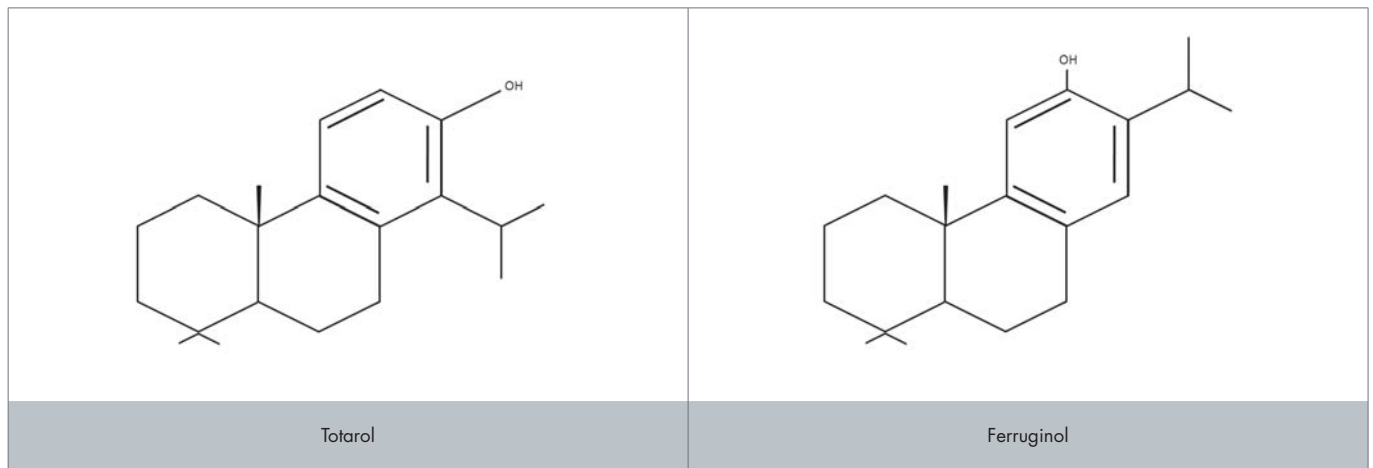


Tabla 14. Alcoholes de tres ciclos presentes en las resinas diterpénicas

Orden y familia	Género / Especie	Composición	Nombre resina
O. Coníferas F. Pinaceae	<i>Pinus Haploxyton</i> <i>Pinus Diploxyton</i>	Ácidos abietanos Ácidos pimaranos (en menor proporción)	COLOFONIA
	<i>Abies Balsamea</i>	Ácidos abietanos Ácidos pimaranos Abienol: principalmente	BÁLSAMO DE CANADÁ
	<i>Abies Alba</i>	Ácidos abietanos Ácidos pimaranos Abienol: principalmente	TREMENTINA DE ESTRASBURGO
	<i>Larix Decidua</i>	Ácidos abietanos Ácidos pimaranos Manool Larixol 30% Larixyl acetato	TREMENTINA DE VENECIA
	<i>Pseudotsuga</i>	Ácidos abietanos Ácidos pimaranos	BÁLSAMO DE OREGÓN
O. Coníferas F. Cupressaceae	<i>Tetraclinis Articulata</i>	Ácidos pimaranos (Sandaracopimárico) Totarol y Ferruginol	SANDARACA
O. Coníferas F. Araucariaceae	<i>Agathis dammar</i>	Ácido sandaracopimárico Ácidos comunico Ácido agathico	COPAL DE MANILA
	<i>Agathis Australis</i>	Ácido sandaracopimárico Ácido comunico y comunol Ácido agathico Ácido abiético	COPAL KAURI
O. Leguminosas F. Caesalpinioideae	<i>Trechylobium</i>	No ácidos abietanos ni pimaranos Labdanos serie enantiómero, especialmente Ácido ozic	COPAL ZANZÍBAR COPAL CONGO
	<i>Hymenaea</i>	No ácidos abietanos ni pimaranos Labdanos serie enantiómero, especialmente Ácido ozic	COPAL BRASIL

Tabla 15. Origen y composición de las resinas diterpénicas

Como podemos comprobar, estos ácidos se diferencian sólo en la posición del doble enlace conjugado. De hecho se interconvierten unos en otros (por ejemplo, al calentarlos) hasta que alcanzan un equilibrio, en el que normalmente el ácido abiético aparece como compuesto predominante, y el ácido levopimarico está prácticamente ausente.

El ácido dehidroabiético aparece en la composición original de las resinas diterpénicas, aunque tienden a formarse con el paso del tiempo por un proceso de oxidación denominado dehidrogenación. La oxidación del ácido abiético da lugar a la formación del ácido dehidroabiético, a su vez la oxidación de este último origina la aparición del ácido 7-oxodehidroabiético, y la oxidación del 7-oxodehidroabiético dará lugar a la formación del ácido 15-hidroxi, 7-oxodehidroabiético. Como es de esperar, estos compuestos predominan en muestras antiguas de resinas diterpénicas que contengan en su composición original elevadas cantidades del ácido abiético.

Los compuestos pimaranos tienen una estructura que es prácticamente igual a la del ácido abiético, diferenciándose únicamente en la posición de los dobles enlaces que en este caso no pueden ser conjugados. Estos compuestos son menos sensibles a la oxidación que los abietanos.

Los labdanos son diterpenos cuya estructura presenta dos anillos y una cadena lateral con uno o más grupos funcionales. En algunas resinas el ácido comúnicico es muy abundante, sin embar-

La colofonia (también llamada pez griega) es extraída de diferentes especies de pinos. Por su bajo coste se ha empleado a menudo como adulterante para barnices. Se usa, sin embargo, en otras operaciones de restauración, como en la preparación de adhesivos para varias aplicaciones

go, como los dobles enlaces de la cadena son muy reactivos, éste tiende rápidamente a polimerizarse (en meses o años) dando lugar a polímeros de menor peso molecular. Esto mismo le ocurre al abienol.

Estos compuestos forman la serie normal dentro del grupo de los labdanos, pero también existe la serie de enantiómeros de estos mismos compuestos (imagen espejo), que aparecen de forma importante en las resinas de la familia de las leguminosas. De ellos el más importante es el ácido ozico (imagen espejo del ácido comúnicico).

Otros compuestos diterpenos presentes en este tipo de resinas son:

En la tabla 14 se presenta un resumen donde se recogen los principales tipos de resinas diterpénicas usadas en el arte, así como su origen y composición.

La colofonia (también llamada pez griega) es extraída de diferentes especies de pinos, y su parte volátil constituye la esencia de trementina. Se ha utilizado sólo ocasionalmente como resinas para barnices, porque la película formada se decolora rápidamente, volviéndose frágil y opaca por acción de la humedad. Por su bajo coste se ha empleado a menudo como adulterante para barnices. La colofonia se usa, sin embargo, en otras operaciones de restauración, como, por ejemplo, en la preparación de adhesivos para varias aplicaciones. En su composición original presenta gran cantidad de ácido abiético, de ahí que como marcadores para la identificación de este tipo de resina en muestras antiguas de barnices, se empleen el ácido dehidroabiético y el ácido 7-oxodehidroabiético.

De la familia Abies se obtiene el bálsamo de Canadá y la trementina de Estrasburgo. Ambas entran dentro del grupo de las oleoresinas, presentan un aspecto de líquido viscoso y transparente, de color amarillo verdoso, que tiende a secarse manteniendo la transparencia. Sufren procesos de oxidación que dan lugar a la formación de productos coloreados, desarrollando un oscurecimiento de la película a medida que avanza su envejecimiento.

Exudado del árbol *Larix Decidua*, y producido principalmente en la región italiana del Tirolo, se obtiene la trementina de Venecia. Esta resina ha sido utilizada desde la antigüedad, empleada como componente resinoso en la preparación de barnices y como aglutinante en la técnica de veladura. La trementina de Venecia presenta en su composición ácidos abietadiénicos y pimaradiénicos, el compuesto labdano manool y un 30% de larixyl acetato. Este último permanece bastante estable químicamente, de ahí que se utilice como compuesto clave para la identificación de este material.

La resina sandaraca proviene de coníferas de la familia *Cupressaceae* que crecen en el norte de África del lado mediterráneo. Esta resina presenta aproximadamente los mismos defectos que la colofonia, aunque tiene menor tendencia a oscurecer. Se utiliza para la elaboración de barnices alcohólicos, y frecuentemente se emplea mezclada con trementina de Venecia para disminuir su fragilidad.

Ditérpeno	Resina	Trementina de Estrasburgo	Bálsamo de Canadá
Abienol		46%	27%
Ácido sandaracopimarico		1%	1%
Ácido isopimarico		1.5 %	3%
Ac. Levopimarico/Ac. Palústrico		12%	19.5%
Ácido abiético		20%	20%
Ácido dehidroabiético		0.6%	0.7%
Ácido neoabiético		17%	20%

Tabla 16. Composición de la trementina de Estrasburgo y del bálsamo de Canadá sin envejecer

Dammarano (R1 = OH, O; R2 = CH ₃ , COOH)	Lanostano (R1 = OH, O; R2 = CH ₃ , COOH)
Ursano (R1 = OH, O; R2 = CH ₃ , COOH)	Oleano (R1 = OH, O; R2 = CH ₃ , COOH)
Lupano (R1 = OH, O; R2 = CH ₃ , COOH)	Hopano (R1 = OH, O; R2 = CH ₃ , COOH)

Tabla 17. Esqueleto de los compuestos triterpénicos presentes en las resinas

Orden y familia	Género / Especie	Composición	Nombre resina
O. Angiospermas F. Dipterocarpaceae	<i>Dipterocarpus</i>	Dammarano Oleano y Ursano (a veces)	DAMAR
O. Angiospermas F. Anacardiaceae	<i>Pistacia Lentiscus</i>	Dammaranos Lanostanos Oleanos	MASTIC o ALMÁCIGA
O. Angiospermas F. Burseraceae	<i>Canarium luznicum</i>	α -y β -amyrin Upano	ELEMI

Tabla 18. Origen y composición de las resinas triterpénicas

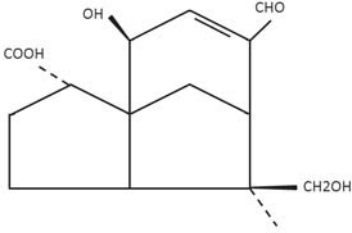
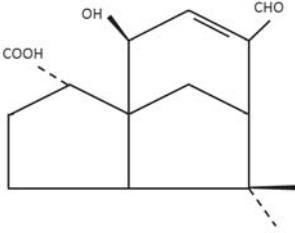
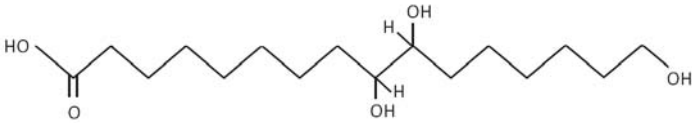
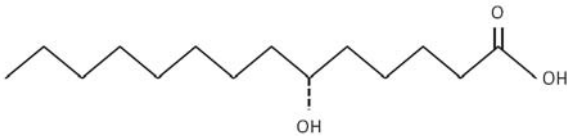
	
<p>Ácido jalaric</p>	<p>Ácido laccijalaric</p>
	
<p>Ácido aleuritic</p>	
	
<p>Ácido butolic</p>	

Tabla 19. Componentes de la goma laca

La sandaraca forma películas duras y brillantes, y en otro tiempo fue utilizada a menudo sobre metales. En lo referente a su composición, no presenta ácidos abietadiénicos y entre los pimaradiénicos destaca el ácido sandaracopimárico, que además permanece como componente mayoritario en las resinas envejecidas.

Los copales son resinas de origen muy diverso, siendo las más duras las fósiles. Sus principales características distintivas son su dureza, su elevado punto de fusión (180 °C) y su insolubilidad en los disolventes comunes. Entre las más duras encontramos el copal del Congo y el de Zanzíbar; entre las semiduras, el copal del Kauri; y entre las blandas, el copal de Manila. Este último producido por plantas vivientes. La mayoría de los copales, sobre todo los fósiles, son insolubles en su estado natural, aunque pueden volverse parcialmente solubles mediante un prolongado calentamiento. Por ser casi insolubles, los copales son muy poco adecuados como ingredientes para la preparación de barnices, ya que resultarían

prácticamente irreversibles en las operaciones de restauración. No obstante, en el pasado se han utilizado ocasionalmente para el barnizado de pinturas, lo que ha planteado serios problemas en las intervenciones de restauración, resultando muy difícil su eliminación.

Resinas triterpénicas (resinas blandas)

Las resinas triterpénicas se extraen de especies de angiospermas, están formadas fundamentalmente por triterpenos con 30 átomos de carbono y 6 unidades de isopreno. Son productos tetra (dammaranos y lanostano, que se distingue de las moléculas de dammarano por la presencia de un segundo doble enlace en la posición 8 o 7) y pentacíclicos (ursanos, oleanos, lupanos y hopanos) con una oxigenación común en el carbono 28, dando aldehídos, alcoholes o ácidos con dobles enlaces y una cadena lineal más o menos larga.

Las resinas triterpénicas más ampliamente utilizadas por los artistas son: la resina damar, la mastic o almáciga y la elemi.

El damar es la resina terpénica menos ácida que se conoce y, por tanto, la más estable, siendo hoy día la más utilizada en restauración. Se emplea fundamentalmente en la preparación de barnices debido a su buena solubilidad en disolventes orgánicos, por amarillear menos que las resinas diterpénicas y por tener un índice de refracción muy similar al del aceite. Por su excelente adhesividad se encuentran frecuentemente mezcladas con ceras para mejorar su poder adhesivo. Los principales componentes de la resina damar son el ácido dammarenolico (3-carboxy-3,4-seco-20-hidroxi-dammara-4,24-diene), el ácido dammaradienone (3-oxo-dammara-20(21),24-diene), el dammaradienol (3-hidroxi-dammara-20,24-diene), el hidroxi-dammarenone (20-hidroxi-24-dammaren-3one), los aldehídos oleónico (3-oxo-olean-12-en-28-al) y ursónico (3-oxo-urs-12-en-28-al) y sus ácidos correspondientes. De todos estos son el ácido dammarenolico y el hidroxidammarenone los marcadores o compuestos característicos para la identificación de esta resina en muestras de pintura antiguas.

La resina mastic o almáciga se ha empleado como incienso, como adhesivo y también como barniz. Junto con la resina damar y la sandaraca, es una de las resinas que más comúnmente se encuentra en la formulación de barnices para pintura a caballete. Para este uso, la resina mastic se solía mezclar con aceite de linaza para formar un barniz oleoresinoso con mayor elasticidad. Los principales triterpenos presentes en la resina mastic son: nor- α -amyrono, 28-norolean-17-3-one, hidroxidammarenone, y el aldehído oleanónico junto con los ácidos oleanónico, morónico, isomasticadienonico y masticadienonico. De todos estos el ácido morórico (3-oxo-olean-17(18)-en-28-oic acid), el ácido isomasticadienónico y el masticadienónico son considerados como característicos para la identificación de esta resina en muestras antiguas, ya que estos compuestos permanecen en la composición de la resina a lo largo del tiempo.

Otros materiales resinosos no exclusivamente terpénicos

Los materiales contenidos en este grupo son un tanto heterogéneos pero todos ellos se caracterizan por ser resinas (duras o blandas) que en su composición química no siempre presentan compuestos terpénicos. A su vez, estos materiales se han agrupado en resinas balsámicas y resinas coloreadas.

Resinas balsámicas

La mayoría de los componentes de las resinas balsámicas no son terpenos sino fenoles y ésteres de los ácidos cinámico y benzoico y alcoholes derivados del bencílico, como la benzoína usada a veces como barniz disuelto en alcohol. Contiene benzoato de coniferilo y una pequeña proporción de triterpenos. También se encuentran en este grupo los bálsamos de Perú y Tolú.

Resinas coloreadas

Entre las resinas coloreadas se encuentra la goma laca que es de origen animal, se debe a la secreción de un insecto (*Laccifer lacce*) que se posa y vive bajo la corteza de un árbol. En crudo tiene un 10% de sustancias colorantes, que se eliminan de la parte resinosa para su utilización como barniz disuelta en alcohol. Es muy frágil y oscurece rápidamente al aire por oxidación, con lo cual se ha excluido del campo de la conservación. La goma laca es una mezcla compleja de mono y poliésteres de ácidos sesquiterpénicos e hidroxi-alifáticos. Los principales componentes de estos ésteres son el ácido jalaric, laccijalaric, aleuritic y butolic.

Otra resina que se incluye dentro de este grupo es la sangre de drago. Usada como colorante, es el exudado del drago canario. El componente coloreado principal es la dracocarmina (anticianidina) y según parece era uno de los componentes habituales de la sangre de los Cristos en las esculturas policromadas.

Nota

¹ Trabajo realizado en el transcurso de una beca de investigación disfrutada en el IAPH. Área de especialización: Cromatografía de gases aplicada a la determinación de materiales orgánicos en restos arqueológicos. Tutora: Lourdes Martín García. Centro de Investigación y Análisis. Periodo desarrollo: diciembre 2007- diciembre 2009.

Bibliografía

- COLOMBINI, M. P.; MODUGNO, F.; GIANNARELLI, S.; FUOCO, R.; MATTEINI, M. (2000) GC-MS Characterization of Paint Varnishes. *Microchemical Journal*, n.º 67, 2000, pp. 385-396
- COLOMBINI, M. P.; MODUGNO, F. (2009) Organic Material in Art and Archaeology. En COLOMBINI, M. P.; MODUGNO, F. (ed.) *Organic Mass Spectrometry in Art and Archaeology*. Pisa: John Wiley & Sons, Ltd., 2009, pp. 4-36
- GÓMEZ GONZÁLEZ, M. L. (1994) *Examen científico aplicado a la conservación de las obras de arte*. Madrid: Ministerio de Cultura, Dirección General de Bellas Artes y Archivos, Instituto de Conservación y Restauración de Bienes Culturales, 1994
- MARINACH, C.; PAPILLON, M. C.; PEPE, C. (2004) Identification of Binding Media in Works of Art by Gas Chromatography – Mass Spectrometry. *Journal of Cultural Heritage*, n.º 5, 2004, pp. 231-240
- MASSCHELEIN KLEINER, L. (1992) *Lians, vernis et adhésifs anciens* 3.ª edición. Bruselas: Institut Royal du Patrimoine Artistique, 1992
- MATTEINI, M.; MOLES, A. (2001) *La química en la restauración: los materiales del arte pictórico*. Guipúzcoa: Nerea; Junta de Andalucía, Consejería de Cultura, IAPH, 2001
- MILLS, J. S.; WHITE R. (1977) Natural resins of art and archaeology. Their sources, chemistry and identification. *Studies in Conservation*, n.º 22, 1977, pp. 12-31
- MILLS, J. S.; WHITE R. (1987) *The Organic Chemistry of Museum Objects*. London: Butterworths, 1987
- VAN DER DOELEN, G. A.; VAN DEN BERG, K. J.; BOON, J. J. (1998) Comparative chromatographic and mass-spectrometric studies of triterpenoid varnishes: fresh material and aged sampled from painting. *Studies in Conservation*, n.º 43, 1998, pp. 249-264
- WHITE R. (1978) The Application of Gas Chromatography to the Identification of Waxes. *Studies in Conservation*, n.º 23, 1978, pp. 57-68
- WHITE R. (1984) The characterization of proteinaceous binding media in art objects. *National Gallery Technical Bulletin*, n.º 8, 1984, pp. 5-14