

## TOPICO 3 - Nº 7

# CARACTERIZACIÓN DE PINTURAS MURALES, EXTERIORES E INTERIORES, EN EDIFICIOS DE VALOR PATRIMONIAL

## **ZICARELLI Silvia Susana**

Ingeniera Química, LEMIT – Laboratorio de Entrenamiento Multidisciplinario para la Investigación Tecnológica

e-mail: sszicarelli@yahoo.com.ar

## **RESUMEN**

En el presente trabajo se describe como llegar a la formulación original de una pintura partiendo de la identificación química de los compuestos presentes en una película seca de la misma. Se describe la participación del LEMIT en la restauración y puesta en valor del Museo de Ciencias Naturales de La Plata, con la identificación de pinturas murales del frente del edificio de valor patrimonial, el Palacio Sansinena, ubicado frente a la estación de trenes de Temperley, Provincia de Buenos Aires, en el cual se evaluaron muestras pictóricas interiores y un tercer edificio elegido para esta presentación, donde se identificaron pinturas de paredes interiores y exteriores, de marcos de madera y grafitis interiores, es el Atelier Bustillo ubicado en la localidad de Berazategui provincia de Buenos Aires.

En todos los casos se utilizaron técnicas instrumentales juntamente con la química analítica tradicional, particularmente para la determinación de la composición de los materiales de revestimiento. Se describe, en particular, la espectrofotometría infrarroja (FTIR). Esta técnica, junto a la información histórica sobre los usos y costumbres de la época en el tema de la construcción, permite conocer y considerar en la formulación original, a determinados materiales usados como pigmentos y aglutinantes.

Palabras-Clave: Espectrofotometría Infrarroja, pigmentos, aglutinantes

## INTRODUCCION

En la Restauración y Puesta en Valor del Museo de Ciencias Naturales de La Ciudad de La Plata, el LEMIT participó identificando material de frente y tratando de identificar pinturas consideradas originales (Figs.2-9). En el frente del Museo existen una serie de nichos en los cuales se han ubicado figuras que representan a hombres de la ciencia de distintas épocas, complementado este conjunto con pinturas murales que representan piezas cerámicas desde distintas culturas americanas.

El objetivo de los estudios fue hallar la formulación de las pinturas partiendo de los compuestos que se puedan identificar por algún método elegido. Con el paso del tiempo, se puede encontrar con que la pintura no existe como tal, sino que se podría decir que es parte del material de frente, es decir, está íntimamente ligada al sustrato; por este motivo debe ser analizada conjuntamente al muro para poder ver qué es parte de la pintura propiamente y qué parte pertenece al sustrato. No siempre se logra una separación limpia de la pintura y la base.

Algunos de los compuestos que se pueden identificar, muy probablemente sean productos degradados por el tiempo, la contaminación, etc. de los productos originales, o subproductos de los mismos. También es altamente probable, que algunos productos originales no existan, por lo que es importante, buscar rastros, pequeñas cantidades o subproductos derivados, que den cuenta de su existencia; el caso de los compuestos orgánicos, tales como resinas, polímeros, que



generalmente desaparecen. En cambio, los de carácter inorgánico generalmente permanecen en el estado químicamente más estable, generalmente como sales.

Para elegir el método o la técnica a emplear se debe conocer la naturaleza química de lo que se está buscando, para lo cual es necesario disponer de información sobre el tipo de pinturas empleadas en las distintas épocas históricas en las cuales fueron construidos los edificios.

Es importante, entonces, conocer qué es una pintura, sus partes componentes, para orientar la búsqueda y, sobre todo, obtener conclusiones acertadas de la formulación originaria.

Básicamente, cuando se habla de pintura se debe saber que se trata de un sistema mixto, es decir, un sistema formado por partes tales como *vehículo*, *resina*, *solventes*, *aditivos*, *pigmentos* (*colorantes*, *extendedores*,...). Pintar significa depositar sobre una base, pigmentos con algún fin definido (decorativo, de protección, o de otro tipo), el o los elementos que tienen por objeto unir los pigmentos entre sí y con el sustrato, se los denomina *Ligante*.

Con respecto al Ligante, una forma muy general de clasificarlo, es según su origen orgánico (todas las resinas y polímeros que dan nombre a los acrílicos, epoxídicas, vinílicas, etc.) y los inorgánicos, cuando parten del Ca (OH)<sub>2</sub>. Estas últimas son las pinturas primeras, básicas y más antiguas, que son las que se pueden llegar a encontrar en edificios antiguos.

En el edificio Palacio Sansinena (Figs. 10-13), construcción que fue totalmente afectada por un incendio, se trabajó con muestras pictóricas interiores. El edificio fue construido en 1888 por Gastón Sansinena, quien fue dueño del ex-Frigorífico La Negra, de gran éxito comercial por aquel tiempo. Todo el material utilizado en su construcción fue importado de Europa, con un sistema de luz eléctrica instalado, agua corriente, cámaras frigoríficas y un túnel lo comunicaba con la Estación de trenes de enfrente. El edificio tiene 3 pisos y en ese momento contaba con grandes sótanos, 18 habitaciones con cielorrasos de yeso decorados, biblioteca artísticamente tallada y varios vitreaux. En 1890 pasa a manos de la cervecera Bieckert, pasando luego por diferentes dueños, hasta que años más tarde se alquiló el edificio al Colegio Comercial y en 1982, fue expropiado por el Ministerio de Educación de la Nación. En el caso del Palacio Sansinena, se pudo identificar los pigmentos de parte de murales decorativos interiores, debido a su carácter inorgánico, por lo cual resultan más resistentes a las altas temperaturas.

El tercer edificio elegido para esta presentación, donde se identificaron pinturas de paredes interiores y exteriores, de marcos de madera y grafitis interiores, es el Atelier Bustillo ubicado en la localidad de Berazategui provincia de Buenos Aires (Figs.14 -15). Este edificio forma parte de La Estancia, construida en 1931 por el arquitecto Alejandro Bustillo para vivienda (actual convento de la Congregación de Jesús). Se encuentra ubicado al frente de La Estancia como Museo Taller de su hijo mayor, César Bustillo (1917-1969) pintor, escultor y tallador; restaurado por el Municipio y luego abierto al público. La expresión del artista puede verse en las paredes de lo que fue su taller, ex galpón de terneros de La Estancia donde las paredes están dibujadas y escritas por él.

En el Atelier Bustillo de Berazategui, se caracterizaron pinturas sobre los marcos y puertas de madera, y se constató que las mismas no tenían un origen antiguo. Sobre las paredes interiores se analizó el material usado para realizar las escrituras sobre los muros interiores, considerando el valor que las mismas tienen para el conocimiento de la personalidad del escultor.

Se considera importante hacer mención a la elección de la técnica a usar. Elegir el método adecuado que permita obtener la mayor información posible. Si la elección no es la correcta, se puede perder información, se pierde la muestra, que en la mayoría de los casos tienen el carácter de irrepetible.

Resumiendo, la elección del método debe contemplar:

Qué se pretende determinar.



- Las cantidades de muestra.
- Equipamiento disponible.

Es decir, siempre, hay más de un camino a recorrer. Para estos casos se eligió la técnica de Espectrofotometría Infrarroja (FTIR) [1-4] teniendo en cuenta que la misma es:

- Muy sensible (cantidad de muestra escasa).
- Tipo de información requerido. Óptima para material orgánico y en cuanto a los compuestos inorgánicos, da información del grupo funcional presente en la molécula.

Estos resultados se soportan sobre la analítica tradicional para la determinación del material constituyente del frente del edificio (sustrato), determinando calcio, sílice, óxidos de hierro, donde se contaba con cantidad suficiente.

A través de la Espectrofotometría Infrarroja, se busca identificar:

- Materia Orgánica.
- Determinar presencia de CO<sub>3</sub><sup>=</sup>, SO<sub>4</sub><sup>=</sup> de origen inorgánico y se cuantifica con análisis químico vía húmeda.
- Obtener los espectrogramas de los distintos tipos de óxidos de metales para compararlos con los patrones de los pigmentos.

Las ondas infrarrojas, al igual que los rayos X, la luz y las ondas de radio se definen como "radiación electromagnética" ya que se puede decir que consisten en campos eléctricos y magnéticos alternados. Cada una de este tipo de radiación tiene diferente cantidad de energía y la clasificación de la radiación de acuerdo a su energía da lugar al Espectro Electromagnético (Fig. 1),

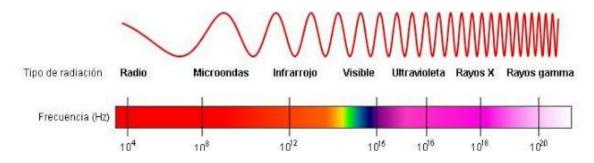


Figura 1 - Espectro Electromagnético

Cuando una molécula absorbe radiación electromagnética hay un incremento de su energía total. De acuerdo con la teoría cuántica, solamente un quantum de radiación de una energía específica, puede ser absorbido por una molécula, elevando su energía de un estado base a un estado excitado. La radiación infrarroja es de una energía suficiente para causar transiciones en los niveles de energía translacional, rotacional y vibracional de una molécula, en consecuencia, se puede decir que la espectrofotometría infrarroja es el estudio de las transiciones en las variaciones de estos niveles de energía debido a la absorción de radiación infrarroja.



En su aplicación para la identificación de pinturas, las transiciones de traslación y rotación no se consideran, en cambio si se estudian las transiciones entre niveles de energía vibracional de una molécula. Existen distintos tipos de vibraciones moleculares y las intensidades y formas de las bandas vibracionales son de considerable importancia al momento de interpretar el espectrograma de manera cuali y cuantitativamente [5-6].

En estas experiencias se utilizó el accesorio de Reflectancia Total Atenuada (ATR) [7] para aumentar la señal emitida cuando las muestras, compuestas mayoritariamente por material inorgánico lo requirieron. Para los demás casos se uso Transmitancia [8-10].

Se empleó un equipo FTIR MATTSON, Mod. GENESIS II, con accesorio horizontal de Reflectancia Total Atenuada (ATR) BENCHMAN y para la comparación de óxidos y polímeros se utilizó Patrones de Referencia del Atlas *AN INFRARED SPECTROSCOPY ATLAS FOR THE COATINGS INDUSTRY* de la Chicago Society for Coatings Technology.

## **DESARROLLO**

## MUSEO CIENCIAS NATURALES DE LA PLATA

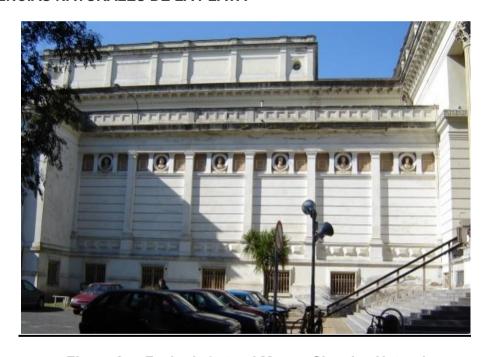


Figura 2 - Fachada Lateral Museo Ciencias Naturales

En este caso las muestras analizadas pertenecen a:

- 1. Bustos y Murales M1; M2; M3; M4
- 2. Pintura Base del Edificio M5
- 3. Paño Ornamental, "Mural de TIAHUANACO" M6; M7

Según el siguiente detalle:

M1 : pintura marco de color amarillo claro



M2 : pintura cubre bustos de color ocre en superficie exterior

M3 : pintura superior cuadro color marrón claro.
M4 : material de revestimiento duro de color gris.
M5 : pintura original del edificio, de color rosado.

M6: material del frente del edificio de color marrón oscuro.

M7: pintura de color marrón rojizo.



Figura 3 - Detalle pintura cubre bustos



Figura 4 - Pintura fondo de cuadros

Se presenta, a modo de ejemplo, en la Fig. 5, el análisis de las bandas encontradas para la muestra M3.

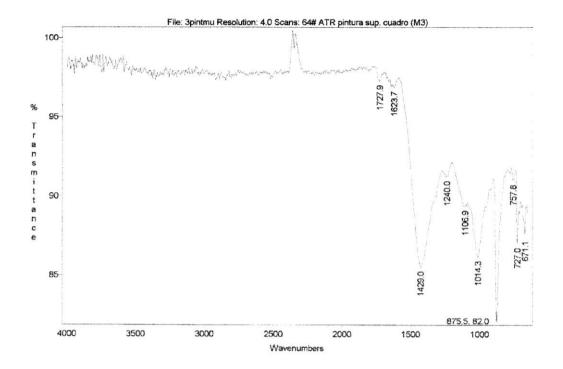


Figura 5 - Espectrograma FTIR M3

Tabla 1 – Picos espectrograma FTIR M3

Número de onda [cm <sup>-1</sup> ]	Grupo funcional	Compuestos
1727.9	C=O	Ácido graso deshidratado
1240.0	C-O	и
1623.7	Óxidos de hierro, cromo	Ferro Dark Red-Brown (E°863)
1106.9	ű	и
1014.3	ss.	44
1429.0	CaCO₃	proviene del ligante Ca(OH) <sub>2</sub>
875.5	ss.	44
711.5	"	u

Detalle de las muestras restantes;



Figura 6 - Revestimiento sobre acabado





Figura 7 - Pintura original frente del edificio



Figura 8 - Material de frente - detalle



Figura 9 - Pintura zona friso

Tabla 2 - Resultados Museo Ciencias Naturales LP

Muestra	M1	
Ligante	Ca(OH) <sub>2</sub>	
Pigmento	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ≈50% ; silicatos≈45%	"Yellow Ocre"
Muestra	M2	
Ligante	Ca(OH) <sub>2</sub>	
Pigmento	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .H <sub>2</sub> O	Óxido de hierro monohidratado
Muestra	M3	
Ligante	Ca(OH) <sub>2</sub>	
Pigmento	Óxidos de hierro	FERRO DARK RED-BROWN
Materia Orgánica	Ácido graso	



Muestra	M4	
Compuestos	CO <sub>3</sub> <sup>=</sup> ; SO <sub>4</sub> <sup>=</sup> ; Silicato; NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	
Muestra	M5	
Ligante	Ca(OH) <sub>2</sub>	
Pigmento	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; silicatos	RAW SIENNA
Muestra	M6	
Ligante	Ca(OH) <sub>2</sub>	
Pigmento	Arena	sílica-feldespática (natural) 1%
	Limo - arcilla	Hematita 1%
	Carbón (grafito)	20%
	Fragmentos biogénicos	1.5 %
Muestra	M7	
Ligante	Ca(OH) <sub>2</sub>	
Pigmento	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; SiO <sub>2</sub>	RAW SIENNA

# **PALACIO SANSINENA**



Figura 10 - Vista del Palacio Sansinena

En este caso las muestras analizadas pertenecen a:



- 1. Murales Interiores y Exteriores S1; S2
- 2. Pintura Ornamental Interior del Edificio S3; S4; S5
- 3. Pintura Ornamental Interior Techo S6; S7

## Según el siguiente detalle:

\$1 : pintura mural exterior color amarillo ocre.
\$2 : pintura marco puerta de color marrón rojizo.
\$3 : pintura superior cuadro color marrón claro.
\$4 : pintura superior cuadro color marrón oscuro.
\$5 : pintura superior cuadro color verde claro.
\$6 : pintura superior cuadro color marrón oscuro.

**S7**: pintura de color dorado.

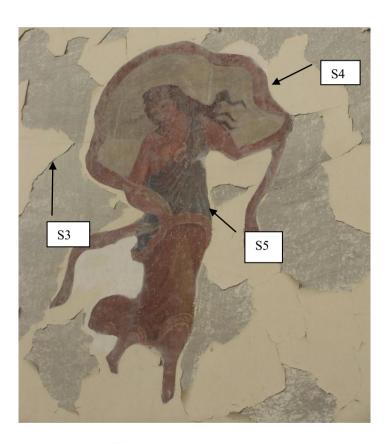


Figura 11 - Muro interior





Figura 12 - Imagen cielo raso interior



Figura 13 - Detalle muro interior

Tabla 3 – Resultados Palacio Sansinena

Muestra	<b>S1</b>	
Ligante	Ca(OH) <sub>2</sub> ; caseína	
Pigmento	FeO; Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ;Fe(OH) <sub>2</sub> ; CaCO <sub>3</sub>	
Muestra	S2	
Ligante	Ca(OH) <sub>2</sub>	
Pigmento	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	tierra roja (arcillas y Fe2O3)
Muestra	S3; S4 ;S6	



Ligante	Aceite linaza
Pigmentos	Óxidos de Hierro
Muestra	S5
Ligante	Aceite vegetal
Pigmento	Óxidos de Cromo,
Muestra	S7
Ligante	Aceite vegetal
Pigmento	Óxidos y Sales de Estaño

## **ATELIER BUSTILLO**



Figura 14 - Interior Atelier (1)



Figura 15 - Interior Atelier (2)

En este caso algunas de las muestras analizadas pertenecen a:

- Murales Interiores y Exteriores A1; A4
- Pintura Ornamental Interior del Edificio A2; A3

# Según el siguiente detalle:

A1: pintura mural interior color azul/celeste.

**A2**: pintura negra de escritura tipo graffiti sobre pared interior color celeste.

A3 : pintura blanca sobre tirantes de madera del interior del atelier.

**A4**: pintura roja sobre revoque exterior.



Tabla 4 –	· Resultados	Atelier Bustillo
-----------	--------------	------------------

Muestra	A1	
Ligante	Ca(OH) <sub>2</sub>	
Pigmento	sal inorgánica de Co,	(CaO.CuO.4SiO2)
Muestra	A2	
Ligante	Ca(OH) <sub>2</sub>	
Pigmento	carbón vegetal (carbono, C)	
Muestra	A3	
Ligante	Aceite de Linaza	
Pigmento	sulfato básico de plomo	(2PbSO <sub>4</sub> .PbO)
Muestra	A4	
Ligante	Ca(OH) <sub>2</sub>	
Pigmento	Óxidos de Hierro	

## **CONSIDERACIONES FINALES**

Las experiencias presentadas en este trabajo indican que con respecto a los recubrimientos, la presencia como así también la ausencia de determinados elementos o grupos funcionales, ha permitido inferir sobre el tipo de ligante utilizado en la formulación original. Las pinturas murales son de base de hidróxido de calcio; la presencia de un ácido graso en la muestra de la pintura original del Museo de Ciencias Naturales se debe a contaminación por el medio ambiente. Los espectro de infrarrojos de los mismos muestran la presencia de bandas de silicatos (1080 cm<sup>-1</sup>, 1015 cm<sup>-1</sup>, 735 cm<sup>-1</sup>) y carbonatos (1448 cm<sup>-1</sup>, 873 cm<sup>-1</sup>), estas últimas correspondientes al carbonato de calcio, componente que se encuentra en todas las muestras de pinturas realizadas. Debe mencionarse que para una muestra del Palacio Sansinena fue necesario realizar en laboratorio un *Patrón de Caseína* para identificar bandas presentes en el espectrograma obtenido que se consideraron en el análisis previo que podrían pertenecer a dicho producto, que era empleado habitualmente en pinturas a fines del siglo XIX y principios del XX.

Los pigmentos empleados en las pinturas estudiadas, son en su mayoría de origen inorgánico, por lo cual han podido ser identificados por comparación con *Espectrogramas de Referencia* y en algunos casos, fue necesario adicionar una reacción de identificación catiónica complementaria. Las muestras que contienen este tipo de pigmentos permanecen casi invariables, no viéndose alteraciones de los mismos por el transcurso del tiempo.

Para el análisis del material constituyente de los morteros y revoques, a los que se encontraban adheridas las películas de pintura, se siguió un procedimiento analítico vía húmeda y/o espectrofotométrico por Fluorescencia de Rayos X, de acuerdo a la cantidad de muestra disponible. Este análisis del sustrato, realizado para todos los casos, permitió separar los componentes de la base con los del recubrimiento.

Como conclusión final y de acuerdo a las distintas experiencias presentadas en este trabajo puede plantearse que la técnica de Espectrofotometría Infrarroja, es el método que permitió obtener la mayor cantidad de información sobre las pinturas estudiadas considerando que se partía en todos los casos de muestras de escaso volumen.



## **REFERENCIAS**

- [1] Smith A. Lee, Spectruchim. Acta., 19, 849.
- [2] Tadokoro, H., Nozakura, S., Kitazawa, T., Yasuhara, Y. and Murahashi, S., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **32**, 313.
- [3] Takeda, M. and limura, K., J. Polymer Sci., 57, 383.
- [4] Thompson, H.W. and Torkington, P., Proc. Roy. Soc. London9, Ser. A 184, 21.
- [5] Young, C. W., Servais, P. C., Currie, C.C. and Hunter, M. J., J. Am. Chem. Soc., 70, 3758.
- [6] Stanevich, A.E. and Yaroslavsky, N.G., Opt. Spectry. (USSR) (English Transl.) 11, 31.
- [7] Daniels, W.W. and Kitson, R.E., J. Polymers Sci., 17, 255.
- [8] Abe, K. and Yanagisawa, K., J. Polymers Sci., 36, 536.
- [9] Bailey, M.E., Kirss, V. and Spaunburgh, R.G., Ind. Eng. Chem., 48, 794.
- [10] Reimschuessel, H.K. and McDevitt, N.T., J. Am. Chem. Soc., 82, 3756.