

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE BELLAS ARTES



TESIS DOCTORAL

Aglutinantes tixotrópicos. Revisión histórica y estudio reológico de
aglutinantes comerciales

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

María del Pilar Aguilar Solves

Directoras

Margarita San Andrés Moya
María Jesús Hernández Lucas

Madrid, 2018

AGLUTINANTES TIXOTRÓPICOS. REVISIÓN HISTÓRICA Y ESTUDIO REOLÓGICO DE AGLUTINANTES COMERCIALES
Tesis Doctoral. María del Pilar Aguilar Solves

Tesis Doctoral | Facultad de Bellas Artes

AGLUTINANTES TIXOTRÓPICOS.
REVISIÓN HISTÓRICA Y ESTUDIO
REOLÓGICO DE AGLUTINANTES
COMERCIALES

María del Pilar Aguilar Solves

Directoras:

Dra. Margarita San Andrés Moya

Dra. María Jesús Hernández Lucas

+UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE BELLAS ARTES



TESIS DOCTORAL

**AGLUTINANTES TIXOTRÓPICOS. REVISIÓN HISTÓRICA Y
ESTUDIO REOLÓGICO DE AGLUTINANTES COMERCIALES**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

María del Pilar Aguilar Solves

Directoras:

Dra. Margarita San Andrés Moya

Dra. María Jesús Hernández Lucas

Madrid, 2017

A mis padres

AGRADECIMIENTOS

Cuando terminé mi tesis de Máster “Mito y realidad. Estudio de los aglutinantes históricos calificados como tixotrópicos” tuve siempre claro que se convertiría en un trabajo previo de lo que sería mi futura Tesis Doctoral que en las próximas páginas presento. Desde ese noviembre de 2009 tanto ha sucedido en el terreno personal y profesional que, con ella, también se cierra un importante ciclo.

En primer lugar, agradecer la dedicación, disposición y el trabajo minucioso realizado por mis directoras, la Dra. Margarita San Andrés y la Dra. María Jesús Hernández. Es para mí un orgullo haber recibido sus correcciones e impresiones. Son ambas un buen ejemplo de la presencia y la importancia de la mujer en la investigación científica.

En segundo lugar, no puedo olvidarme de Manuel Dolz quien tanto me ayudó en la tesis de Máster así como en los artículos y congresos que realizamos con posterioridad. Esta tesis también está dedicada a él *in memoriam*.

Gracias a Antonio Gadea por sus conocimientos en la práctica de la pintura, sin el cual esa curiosidad por saber qué significaba la tixotropía en el terreno pictórico jamás hubiera concluido en el trabajo que se ha desarrollado en estos años. Tampoco me olvido de Ismael, con quien compartí 13 años y vivimos esta tesis que les presento.

A Leslie Carlyle (Tate) y a Laurence de Viguerie (Réunion des Musées Nationaux) por sus amables consejos, correcciones y ánimos durante la redacción de esta tesis con amplios mails a horas intempestivas.

Agradezco enormemente la disposición de las empresas Natural Pigments, Sennelier, Lefranc et Bourgeois y Kremer Pigmente que cedieron amablemente el material estudiado en este trabajo así como resolvieron en la medida de sus posibilidades todas las preguntas que surgieron durante el estudio de sus aglutinantes.

Quiero agradecer de una manera cordial a Gloria, Carlos, Jesús, Amparo Cambres, Amparo Moret y a María Jesús de nuevo y especialmente, por los días de jornada intensiva en el reómetro del Laboratorio de Reología del Departamento de Física de la Tierra y Termodinámica de la Universidad de Valencia. Gracias por poner a mi disposición material tan valioso y compartir conmigo toda vuestra sabiduría profesional y personal.

En el terreno personal; agradezco a mis padres, a mi tía Tere, mi hermana Teresa y a David, y a mis amigas Francine, Irene, Leticia, Marian, María Ángeles y amigos como Carmelo, Roberto e Iván. A José Gallego, por su amistad en Valencia y Madrid. A Iciar y a Paqui, a Inma e Izaro por su generosidad para que no me sienta una extraña a 600 km de distancia de mi familia y tras una larga época de mudanzas. Y, por supuesto, a Oriol por su apoyo sin reservas en estos meses. Gracias por tu bella música y la maravilla de tu persona.

A todos y cada uno de ellos, de vosotros, gracias de corazón.

AGRADECIMIENTOS

| | |
|--|------------|
| RESUMEN/SUMMARY | 3 |
| INTRODUCCIÓN | 11 |
| PARTE I: | |
| REVISIÓN HISTÓRICA DE LOS AGLUTINANTES TIXOTRÓPICOS | 19 |
| Capítulo 1 | |
| Los aglutinantes grasos en la historia de las técnicas pictóricas | 21 |
| 1.1. Manuales y tratados de pintura de los siglos XV al XX | 22 |
| 1.2 Medios gelificados usados por los artistas del siglo XX | 55 |
| 1.2.1 Pulpe, megilp y gumption | 55 |
| 1.2.2 Otros medios gelificados | 59 |
| Capítulo 2 | |
| Los pintores y sus aglutinantes grasos | 61 |
| 2.1 Pintores anteriores al siglo XVIII | 61 |
| 2.2 Pintores de los siglos XVIII, XIX y XX | 66 |
| 2.2.1 Los pintores ingleses | 67 |
| 2.2.2 Pintores alemanes | 74 |
| 2.2.3 Francia: Jacques Maroger y su medio | 75 |
| 2.2.4 Pintores americanos | 76 |
| 2.2.5 Pintores españoles | 79 |
| Capítulo 3 | |
| Los aglutinantes grasos en el mercado actual | 81 |
| PARTE II: | |
| ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO REOLÓGICO DE AGLUTINANTES COMERCIALES ACTUALES | 87 |
| Capítulo 4 | |
| Conceptos básicos de Reología | 89 |
| 4.1 Definición y perspectiva histórica | 89 |
| 4.2 Comportamiento elástico, viscoso y viscoelástico | 93 |
| 4.3 Fluidos newtonianos frente a no newtonianos | 98 |
| 4.4 Pseudoplasticidad, tixotropía y viscoelasticidad | 100 |
| Capítulo 5 | |
| Técnicas de análisis y protocolos experimentales | 105 |
| 5.1 Materiales objeto de estudio | 105 |
| 5.1.1 Aglutinantes comerciales objeto de estudio | 106 |
| 5.1.2 Características de los principales componentes de los aglutinantes | 120 |
| 5.2 Ensayos reológicos | 132 |
| 5.2.1. Instrumentación y protocolo experimental general | 132 |
| 5.2.2. Curvas de flujo o reogramas | 136 |
| 5.2.3. Análisis de la tixotropía | 138 |
| 5.2.4. Propiedades viscoelásticas | 139 |

| | |
|--|------------|
| Capítulo 6 | |
| Análisis de los resultados experimentales | 145 |
| 6.1. Consideraciones generales | 145 |
| 6.2. Caracterización de los aglutinantes ofertados por las diferentes marcas comerciales | 151 |
| 6.2.1 Kremer Pigmente | 151 |
| 6.2.2 Lefranc et Bourgeois | 154 |
| 6.2.3 Natural Pigments | 157 |
| 6.2.4 Old Masters Maroger y Talens | 160 |
| 6.2.5 Roberson y Schmincke | 163 |
| 6.2.6 Sennelier | 165 |
| 6.2.7 Winsor and Newton | 168 |
| 6.3. Estudio comparativo de grupos de aglutinantes con características comunes | 170 |
| 6.3.1 En relación a su consistencia | 173 |
| 6.3.1.1. Impastos | 173 |
| 6.3.1.2 Geles | 176 |
| 6.3.1.3 Medios de tempera | 181 |
| 6.3.2. Recetas atribuidas a escuelas/artistas | 182 |
| 6.3.2.1. Recetas italianas | 182 |
| 6.3.2.2 Recetas flamencas | 184 |
| 6.3.2.3 Maroger | 187 |
| 6.3.2.4 Recetas de grandes maestros | 188 |
| 6.3.2.5 Recetas de artistas del siglo XX | 191 |
| 6.3.3 En relación a su composición | 194 |
| 6.3.3.1 Megilps/Combinaciones de aceite y resina | 194 |
| 6.3.3.2 Medios de aceite y cera | 197 |
| 6.3.3.3. Medios alquídicos | 200 |
| CONCLUSIONES | 205 |
| BIBLIOGRAFÍA | 211 |
| ANEXOS | 229 |
| Glosario de términos | 231 |
| Comunicaciones presentadas a congresos | 235 |
| Fichas de datos de Seguridad (FDS) | |
| e información aportada por las marcas comerciales | 237 |

RESUMEN/SUMMARY

AGLUTINANTES TIXOTRÓPICOS. REVISIÓN HISTÓRICA Y ESTUDIO REOLÓGICO
DE AGLUTINANTES COMERCIALES

Desde los inicios de la introducción de los aceites secantes como aglutinantes de pintura, su uso, preparación y características han sido descritos en recetarios, tratados y diversos textos sobre tecnología artística, materiales y técnicas pictóricas. Ya en los primeros textos, que datan del siglo XV, se menciona la incorporación al aceite de ciertas sustancias con el objetivo de modificar el comportamiento físico de la pincelada y su acabado. Pero en los siglos posteriores, la variedad de estos aditivos y su proceso de mezcla con el aglutinante oleoso se fue complicando, lo que dio lugar al surgimiento de una leyenda en relación a estas recetas, las cuales se consideraba que guardaban los secretos perdidos de los grandes maestros.

En paralelo al aumento de los manuales y tratados de pintura, en los que se describen los aceites y sus mezclas, aparecieron las primeras marcas comerciales dedicadas a la venta de materiales artísticos. Estas empresas no podían obviar todas esas recetas heredadas del pasado, por lo que pronto se incorporaron a la industria moderna, teniendo su mayor desarrollo en la edad contemporánea. La razón se debe al creciente interés hacia las técnicas pictóricas de los grandes maestros por parte de los pintores actuales y el propio mercado del arte

No cabe duda que estos aglutinantes presentan un comportamiento muy peculiar que facilita el trabajo del artista y que, con su uso, se logra conseguir efectos pictóricos difícilmente alcanzables con otros aglutinantes. Esta peculiaridad está motivada por diversos factores, entre los que se destaca su comportamiento reológico, es decir, el efecto que el movimiento o agitación del pincel, así como el tiempo de agitación, ejercen sobre la viscosidad del propio aglutinante. Actualmente se sabe que entran dentro de la categoría de fluidos tixotrópicos, pero en los siglos pasados, esta propiedad no estaba definida y, mucho menos, estudiada.

Partiendo de esta situación el objetivo principal de esta Tesis ha sido estudiar los aglutinantes oleosos que presentan carácter tixotrópico, y que ya son descritos en la literatura artística (manuales, tratados, etc) desde el siglo XV hasta el XX y, además, estudiar el comportamiento reológico de los herederos de aquellas recetas y que actualmente son distribuidos por diferentes marcas comerciales.

Para conseguir todos estos objetivos la metodología aplicada en esta investigación se ha apoyado en una amplia revisión bibliográfica de la literatura artística en la que se recogen las recetas de aglutinantes oleosos que, supuestamente, tienen comportamiento tixotrópico. Además de esta investigación documental, se ha llevado a cabo una parte experimental dirigida a la caracterización reológica de una serie de aglutinantes actualmente comercializados y que son considerados herederos de estas recetas históricas. Los datos obtenidos y su correspondiente interpretación nos han ayudado a determinar el comportamiento físico en cada caso así como generar protocolos de ensayo aplicables al estudio de este tipo de aglutinantes.

El desarrollo de esta Tesis Doctoral se ha estructurado en dos grandes partes, cada una de ellas divididas en tres capítulos, además de las conclusiones, la bibliografía utilizada y un anexo con información complementaria.

En la Parte I se recoge una exhaustiva revisión histórica de la literatura histórica en la que de forma directa o indirecta se hace referencia a los aglutinantes tixotrópicos. El capítulo 1 comprende el estudio de todos aquellos autores y sus correspondientes textos en los que se describen estos aglutinantes, sus características, usos y, en algunos casos, su forma de preparación. Se han recopilado textos de un amplio período histórico que abarca desde el siglo XV hasta nuestros días. El capítulo 2 incluye una detallada revisión del uso de los aglutinantes grasos por parte de algunos de los grandes maestros de la pintura, que pueden ser considerados representativos de las principales escuelas pictóricas europeas de los siglos XVIII al XX. En el capítulo 3 se revisan brevemente las empresas que actualmente fabrican y comercializan estos aglutinantes, así como las distintas variedades que existen en el mercado.

En la Parte II se recogen todos los capítulos en los que, de forma experimental, se estudia el comportamiento de una serie de aglutinantes oleosos actualmente comercializados y que, supuestamente, presentan unas características similares a los utilizados por los antiguos maestros. Antes de abordar esta parte experimental, en el capítulo 4, se ha realizado una aproximación a los conceptos reológicos con el fin de facilitar la descripción de la metodología experimental y la interpretación de los resultados. Por otra parte esta revisión de conceptos ha permitido establecer la adecuación de los términos y conceptos físicos actuales, a las descripciones incluidas en la literatura artística expuesta en el capítulo anterior.

El capítulo 5 corresponde a la explicación de la metodología experimental aplicada en esta investigación. En primer lugar se describen los materiales objeto de estudio, es decir, los aglutinantes oleosos suministrados por diferentes marcas comerciales y en una segunda parte se explican los diferentes ensayos reológicos aplicados para su correspondiente estudio.

En el capítulo 6 se recogen los resultados experimentales obtenidos. Para abordar de una forma más clara su interpretación y discusión se ha realizado una división en la caracterización reológica. Así, en una primera etapa de la investigación, los resultados se han estudiado atendiendo a la clasificación de los materiales por marcas comerciales, mientras que en una segunda etapa, estos mismos resultados reológicos han sido estudiados agrupando los aglutinantes en determinadas categorías. Estas categorías han sido establecidas considerando ciertas características comunes a los mismos. Concretamente, se han establecido tres apartados, considerando: su consistencia, el origen de la receta, y la composición del aglutinante.

Entre las conclusiones principales de esta Tesis se encuentra el hecho de comprobar las continuas referencias que existen en los tratados y manuales sobre materiales y técnicas pictóricas relacionadas con los aglutinantes grasos y sus peculiares características. De lo recogido en estos textos se deduce que los aglutinantes con comportamiento tixotrópico son mezclas complejas en las que, además del aceite secante, existen otros componentes (resinas,

ceras, secativos, etc). Asimismo, se ha podido determinar las denominaciones asociadas a los aglutinantes grasos tixotrópicos (*gumtion* y *meclip*).

En relación a la parte experimental, se ha logrado establecer una metodología de ensayos que han permitido estudiar el comportamiento reológico de aglutinantes grasos actualmente comercializados. Se ha puesto de manifiesto el comportamiento pseudoplástico de todos los aglutinantes estudiados, la existencia de un importante esfuerzo umbral y la estructuración interna de las muestras (del tipo gel débil). La mayoría de los aglutinantes responden también a un comportamiento tixotrópico ya que se produce una disminución de la viscosidad con el tiempo de agitación y una cierta recuperación elástica tras el reposo. Por otra parte, se ha comprobado que tanto las descripciones de los comportamientos físicos de los aglutinantes como la clasificación en cuanto a consistencia que presentan los fabricantes son adecuadas. También se ha verificado la existencia de características reológicas comunes en los aglutinantes agrupados por categorías, por lo que se deja patente que estos criterios de clasificación se han mostrado muy relevantes en el terreno de la práctica pictórica.

Drying oils have been described in recipes, treatises and various texts based on artistic technology, materials and painting techniques from different perspectives as their use, preparation and characteristics. In the earliest texts, dating from the fifteenth century, the addition of different substances to the oil with the aim of modifying the physical behavior of the brush strokes and the finish effect is mentioned. But in later centuries, the variety of these additives became more complicated, resulting in the creation of a legend, which was considered to keep the lost secrets of the great masters.

Parallel to the increase of the painting manuals and treaties, in which the oils and their mixtures are described, the first commercial brands started to produce artistic materials throughout. These brands could not obviate all those recipes inherited from the past, so they soon incorporated them into modern industry, especially in the contemporary age. This fact has been motivated by the growing interest in the great masters' painting techniques by modern painters and the art market itself.

There is no doubt that these binders have a special behavior that improves the artists' work and help them to achieve some effects that cannot be reached with other binders. This is motivated by several factors, including its rheological behavior, that is, the effect that the movement or agitation of the brush, as well as the agitation time produce in the binder viscosity. They are now known as thixotropic fluids, but in past centuries this property was undefined and much less studied.

Based on this situation the main goal of this thesis was to study the binders that have a thixotropic behavior, described in the artistic literature (manuals, treatises, etc.) from the fifteenth to the twentieth century, and analyze the rheological behavior of those recipes, which are nowadays distributed by different commercial brands.

In order to achieve this objective the methodology applied in this research has been supported by a wide review of the artistic literature where the recipes that supposedly have a thixotropic behavior are collected. In addition to this documentary research, an experimental part has been carried out by the rheological characterization of binders currently sold and considered as the inheritors of these ancient recipes. The results obtained have helped us to determine the physical behavior in each binder.

The development of this PhD Thesis has been structured into two major parts, each of them divided into three chapters, in addition to the conclusions, references used and an annex with complementary information.

Part I contains an exhaustive historical review of the painting literature in which the thixotropic binders are directly or indirectly referred to. Chapter 1 includes the study of all those authors and texts where binders are described, their characteristics, uses and, in some cases, the way they are prepared. Texts have been compiled from a broad historical period ranging from the fifteenth century to the present day. Chapter 2 includes a detailed study of the great masters' painting methods and oil mediums, which may be considered representative

of the eighteenth and twentieth century's painters. Chapter 3 briefly reviews the brands that currently manufacture and distribute these binders, as well as the different oil products that we can find at artists' suppliers shop.

Part II meets all the chapters related to the experimental study performed to commercial binders sold nowadays, which are supposed to be similar to the old masters recipes. In chapter 4, rheological concepts were defined in order to help in the description of the experimental methodology and the interpretation of the results. On the other hand this revision of concepts has allowed establishing the relationship between physical terms and the descriptions included in the artistic literature showed in the previous chapter.

In chapter 5 the experimental methodology applied in this research is mentioned. First, the materials under study are described, and in the second part the different rheological tests are explained.

Chapter 6 shows the experimental results obtained. In order to deal with the discussion, a division has been made in the rheological characterization. Thus, in a first stage of the research, the results have been studied considering their brands, while in a second stage; these results have been classified taking into account all the common characteristics of the binders. Three different sections have been established, considering: viscosity, the origin of the recipe and composition.

The main conclusions of this Thesis have been to establish the terminology associated with these binders, checking the continuous references taken from art manuals. It has been confirmed that the binders with thixotropic behavior are complex mixtures in which, in addition to drying oil, there are other components (resins, waxes, siccatives, etc.). In relation to the experimental part, it has been possible to establish a methodology of tests that have allowed studying the rheological behavior of fatty binders currently commercialized. All the binders studied showed a shear thinning behavior, an important yield stress and a viscoelastic gel-like behavior. Most of the binders also respond to a thixotropic behavior since there is a decrease in viscosity with the shear time and some elastic recovery after rest. On the other hand, it has been found that both the descriptions of the physical behavior of the binders and the classification in terms of consistency are both appropriate. It has also been verified the existence of common rheological characteristics when binders are analyzed by categories, so it is clear that these classification criteria is very relevant in the painting practice.

INTRODUCCIÓN

La investigación en torno a los materiales y técnicas pictóricas es ciertamente atrayente, aunque puede entrañar ciertas dificultades. Éste es el caso de los aglutinantes, puesto que se trata de materiales complejos, no solo por la propia composición del aglutinante, sino también por las diferentes sustancias con las que pueden estar mezclados. Además de los anteriores, hay que considerar, los múltiples cambios que pueden experimentar con el transcurso de su envejecimiento.

Los estudios referidos a la puesta a punto de técnicas de análisis químicos y protocolos de preparación de muestras para la identificación de aglutinantes pictóricos están muy avanzados y son muchos los laboratorios que los aplican con éxito. Sin embargo, la situación referida al estudio de aquellas propiedades físicas de los aglutinantes, especialmente sus propiedades reológicas, que los hacen apropiados para su empleo por los artistas plásticos es muy diferente. Es de suponer que las diferentes industrias especializadas que se encargan de su producción disponen de laboratorios que abordan estas cuestiones, pero no es un tema que constituya una línea de investigación prioritaria dentro de los diferentes grupos de trabajo dedicados a la conservación y restauración del patrimonio.

Muchas pueden ser las razones que justifiquen esta situación, pero tal vez la más evidente sea la propia complejidad del tema, a lo que hay que añadir que la reología es una ciencia "muy joven", cuyos principios han sido establecidos recientemente. Y, a pesar de que en otras industrias como la farmacéutica, cosmética, alimentaria y recubrimientos no artísticos realizan estudios sistemáticos sobre este tema, en el campo artístico es menos frecuente.

A pesar de este hecho, a partir de la información recogida en la bibliografía retrospectiva se deduce el interés suscitado por ciertos aglutinantes a los que tradicionalmente se les ha atribuido un comportamiento muy peculiar, que incluso en algunos textos y manuales artísticos es definido como *tixotrópico*.

Teniendo en cuenta esta situación, en la presente Tesis Doctoral se plantea el estudio de los aglutinantes grasos tradicionalmente utilizados en pintura artística, desde la perspectiva de la evolución de la leyenda surgida en torno a su carácter tixotrópicos que se menciona en manuales y tratados de pintura. De forma paralela se ha llevado a cabo un estudio histórico de estas fuentes bibliográficas, así como de la evolución de los propios conceptos reológicos. Además se estudia el comportamiento reológico de los aglutinantes comercializados actualmente que son considerados herederos de las antiguas recetas descritas en aquellos textos.

La literatura artística muestra una cantidad considerable de recetas de aglutinantes calificados como *tixotrópicos*, cuyo uso ha sido atribuido a los grandes maestros de la pintura y que tradicionalmente y su composición ha sido considerada como uno de sus secretos mejor guardados. En concreto, la leyenda situó a Rubens como el iniciador de esta corriente aunque la recuperación de las recetas no se logró hasta el siglo XX incentivada por pintores y escritores como Max Doerner, Jacques Maroger o Charles Lock Eastlake.

Por otra parte, el término de *tixotropía*, procedente de la ciencia de la Reología, ha evolucionado en su definición a lo largo del siglo XX, coincidiendo de este modo con la recuperación de las recetas de los aglutinantes tixotrópicos mencionados anteriormente: esta circunstancia ha llevado a que, en un primer período, la *tixotropía* se confundiera con la *pseudoplasticidad*, términos ambos que determinan el comportamiento físico de algunos aglutinantes.

Objetivos generales

Partiendo de la situación anteriormente descrita, el objetivo principal de esta investigación es contribuir a un mejor conocimiento de los aglutinantes actualmente comercializados por diferentes marcas y que, según sus fabricantes han sido preparados siguiendo las recetas heredadas de antiguos textos. Se trata de aglutinantes que son considerados de un comportamiento especial por la literatura antigua, y definidos como *tixotrópicos* por los textos generados a partir del siglo XX. Se pretende aportar información relacionada con sus propiedades y uso.

De este modo se ha podido diferenciar la mitología de la realidad presente en los textos que recogen la leyenda de la *tixotropía* en pintura, así como aproximarse al estudio de los conceptos reológicos y ensayar científicamente algunos de los aglutinantes calificados como *tixotrópicos*, y establecer en cada caso el uso correcto o incorrecto del término.

Objetivos específicos

- El primer objetivo ha sido revisar los textos y manuales referidos a los materiales y técnicas pictóricas, desde el siglo XV hasta el siglo XX, en los que se hace referencia a los aglutinantes con comportamiento tixotrópico. Recopilar las recetas en las que se describen los componentes, proporciones y uso, estableciendo tanto los ingredientes como el comportamiento que se les atribuye.
- El segundo objetivo ha sido identificar los términos reológicos relacionados con cada uno de los aglutinantes comercializados en la actualidad, permitiendo una clara distinción entre *tixotropía* y *pseudoplasticidad*.
- El tercer objetivo ha sido desarrollar un método analítico específico para el ensayo de aglutinantes que permita el estudio de sus propiedades reológicas, que incluye la determinación del uso correcto o incorrecto del término reológico que describe físicamente cada caso.
- El cuarto objetivo ha sido caracterizar físicamente los aglutinantes actualmente distribuidos por diferentes marcas comerciales y denominados tixotrópicos por las mismas.
- El quinto objetivo ha sido realizar un estudio comparativo entre estos aglutinantes comerciales que responden a diferentes marcas pero que presentan características similares.

Metodología

El desarrollo de esta investigación se ha iniciado con una amplia búsqueda y revisión bibliográfica en diferentes archivos y fondos tanto de museos (Museo del Prado, Museo San Pío V, Museo de San Telmo), como de investigadores (Leslie Carlyle) e instituciones (Doerner Institute, Google Books Library Project). Igualmente se ha recurrido a los fondos de diferentes universidades (Universidad Complutense de Madrid, Universidad Politécnica de Valencia, Universitat de València Estudi General) y otras instituciones (Instituto de Patrimonio Cultural en España y Smithsonian Institution).

A partir de la lectura de una amplia variedad de manuales, tratados y fichas técnicas de intervenciones restaurativas, se ha constatado la frecuente adición de diversas sustancias a los aglutinantes grasos con el fin de cambiar en ellos sus propiedades ópticas y físicas. Los aglutinantes así preparados han sido calificados como *tixotrópicos* y su uso se remonta a la época de Van Eyck y Rubens. Ya desde muy pronto se les atribuyeron propiedades fascinantes.

A pesar de la gran cantidad de literatura artística que se ha logrado recopilar relacionada con este tema, se ha constatado la escasez de documentos científicos que demostraran la teoría de la *tixotropía* en pintura artística, a diferencia del amplio desarrollo que esta ciencia ha tenido en otros campos.

Asimismo, la literatura científica publicada sobre caracterización reológica de aglutinantes pictóricos es muy escasa y los testimonios que poseemos proceden, por un lado, de la literatura artística y, por otro, de la información aportada por las propias marcas comerciales.

Por lo anteriormente expuesto, en la segunda parte de esta investigación se ha procedido a estudiar de forma experimental algunos aglutinantes comercializados en la actualidad y que según sus correspondientes fabricantes han sido elaborados según recetas antiguas. Los aglutinantes seleccionados son fabricados por las casas Lefranc et Burgeois, Sennelier, Winsor & Newton, Roberson & Co, Talens, Schmincke y Kremer Pigmente.

Han sido analizados en un reómetro rotatorio de esfuerzo controlado, RheoStress 1 (ThermoHaake, Alemania) que procesa los datos que obtiene mediante un software propio que lo controla mecánicamente y permite recopilar y mostrar de forma gráfica los datos. Estos análisis han sido realizados en el laboratorio de Reología del Departamento de Física de la Tierra y Termodinámica de la Universidad de Valencia.

Con el fin de evaluar la pseudoplasticidad de los aglutinantes se han realizado curvas de flujo, midiendo la viscosidad para diferentes velocidades, velocidad desde valores muy pequeños, cercanos al reposo hasta velocidades de agitación del pincel. Las curvas obtenidas se han ajustado a los modelos de Carreau y de Ostwald.

A partir de las curvas de flujo en función del esfuerzo aplicado se han obtenidos los esfuerzos umbrales de las diferentes muestras.

Además, se ha caracterizado la viscoelasticidad de las muestras realizando ensayos oscilatorios de pequeña amplitud, que permiten obtener los módulos elástico y viscoso en función de la frecuencia de oscilación aplicada. Ambos módulos se han ajustado a funciones empíricas para facilitar las comparaciones y el análisis.

Por otra parte, para analizar la tixotropía de las muestras, es decir, la variación de la viscosidad con el tiempo de agitación y su posterior recuperación, se ha diseñado un ensayo consistente en medir la evolución del módulo elástico antes y después de realizar una agitación a velocidad constante. La viscosidad en función del tiempo se ajustó al modelo de Weltmann y se establecieron tanto los porcentajes de pérdida de viscosidad como de pérdida y recuperación del módulo elástico.

Por último, también se han realizado ciclos de histéresis midiendo el esfuerzo de cizalla con velocidades en sentido creciente y decreciente tras un tiempo de agitación a máxima velocidad, para tener en cuenta tanto la tixotropía como la pseudoplasticidad. Así mismo, se han realizado ensayos de creep-recovery, midiendo la deformación relativa a un esfuerzo constante, con el objetivo de visualizar el comportamiento viscoelástico de las sustancias estudiadas y la recuperación de la deformación al cesar el esfuerzo.

Estructura

El desarrollo de esta Tesis Doctoral se ha estructurado en dos partes bien diferenciadas con seis capítulos en total, las conclusiones y un anexo.

En la Parte I se ha revisado de forma pormenorizada la literatura artística que hace referencia a este tipo de aglutinantes, abarcando un período largo: desde el siglo XVI hasta nuestros días. Se han estudiado una gran variedad de textos relacionados con un posible comportamiento *pseudoplástico* y *tixotrópico* de aglutinantes grasos y sus combinaciones a través de diferentes mezclas de materiales que veremos en las páginas posteriores.

En la Parte II en primer lugar se ha realizado una aproximación a los conceptos reológicos con el fin de facilitar al lector la comprensión del texto y plantear la adecuación de los términos físicos a la literatura artística expuesta en el capítulo anterior. Se muestra la evolución del término *tixotropía* y su confusión con la *pseudoplasticidad* cuya diferenciación y relación son aclaradas.

En este mismo capítulo, se presentan tanto los materiales (aglutinantes para óleo de diferentes marcas comerciales) como los procedimientos científicos empleados para su análisis. Como se puede observar en el mismo, se ha realizado una división en la caracterización reológica: en primer lugar se han estudiado por marcas comerciales y, en segundo lugar, atendiendo a las características comunes (consistencia, materiales, procedencia de la receta...etc) entre aglutinantes por considerar esta última muy relevante en el terreno de estudio que nos ocupa, especialmente.

Estudios y evidencias científicas que han permitido establecer comparaciones entre la Parte I (centrada en el estudio de la evolución histórica) y los resultados mostrados en este segundo apartado de la Parte II. Estos datos aportados por la ciencia y analizados desde la reología han permitido conocer la estructura interna y comportamiento físico de los aglutinantes objeto de estudio.

La novedad mostrada en este proyecto de investigación radica en que es el único texto específico que aborda el tema planteando una comprobación científica de los aglutinantes que ayuda a poder diferenciar de forma clara cuál es el comportamiento que conforman la teoría de la tixotropía en pintura.

Las conclusiones principales de esta Tesis han sido establecer de forma adecuada la terminología asociada al comportamiento reológico de los aglutinantes estudiados, identificando y enumerando en muchos casos las diferentes recetas existentes en la literatura relacionada con los aglutinantes considerados tixotrópicos. Asimismo, se ha podido establecer la relación existente entre los materiales de los aglutinantes y su comportamiento reológico permitiendo su clasificación a través de características comunes.

Este estudio pretende acercar la física a la pintura y puede ser de gran valor ya que a través del mismo se puede caracterizar el posible comportamiento reológico de los aglutinantes oleosos. Este hecho permite el conocimiento del posible envejecimiento y alteraciones producidas en las obras por el uso de los mismos y son determinantes para, en un futuro próximo, poder establecer la idoneidad de los tratamientos de restauración de las obras realizadas con aglutinantes que posean estas características físicas.

Como complemento a lo anteriormente descrito, se incluye un Anexo con el glosario de términos más empleados, las comunicaciones y artículos presentados así como las fichas de datos de seguridad (FDS) de algunos de los productos ensayados aportadas por las marcas estudiadas a través de sus páginas web o de ellos de forma directa.

PARTE I:
REVISIÓN HISTÓRICA DE LOS AGLUTINANTES
TIXOTRÓPICOS

En esta parte se realiza una revisión histórica de las distintas combinaciones de materiales que han generado los aglutinantes grasos tradicionalmente utilizados en pintura artística. Esta revisión se fundamenta en la recopilación y lectura de textos y recetas que abarcan desde el siglo XV hasta nuestros días.

Según la literatura consultada, estos aglutinantes eran el resultado de la mezcla de diferentes sustancias y todos ellos respondían a una composición común que, de manera general, incluye como componente principal un aceite secante (aceite de linaza o de nuez), al que se adicionan otras sustancias que cumplen diferentes funciones; así, algunas aportan resistencia y rigidez (resina dammar, almáciga o sandaraca y/o goma arábica), otras actúan como plastificantes o modificadores de la rigidez de los anteriores (cera de abejas y/o huevo) y también era frecuente la adición de diluyentes (esencia de trementina o de espliego). De forma opcional se podían añadir secativos, tales como litargirio o blanco de plomo que, debido a su toxicidad, han sido sustituidos por los secativos de cobalto y zirconio.

En la actualidad, las marcas que comercializan productos de Bellas Artes utilizan como reclamo el conocer las recetas elaboradas por los antiguos maestros, a partir de las cuales crean sus propias versiones, bien sea manteniendo los mismos materiales de origen natural o bien sus herederos sintéticos.

Capítulo 1

Los aglutinantes grasos en la historia de las técnicas pictóricas

Las recetas que se exponen en las siguientes páginas forman parte de la considerada teoría de la tixotropía en pintura, que tienen su origen en los tratados y manuales artísticos (Fig. 1.1) escritos por autores de renombre tales como Max Doerner (1870-1939), Jacques Maroger (1884-1962) y Charles Eastlake (1836-1906), quienes afirmaban conocer las recetas de los aglutinantes secretos de los grandes maestros y a los que se atribuía un peculiar comportamiento físico [Aguilar, 2009]. Esta teoría se sigue manteniendo en textos más recientes cuando se indica que “Este efecto permite la superposición de capas de pintura en fresco sin que éstas se mezclen entre sí, siendo utilizado empíricamente desde Van Eyck hasta Rubens” [Gómez, 2004: 51]



Figura. 1.1. Algunos manuales y tratados de pintura de los siglos XIX y XX¹.

Los primeros textos en los que se recogen estas especiales características de los aglutinantes grasos datan de finales del siglo XIX y abarcan hasta la primera mitad del siglo XX; sin embargo, durante esas décadas este comportamiento no fue calificado como *tixotrópico*, puesto que este término y su correspondiente definición son posteriores. Hay que esperar a la primera mitad del siglo pasado, concretamente al año 1927, para que este concepto sea introducido por Péterfi [Péterfi, 1927];² años después, ya se ha considerado dentro de la

¹ Fuente: Pilar Aguilar

² Etimológicamente, el término acuñado por T. Péterfi (1883-1953) tiene el significado de "que cambia cuando se toca"

descriptiva de las técnicas pictóricas, tanto en los textos que hacen un enfoque científico [Masschelein-Kleiner, 1983: 12-16; Delcroix, Havel, 1988: 204-224] como en los que se refieren al estudio de la producción artística de ciertos pintores. Como ejemplo de esto último, tenemos el texto de E. Van de Wetering dedicado a la técnica pictórica de Rembrandt, en el que el autor se refiere a esta propiedad y su importancia en el resultado de la obra pictórica del artista describiendo el peculiar comportamiento de los aglutinantes tixotrópicos indicando lo siguiente: “*la masa en forma de gel se secaba al estar en reposo y recuperaba su estructura con el simple contacto con el pincel*” [Van de Wetering, 1997: 243]. Actualmente, este comportamiento se considera propio de los aglutinantes pseudoplásticos, que se diferencian de los tixotrópicos por ser fundamental en estos últimos el factor tiempo.

Además del comportamiento físico descrito por la reología, algunos autores afirman que el interés de este tipo de aglutinante se debe a que permiten lograr otros efectos, tales como la aplicación de texturas superficiales que presentan mejor secado que los empastes realizados solamente con aceites secantes³. Esta peculiaridad posibilita la realización de correcciones rápidamente debido a la recuperación de la viscosidad cuando el medio es modelado con el pincel y, además, facilitan la creación de efectos luminosos y de transparencia, como consecuencia de la posible incorporación de sustancias resinosas. Todas estas características físicas, consideradas singulares, unidas a la inquietud del artista por mejorar su conocimiento sobre los grandes maestros, sirvieron para forjar una leyenda acerca de los secretos supuestamente no desvelados por éstos, en los que el término reológico de *tixotropía* actuó como una justificación de esta singularidad técnica. En nuestros días, todas estas circunstancias son explotadas comercialmente por las empresas que fabrican estos aglutinantes *tradicionales* con el objetivo de aumentar las ventas y mantener la *magia* considerada perdida que tienen las obras de arte antiguas.

1.1. Manuales y tratados de pintura de los siglos XV al XX

Los primeros textos dedicados a recoger las recetas y métodos de pintura al óleo constatan que, desde los inicios de esta técnica pictórica, comenzaron a incorporarse los primeros aditivos al aceite con el objetivo de modificar el comportamiento físico de la pincelada y su acabado. Esta circunstancia llevó a crear una leyenda en relación a estas recetas, según la cual, se consideraba que guardaban los secretos perdidos de los grandes maestros. En paralelo al aumento del número de manuales y tratados de pintura surgen las primeras marcas comerciales dedicadas a la venta de materiales artísticos. Estas marcas no podían obviar todas esas recetas heredadas del pasado, por lo que pronto se incorporaron a la industria moderna y se desarrollaron en gran medida en la edad contemporánea.

Directores de importantes instituciones como Eastlake (1836-1906) quien fue el primer director de la National Gallery, o Van de Wetering (1938), responsable del proyecto *Rembrandt Research Project*, así como conservadores de grandes museos como es el caso de

³ En este caso, se está haciendo alusión a la viscosidad de un aglutinante

Maroger (1884-1962) en el Louvre y pintores como Doerner (1870-1939), realizaron ciertas interpretaciones a partir de la lectura de los cuadernos de artistas o a través del análisis visual de las obras en los museos. A su vez, químicos como Laurie o Masschelein-Kleiner aportaron información complementaria desde el punto de vista físico-químico, dentro del marco de los estudios científico-técnicos cuya implantación en el campo del estudio del Patrimonio estaba afianzándose. Es importante considerar la fecha de publicación de los tratados de pintura que se comentan en los siguientes párrafos, especialmente en el caso de los editados en el siglo pasado. A este respecto, se advierte que algunos autores han podido ver su redacción influida por las primeras definiciones de los términos científicos asociados al estudio del comportamiento de los fluidos. De este modo, Sabin en su texto de 1920 menciona los fluidos de Bingham, autor que en esa década realiza una primera aproximación al término de reología. Otro ejemplo es Maroger (1884-1962) que debió conocer la primera definición de tixotropía realizada en 1927 por Péterfi y que se incluirá posteriormente en el *Chambers Dictionary of Science and Technology* publicado en 1971, si bien en ambas publicaciones este concepto se confundía con la descripción actual de *pseudoplasticidad*.

Existe una amplia literatura relacionada con los materiales y técnicas pictóricas [Bordini, 1995; Viñas, 1998; Báez, y San Andrés, 2001]. En los siguientes apartados se comentan los manuales y tratados de pintura en los que se hace referencia a los aglutinantes grasos. Esta revisión se inicia con el texto de Cennini, continúa con los editados en los siglos XVI y XVIII y, de forma más amplia, se centra en los publicados en los siglos XIX y XX.

Cenninno Cennini (1360-1427). *El libro del arte* (ca. 1400)

La referencia de Cennini a los aglutinantes grasos es muy somera. En el capítulo XCI este pintor italiano comienza las explicaciones relativas al trabajo del aceite para temples indicando lo siguiente: “*echa por cada libra de aceite una onza de barniz líquido, que sea bueno y claro; ese aceite es bueno para mordientes*” [Cennini, 1982: 136].

Anónimo. *Manuscrito de Estrasburgo* (S. XIV-XV)

Este Manuscrito anónimo que originariamente se encontraba en la biblioteca de Estrasburgo fue destruido como consecuencia del incendio de 1870. Afortunadamente, antes de este accidente fue traducido por Eastlake que lo incluyó en su obra *Methods and materials of painting of great schools and masters* publicada en 1847. La receta que recoge Eastlake en la que se hace referencia a un medio oleoso indica que está formado por una cantidad muy pequeña de una resina dura y un barniz al aceite cocido (ámbar o copal), que se mezclan con cada color en la paleta antes de comenzar la pintura; la receta específica que se añade “*una gota o dos*”. Recomendaba el autor inglés la adición de una parte muy pequeña de resina, entre 2 y 4%, lo que proporcionaba una superficie de brillo moderado [Eastlake, 1847: 353].

Leonardo da Vinci (1452-1519). *Tratado de pintura* (ca. 1500)

Este tratado sigue el modelo de Cennini y nos desvela algunas de las técnicas empleadas por el propio pintor [Da Vinci, 2004: 432-433]. Así, nos indica que el aceite que empleaba estaba

formado por “*semillas de mostaza machacadas con aceite de linaza*” mientras que el barniz era resina de enebro disuelta con esencia (no indica tipo), siendo el resultado una mezcla de color ámbar claro. No se mencionan en el texto otras combinaciones para pintar.

Giorgio Vasari (1511-1574). *Vidas de los más excelentes pintores, escultores y arquitectos* (1550)

Se trata de uno de los primeros textos en los que hay claras referencias a las técnicas pictóricas y en especial a las utilizadas por los grandes maestros. Se presenta como un extenso escrito de carácter biográfico, en el que también se recogen conocimientos procedentes de la tradición oral, con interesantes descripciones de las técnicas y procedimientos pictóricos empleados por los artistas de su tiempo.

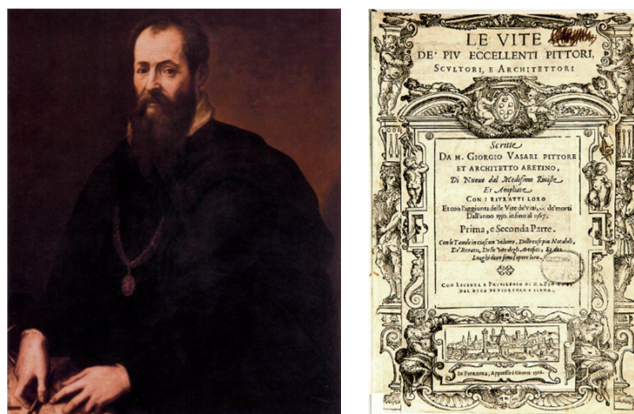


Figura 1.2: Izquierda: “Autorretrato” (1550 – 1567), Giorgio Vasari. Óleo sobre lienzo. Galleria degli Uffizi (Florencia)⁴. Derecha: Portada de la segunda edición de *Le vite de' più eccellenti pittori, scultori e architettori*.⁵

De este modo Vasari, escritor, arquitecto y pintor (Fig. 1.2), explica cómo Jan Van Eyck amasaba los pigmentos con aceite de nuez o de linaza, descartando, por tanto, la idea de que se emplearan otras mezclas complejas con cera. Asimismo, señala que Van Eyck cocía el aceite con otros materiales que le debían aportar brillo para que no necesitara un barnizado posterior [Vasari, 1550: 187]. Esta descripción podría tener relación con la preparación de lo que actualmente se conoce como aceite standolizado (*stand oil*) o con la elaboración de un aceite secante con litargirio; pero en cualquier caso resulta evidente que el aceite no se usaba crudo.

Según algunos autores, esta afirmación de Vasari podría tener relación con la preparación del aceite descrita en el Ms. de Eraclius (s.XI-XII), en la página 232 [Merrifield, 1849: 236] indica que se hervía el aceite con una pequeña cantidad de cal disuelta y luego se filtraba. Además, especifica que cuando está frío se mezcla con blanco de plomo y se pone al sol durante un mes. Según lo anterior, se puede interpretar que un aceite espesado con este proceso contiene jabón de cal y origina un aceite standolizado que contiene secativo de plomo. Asimismo, según Eastlake, en la receta traducida a través de Merrifield [Merrifield,

⁴ Imagen tomada de <http://www.wga.hu/art/v/vasari/1/08selfpo.jpg> [acceso on line 24-12-16]

⁵ Imagen tomada de <http://biblioteca.ucm.es/foa/28508.php> [acceso on line 24-12-16]

1849] de este mismo manuscrito se prescribe que “*el aceite se cuece con huesos viejos y piedra pómez. Se añade una pequeña cantidad de cal disuelta al 3%. Se aclara y adquiere una consistencia espesa*” [Eastlake, 1847: 245].

Narra Vasari en estas *Vidas* la de Antonello da Messina (ca.1430-1479), pintor renacentista italiano (Fig. 1.3), quien se puso a probar diversas clases de colores y, como le deleitaba dedicarse a la alquimia, preparó muchos aceites para hacer barnices y otras cosas, de acuerdo con la inclinación de todos los individuos investigadores como él [Vasari, 1550: 301]. Pero aunque muchos intentaron descubrir algún método semejante, nunca descubrieron una buena técnica, por mucho que usaran barniz líquido y otras clases de colores mezclados con el temple. Entre quienes realizaron en vano tales experimentos estaban Alessio Baldovinetti (1427-1499), Pesello (1367-1446) y muchos otros, ninguno de los cuales logró producir obras tan bellas y excelentes como las que realmente buscaban.



Figura 1.3. “The battle of Marciano in Val di Chiana” (1570-1571). Giorgio Vasari. Óleo sobre lienzo. Palazzo Vecchio Museum (Venecia)⁶.

Siguiendo con el relato referido a da Messina, Vasari indica que el pintor italiano, tras investigar con sustancias puras o mezcladas entre sí, encontró finalmente que el aceite de linaza y el de nuez, entre otros tantos que había probado, eran los más secantes. Además, estos mismos aceites hervidos con otras de sus mezclas, produjeron el barniz que él y todos los pintores del mundo habían deseado profundamente. Después de hacer experimentos con muchas otras cosas, vio que si mezclaba los colores con esta clase de aceite les daba una gran solidez y que, secos, no sólo no temían el agua sino que, además, se volvían muy intensos y brillantes de por sí, sin necesidad de barnizarlos. Y lo que le pareció maravilloso, es que esos colores se mezclaban infinitamente mejor que el temple [Vasari, 1550: 187]

Respecto al pintor Leonardo da Vinci, Vasari menciona que las indagaciones realizadas por da Messina no tenían ni punto de comparación con las realizadas por el florentino. En este sentido Vasari indica que éste efectuó curiosos experimentos en busca de aceites para pintar y

⁶ Imagen tomada de Wikipedia https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/b/ba/Giorgio_Vasari_-_The_battle_of_Marciano_in_Val_di_Chiana_-_Google_Art_Project.jpg [acceso on line 24-12-16]

de barnices para conservar las obras pintadas. Leonardo se puso a destilar aceites y hierbas para hacer barniz, por lo que el Papa Sixto IV exclamó: *“Este hombre jamás hará nada, pues comienza por pensar en el fin de la obra antes de comenzarla”* [Vasari, 1550: 290]

Julius Caesar Ibbetson (1759-1817). *An Accidence or Gamut of Painting in Oil and Water Colours* (1803)

Este acuarelista inglés (Fig. 1.4) fue el precursor del medium conocido como *gumption*, resultado de sus innumerables intentos por conseguir un producto con el que pudiera reproducir la pincelada que había observado en los grandes maestros. Ibbetson hace el siguiente comentario referido a este medium: *“Le di un nombre ridículo “gumption” con el que es universalmente conocido; a pesar de esto a los pocos a los que se lo comuniqué recuerdan perfectamente cómo hacerlo correctamente, aunque su preparación es dificultosa para dotarle de la consistencia adecuada para su uso. La forma de este aglutinante es la que observé en las obras de los grandes maestros, de manera que he podido restaurar e imitar el trabajo de algunos de ellos de forma exquisita lo que me produce un gran placer”* [Ibbetson, 1828: 12]

El *gumption* de Ibbetson tenía como aceite secante el de linaza, por su transparencia y secado rápido respecto a otros aceites. Recomendaba el pintor que se mezclara especialmente con las tierras, como el marrón Van Dyck, con el objetivo de usarlo en veladuras y colores transparentes. [Ibbetson, 1828: 12].

La receta descrita por este acuarelista inglés para su preparación es la siguiente: *“Coge media onza de resina almáciga y elimina todas las impurezas con cuidado. Añade un poco más de un tercio de azúcar de plomo en cantidad no en peso, ya que éste es mucho más pesado que la resina. Amásalos en aceite de linaza crudo. En poco tiempo se volverá rígido; entonces añádele aceite para hacerlo fino de manera que luego se deslice con facilidad. Deposítalo en un bote y de nuevo amásalo en pequeñas cantidades sobre una losa [...] Mezclados con gumption, todos los colores se vuelven más o menos transparentes”* [Ibbetson, 2005: 38-45]



Figura 1.4. “Autorretrato” (1804), Julius Caesar Ibbetson. Óleo sobre lienzo. National Portrait Gallery (Londres)⁷.

⁷ Imagen tomada De National Portrait Gallery <http://www.npsg.org.uk/collections/search/portrait.php?search=ap&npgno=6267&eDate=&lDate=> [acceso on line 29-12-16]

Jean François Léonor Merimée (1757-1836). *De la Peinture a l'Huile* (1830)

El literato francés, reconocido por ser un gran hombre de letras y viajero intrépido, es citado como referente en todos los textos publicados a partir de la mitad del siglo XIX por tratarse de una autoridad en el mundo del arte. Sus conocimientos sobre pintura y materiales pictóricos quedan recogidos en su texto *De la Peinture a l'Huile* publicado en 1830 (Fig. 1.5).

Merimée denunció la incapacidad de los artistas de su época para copiar con exactitud las obras de arte de los antiguos maestros, no por falta de dominio del dibujo o del color (que lo tenían) sino porque eran incapaces de igualar los conocimientos en técnicas pictóricas de sus predecesores. A este propósito, el escritor francés propuso diferentes recetas para crear barnices basadas en aceite cocido, resina y/o litargirio:

- 1) Mezcla de ámbar y aceite de nueces espesado al sol; receta de Leonardo da Vinci [Merimée: 1830: 13]
- 2) Olio cotto: aceite de nuez cocido fuertemente en una disolución con litargirio en gran cantidad. Esta preparación se puede usar de base para añadir al barniz. Esta mezcla deviene en una especie de pomada que contiene todas las cualidades deseables de un barniz que se puede incorporar a los colores [Merimée: 1830: 35]
- 3) Medium a base de mástic y de cera de abejas fundido de forma que se crea un aceite secativo blanco; receta de la escuela flamenca y seguida por el pintor francés Proud'hon (1758-1823) [Merimée: 1830: 34]

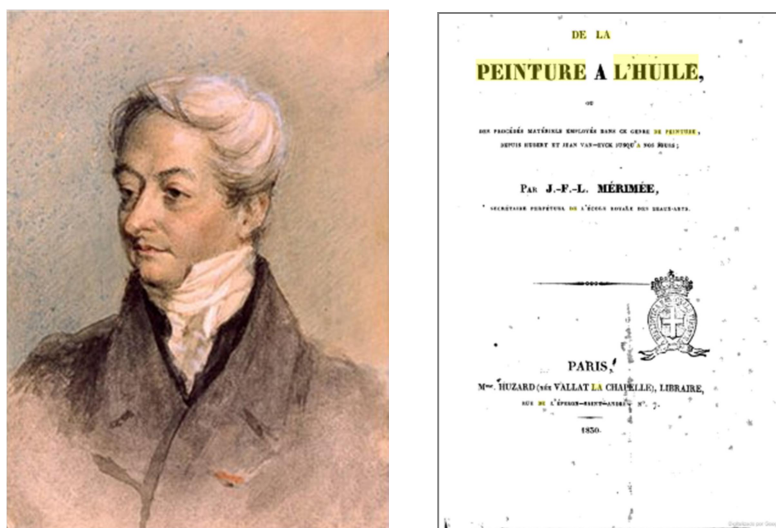


Figura 1.5. Izquierda: Retrato de Jean François Léonor Merimée⁸; Derecha: primera página de *De la peinture a l'huile*, edición de 1830.

⁸ Imagen tomada de Nôtre Histoire http://notrehistoire.ch.s3.amazonaws.com/photos/2012/05/b73c40bf4669489c_jpg_530x530_q85.jpg [acceso on line 24-12-16]

Sin embargo, el estado de conservación de las pinturas trabajadas con esta oleoresina es muy malo como atestigua la obra de Proud'hon “Cristo en la cruz” expuesta en el Museo del Louvre (1758).

Charles Lock Eastlake (1793-1865). *Methods and materials of painting of great schools and masters* (1847)

El pintor y escritor inglés Charles Eastlake realizó su propia aportación al conocimiento de las técnicas pictóricas mediante la publicación del libro originalmente titulado *Materials for a history of oil painting*, en su primera edición de 1847 y formado por un único volumen (Fig. 1.6). El segundo volumen será escrito a posteriori pero no fue publicado hasta 1960, año en el que se unieron los dos volúmenes en el libro *Methods and materials of painting of great schools and masters*. Este texto, junto con otros de carácter literario escritos por Eastlake, fueron de gran influencia en los círculos artísticos de su época debido a que el autor inglés ostentó altos cargos como la presidencia del Royal National y, con posterioridad, la dirección de la National Gallery de Londres de la que fue su primer Director.

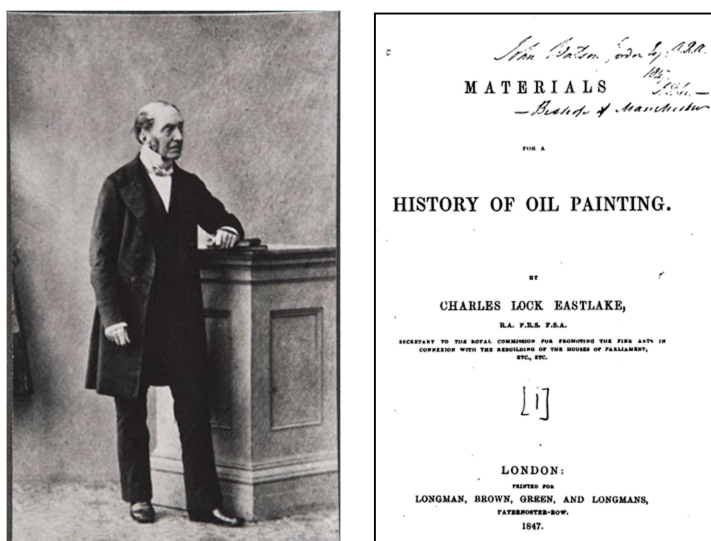


Figura 1.6. Izquierda: Retrato de Sir Charles Lock Eastlake. The National Gallery (Londres)⁹; Derecha: Portada de la primera edición de *Materials for a history of oil painting*.

Según Eastlake, el uso de resina, de la que no especifica el tipo, para crear aglutinantes de “*un comportamiento sin igual*” es muy anterior al siglo XIX y la sitúa en la época de los primitivos flamencos, afirmando en su libro que Van Eyck (1390-1441) empleaba una mezcla de barniz duro (ámbar, en concreto) con aceite que luego volvía a emplear como barniz final [Eastlake, 1847: 58-59].

Eastlake defiende también la presencia de ámbar de forma ocasional en los aglutinantes de Rafael (1483-1520). El ámbar mencionado es definido como un barniz líquido (*vernice liquida*) y era añadido al aceite de clavo, creándose así una oleoresina. Sin embargo, este

⁹ Imagen tomada de National Gallery Libraries and Archives: <https://www.nationalgallery.org.uk/paintings/research/the-eastlake-travel-diaries> [acceso on line 24-12-16]

medio no sería el empleado para aglutinar todos los colores, así, los azules y los negros serían ligados con aceite de clavo y se sustituiría el ámbar por una resina menos dura, como la almáciga.

Respecto al medium empleado por Leonardo da Vinci, Eastlake ofrece en el texto su propia interpretación diciendo lo siguiente: “mezclaba aceite de clavo y polvo de resina sandárica a partes iguales y los calentaba” [Eastlake, 1847: 87-115]. Éste era el barniz llamado *eterno* que, además, contenía partículas de cristal como secativo.

La técnica pictórica de Rembrandt (1606-1669) también será sometida a estudio en su libro. Tanto el inglés Eastlake como el francés Eugène Fromentin verán en Rembrandt la figura de un alquimista. En relación a esta idea, el primero afirma lo siguiente: “*Rembrandt combinaba la ausencia o presencia de transparencia mediante la adición de cera...Las zonas más ricas del cuadro seguramente fueron pintadas con un aceite espesado...*” [Eastlake, 1847: 506], comentarios que estaban avalados por los análisis científicos de la época realizados en la National Gallery, y cuyos resultados indicaban que las zonas más claras estaban compuestas de pigmento aglutinado con aceite de lino cocido, resina almáciga y acetato de plomo en vez de óxido de plomo.

Los aglutinantes que Eastlake atribuye en su libro a Van Eyck y Rafael son oleorresinas, sin embargo, el medio atribuido a Rembrandt parece ser más complejo al presentar cera en su composición.

Mary Merrifield (1804-1889). *Original treatises on the art of painting* (1849)

Esta autora menciona que, para la aplicación de veladuras, el barniz se mezcla generalmente con los pigmentos. En la práctica, sin embargo, según comenta Merrifield, no parece que esto se realice de forma generalizada y un mismo artista puede emplear diferentes materiales en un mismo proceso pictórico. En algunas ocasiones, se dice que sólo se usó aceite o que se añadía barniz durante la aplicación de color. En la escuela italiana, por ejemplo, el barniz fue usado frecuentemente no sólo en la realización de veladuras sino también en imprimaciones y en las sombras [Merrifield, 1849: 275-276].

George Field (1777?-1854). *Rudiments of the painters' art; or, A grammar of colouring, applicable to operative painting, decorative architecture, and the arts* (1850)

Field tuvo una gran reputación en Inglaterra a través de sus textos sobre la teoría del color, pigmentos, colorantes y materiales pictóricos en general [Field, 1835; Field, 1850]. Se trata del primer autor que menciona la respuesta de los aglutinantes oleosos al efecto de la pincelada, tal vez debido a su doble formación como artista y químico.

Es en el tratado sobre los *rudimentos de la pintura* donde hace referencia a estos medios. En este texto explica las muchas tentativas realizadas en el ejercicio pictórico, todas ellas dirigidas a unificar en una única técnica las ventajas de las dos grandes técnicas pictóricas: al aceite y al agua, bien sea entremezclando ambos procesos o bien mediante la creación de un

único vehículo (emulsión) que permitiera la miscibilidad de ambos fluidos; este nuevo vehículo descrito como *gelatinoso* es denominado técnicamente como *medium* [Field, 1850: 131]. Con respecto a los mediums, Field indica que las gomas añadidas al agua pueden ser combinadas con aceite de lino y otros aceites, y hacen que la pincelada se mantenga en su sitio una vez aplicada. Además de las gomas, recomienda los almidones e indica que podrían servir para el mismo propósito [Field, 1850: 130]. Sin embargo, según este mismo autor, estas mezclas son química y mecánicamente inferiores, siendo una excepción la mezcla de goma laca y bórax que es una mezcla interesante, tanto para aceite como para agua, al presentar ciertas ventajas (no contrae al secar, se mezcla bien, etc...).

En este mismo texto el autor recomienda a los artistas de su época que adopten el conocido como proceso pictórico indio, cuyo origen desconocemos, 3 indica que la laca permanece jabonosa y miscible en agua por la acción del bórax. Su receta de preparación dice lo siguiente: “1 parte de bórax disuelta en 12 de agua hirviendo se añade en partes iguales a un barniz de laca blanco” [Field, 1850: 131].

De este modo, comenta este autor, se crea un aglutinante transparente y líquido que fluye muy bien con el agua y que, aunque con cierta dificultad, podría emplearse en lugar del aceite secante.

Por otro lado, respecto a las observaciones que Field realiza referidas a los aglutinantes más empleados, señala que los vehículos gelificados como el *megilp* o el barniz inglés eran los favoritos de los pintores iniciados (es decir, los pintores noveles). De este modo, se desmarca de las afirmaciones que indicaban que este medio era empleado por pintores experimentados como Turner o Reynolds con el objetivo de imitar la pincelada de los grandes maestros. Estos aglutinantes estaban compuestos por una parte o más de barniz almáciga fuerte disuelto en dos partes de aceite de linaza u otros aceites con sales de plomo. Proporcionaban una textura gelatinosa y permitían el trabajo libre con el pincel manteniendo la pincelada en su sitio [Field, 1850: 130].

Siguiendo en la línea de los mediums formados por la mezcla de más de un aglutinante, Field se refiere al *gumption*, e indica que es el resultado de la adición de no más de una octava parte de acetato o azúcar de plomo a una mezcla de aceite y barniz fuerte. La presencia de plomo podía provocar la alteración del ultramar y las lacas y en este sentido comenta que, en este caso, la adición de óxido de plomo puro, en forma de litargirio molido de forma muy fina evitaría crear un medio que se degradara con facilidad; concretamente recomienda la adición de 1 parte de litargirio por 2 de aceite de lino o nuez, 6 partes de aceite de cera de abejas y barniz mástic llamado *Barniz Italiano* [Field, 1850: 131].

William Jabez Muckley (1829-1905). *A handbook for painters and art students* (1882)

Fue un pintor inglés especializado en la pintura de naturaleza muerta que ejerció como docente y director de la Manchester School of Art. Se cree que la profesión de su padre (vidriero) tuvo una gran influencia en la elección de los acabados brillantes que muestran sus

los mediums a base de almáciga usados durante los últimos 100 años habían sido la causa de deterioro más común en las pinturas [Muckley, 1860: 46]. De hecho, advertía que cuando el barniz de una pintura se eliminaba y ésta había sido pintada con megilp con base de mástic, la obra se encontraba en una situación de gran peligro, puesto que los disolventes empleados para la eliminación de barnices también disuelven el megilp y muchas obras se han visto dañadas como consecuencia de este proceso [Muckley, 1860: 47].

Jules Wauters (1845-1916). *The flemish school of paintings* (1885)

Este profesor belga de historia del arte comienza su aproximación al estudio de los aglutinantes pictóricos empleando las palabras de Vasari: “*el óleo fue una invención espléndida, un gran logro en el arte de la pintura cuando se descubrió que el aceite se podía utilizar para pintar, su primer descubridor era nativo de Flandes, Juan de Brujas*” [Wauters, 1885: 35].

Según Wauters, Jan Van Eyck debió estar muy insatisfecho con la manera de pintar a la antigua y le inquietaba sobremanera el largo proceso de secado del aceite. Sus conocimientos en alquimia le permitieron realizar experimentos que le llevaron a descubrir el aceite secativo sin necesidad, a partir de entonces, de exponer al sol la pintura pintada al óleo para que seicara. El pintor obtenía este medio mezclando aceite de linaza y nuez con otros ingredientes. Tras este primer paso exitoso, continuó con sus experimentos y observó que los colores mezclaban mejor con aceite que con agua creando una pintura más firme, poderosa y brillante. Realizado este descubrimiento, Wauters concluye que la pintura antigua a través de barnices al aceite fue descartada y pronto se empezó a pintar al óleo de forma pura, transparente y con un barniz incoloro añadido a éste que aseguraba la transparencia de los colores [Wauters, 1885: 33].

Daniel Burleigh (1859-?). *The painter in oil. A complete treatise and the principles and technique necessary to the painting of pictures in oil colours* (1903)

Este autor norteamericano tuvo formación artística, pero no llegó a poseer un título oficial. Comienza su texto definiendo qué es un vehículo y su uso: “*Un vehículo es un líquido que se mezcla con el color para hacerlo fluir. Los vehículos contribuyen a la permanencia de los pigmentos pudiendo preservarlos o deteriorarlos*”. Continúa indicando su preferencia por un uso escaso de los aceites, siendo los de amapola y linaza los que recomienda, después de ser expuestos al sol para blanquearlos y retrasar su oscurecimiento con el paso del tiempo. Es en este punto cuando indica que las oleorresinas (formadas por barnices disueltos en alcohol, trementina o aceite) han sido recomendadas históricamente para trabajar con pigmentos que interaccionan entre ellos en presencia de aceites, así como con secativos y espesantes para añadir consistencia a la pintura [Burleigh, 1903: 123].

Ernst Berger (1857-1919). *Beiträge zur Entwicklungsgeschichte der Maltechnik* (1904)

El pintor alemán E. Berger defiende el uso generalizado de las emulsiones aceite-huevo, desde entonces ésta será recogida de forma continua por otros autores como Laurie (1861-

pinturas (Fig. 1.7). Muckley escribió varios textos relacionados con el dibujo y la pintura, entre los que destaca el titulado *A handbook for painters and art students* publicado en 1882. En el capítulo dedicado a los aglutinantes, afirma que éstos son los responsables de la durabilidad de las obras facilitando o acelerando su destrucción y, además, analiza las dos funciones de los vehículos; a este respecto, señala que primero se mezclan con los colores para proporcionar pinturas con capacidad de secar y, en segundo lugar, se usan para espesar colores transparentes con el objetivo de hacerlos útiles para la aplicación de veladuras. Indica que los aglutinantes han sido empleados también por los pintores primitivos combinando los aceites con los colores opacos. Para los colores luminosos recomienda el uso de poco medium que debe ser usado para espesar un color luminoso. Por último, indica que muchos mediums se reblandecen con el tiempo, cuando se usan en exceso, y este cambio es más visible en los colores claros que en los oscuros [Muckley, 1860: 40]



Figura 1.7. “Grapes” (1869), William Jabez Muckley. Manchester Metropolitan University Special Collections (Manchester)¹⁰.

Asimismo, este pintor británico alerta sobre el uso del megilp diciendo lo siguiente: “*Se debe recordar que todos los megilps forman parte de la práctica pictórica moderna. Sin duda, facilitan el trabajo especialmente en el proceso de velado. Es también un hecho que el uso indiscriminado de estos ha contribuido en gran manera al deterioro de muchas obras de arte. Numerosas recetas hemos heredado de la época de Van Eyck para la composición de vehículos pictóricos. Muchos de ellos combinan ámbar, copal y sandárica. Los dos primeros se han disuelto en nuez, amapola o aceite de linaza. El uso de ámbar ha caído por su oscurecimiento con el paso del tiempo y ya que el proceso de blanqueamiento se ha perdido*” [Muckley, 1860: 43-44].

Según Muckley, los pintores flamencos empleaban barniz copal y ámbar mezclados con aceite de lino o nuez para la realización de sus pinturas por lo que recomendaba el abandono en el uso de megilps (“*mezcla de aceite de lino con litargirio y mástic creando una sustancia espesa que permite trabajar de una manera muy agradecida*”) que tan libremente habían sido empleados por la escuela inglesa [Muckley, 1860: 46]. En esta misma línea, consideraba que

¹⁰ Imagen tomada de Art UK: <http://artuk.org/discover/artworks/grapes-71757> [acceso on line 26-12-16]

1949) o Ziloty (1915-1997) [Berger, 1904: 262], escritores a lo que se hará referencia más adelante.

Albert Abendschein (1860-?). *The secret of the old masters* (1909)

En *The secret of the old masters* este autor norteamericano afirma que sólo Joshua Reynolds (1723-1792) fue capaz de emular la técnica de los antiguos maestros llevándose su secreto a la tumba. Dentro de esta idea, sostiene que fue este pintor británico quien copió obras de Tiziano y de otros maestros venecianos, destacando que sus pinturas se han conservado igual de bien que los originales, lo que es indicativo no sólo de una emulación del dibujo, el color y la composición, sino también de la misma técnica pictórica.

La proximidad de las copias de Reynolds a los originales de los grandes maestros sorprendió a Abendschein, lo que le llevó a plantear que era imposible obtener esas transparencias a partir de la técnica pictórica moderna directa y en este sentido hace el siguiente comentario [Abendschein, 1909: 19]:

“Las obras de Rubens y Van Dyck que se encuentran como recién pintadas. ¿Usaron ellos los mismos materiales que los que empleamos hoy en día? ¿qué emplearon? El brillo y la riqueza que Reynolds atribuyó a Rubens como “un ramo de flores” fue producido por el barniz y el lúcido magilp? ¿por qué no? Y ¿dónde está la prueba? [...] para solucionar el problema comencé a experimentar el barniz sólo como medium [...] las transparencias obtenidas eran preciosas pero las dificultades para trabajarlo eran enormes [...] por lo que concluí que por el tedio y la lentitud es imposible que los artistas hayan trabajado con este método”. A partir de estas ideas, el autor comienza a elaborar sus propias recetas incorporando cera a diferentes resinas y bálsamos. La razón de esta incorporación es que este componente retrasa la oxidación de los barnices, la evaporación de las esencias y elimina el brillo del barniz. De este modo propone las siguientes mezclas: cera con trementina de Venecia, cera y ámbar, cera y mástic, cera y dammar, cera y copal, cera y bálsamo de copaiba, cera y aceite de trementina y otros barnices en diferentes proporciones; además recomienda que estas mezclas se realicen en frío (siempre y cuando sea posible), aunque destaca que las mejores son las realizadas en caliente. El aceite de espliego o los espíritus de la trementina fueron usados en todas las combinaciones en mayor o menor cantidad, aunque no indica la proporción.

Abendschein tenía claro que los maestros no realizaron sus pinturas sólo con pigmento y aglutinante (al que este se refiere como barniz), ya que consideraba que algunos de los efectos obtenidos con trementina de Venecia y cera eran perfectos para la realización de veladuras y semiveladuras al estilo de los grandes maestros. En su proceso de experimentación, este autor destaca la importancia de que no se añadieran a esta mezcla los pigmentos, sino los colores ya aglutinados en aceite.

Podemos afirmar, por tanto, que Abendschein realiza un análisis de la manera de trabajar de Reynolds, con el objetivo de compararla con la de los grandes maestros de la pintura y, en tanto en cuanto el autor no consigue descifrar la técnica pictórica del inglés, termina

definiéndola como un “método invisible”, una técnica difícilmente discernible respecto a la pintura *alla prima* de sus contemporáneos [Abendschein, 1909: 117].

A este respecto destaca que Reynolds, a la edad de 47 años, aún se encontraba buscando su propia forma de pintar, lo que demuestra que seguía estudiando el secreto de la pintura veneciana [Abendschein, 1909: 123]. De este modo, señala que el error de Reynolds se podía deber a su idea de que la belleza del colorido de las obras de los grandes maestros era producida por el uso de un medio "al barniz a la cera", añadida esta última con el objetivo de facilitar la manipulación y para proteger el color. Sin embargo, Abendschein menciona una segunda receta del pintor inglés basada en la mezcla trementina de Venecia y cera con los colores blanco, negro y rojo, que ganan un brillo precioso al barnizarlos. Además, afirma que durante 14 años Reynolds usó trementina de Venecia y cera, en mayor o menor cantidad, y a medida que la trementina de Venecia secaba ésta perdía transparencia y aumentaba su amarilleamiento, cosa que podía ser evitada si se añadía resina o esencia de petróleo [Abendschein, 1909: 140].

Ivah Horton Sabin (1851-1940). *White-lead, its use in paint* (1920)

Este autor norteamericano, especialista en tecnología de las pinturas y barnices, centró su texto en el uso del blanco de plomo en pintura artística y en relación a su mezcla con aceite afirma lo siguiente [Sabin, 1920: 1]: "*Se necesitan 16 libras de blanco de plomo y cinco y media de aceite para hacer un galón de pintura de buena calidad y fácil manejo con el pincel, mientras que con el blanco de zinc se necesitan 9 libras y 8 décimas de galón de aceite (es decir, el zinc necesita el doble de aceite que el plomo para proporcionar la misma viscosidad que el plomo [o plasticidad como diría Bingham].*

Sabin plantea dos tipos de recetas: las que se realizan con aceite crudo, es decir, no tratado previamente, y aquellas en las que se emplea aceite cocido (cocido con secativos metálicos). Para la preparación de estos últimos propone que se mezclen de "*3 a 9 partes de litargirio o rojo de plomo y una de óxido de manganeso; la cantidad de esta mezcla es de 1 a 2% del peso del aceite y se calienta a 450-500°F de 4 a 6 horas con agitación constante. El plomo se disuelve más rápidamente que el manganeso, el cual se disuelve en esa mezcla sólo una décima parte*" [Sabin, 1920: 4]¹¹.

Max Doerner. *Malmaterial und seine Verwendung im Bilde* (1921)

Desde 1911 Max Doerner (1870-1939) fue director y profesor en el *Versuchsanstalt für Maltechnik (Instituto de la Investigación de la Técnica pictórica)*, centro que tras su fallecimiento en 1939, fue denominado *Doerner Institute*. Se trata de una escuela artística de gran relevancia en Alemania a través de la cual las palabras del autor cobran vida en las pinturas ejecutadas por sus estudiantes. El principal objetivo de esta institución era formar a sus alumnos en el conocimiento de las técnicas pictóricas del pasado a través de la literatura artística, siendo el manual de referencia el publicado por el propio director. El libro de Max

¹¹ Este intervalo de temperaturas expresado en grados centígrados sería de 232,2-260°C

Doerner originariamente publicado en alemán bajo el título *Malmaterial und seine Verwendung im Bilde* (Fig. 1.8) fue publicado en Alemania en 1921, y ha sido reeditado y traducido a numerosos idiomas; el título en castellano es *Los materiales de la pintura y su empleo en el arte* [Doerner, 1998]. Este texto supuso una renovación en los conocimientos acerca de la técnica pictórica medieval del temple de huevo y en la profundización en la forma de trabajo de los antiguos maestros.

Doerner atribuye a Jan Van Eyck el uso de aglutinantes óleo-proteicos, contradiciendo así la opinión de Ernst Berger quien mantenía en su libro la idea de que las oleorresinas eran el secreto técnico mejor guardado.



Figura. 1.8. Izquierda: Max Doerner.¹²; Derecha: *Los materiales de la pintura y su empleo en el arte* Portada de la edición alemana de 1921.

Van Eyck ha sido considerado por numerosos autores uno de los primeros en trabajar la pintura al óleo y en crear emulsiones óleo-proteicas [Kockert, 1974; Nevens et al. 2012; Wrapson et al., 2012]. Según Kirsh y Levenson, aunque los hermanos Van Eyck no inventaran la pintura al óleo, hay evidencias de que sus métodos de trabajo influenciaron de forma significativa a pintores posteriores [Kirsh y Levenson, 2000: 115], un hecho que Doerner tampoco parece dudar. En este sentido, afirma que el pintor alemán Walther-Ruhrmann Remscheid (1897-1968) empleaba una mezcla de 1 a 2 partes de aceite permanente (se desconoce exactamente por qué se califica como permanente) más 1 parte de una solución de goma al 10% como receta procedente de la técnica de Jan Van Eyck ya que (en palabras de Doerner): “sostiene con ello haber vuelto a encontrar los colores de Van Eyck que, según Vasari, tenían brillo sin necesidad de barnizado” [Doerner, 1998: 249].

Pero la mayor aportación de Doerner es la relativa al estudio de la técnica pictórica de Peter Paul Rubens (1577-1640), quien según este autor, resumía en su producción artística todos los conocimientos que se tenían en el siglo XVII en Europa. Combinaba así el pintor de Amberes la expresiva técnica de la tradición veneciana y la rica transparencia de la escuela holandesa con sus luces empastadas y sus sombras transparentes.

¹² Imagen tomada de Comparte Libros: <http://www.compartelibros.com/src/autores/max-doerner-798.jpg> [acceso on line 27-12-16]

Es posible que en los siglos XVI y XVII se emplearan numerosos aditivos tales como la cera de abejas o el carbón (se ha llegado a asegurar que el mismísimo Leonardo empleaba el vino como adelgazante de la película pictórica)¹³ y retardadores del secado como el verdigris y el vidrio (aplicados en polvo) con el fin de modificar las propiedades físicas del aglutinante como su viscosidad y apariencia a la par de acelerar su secado. Así, en relación a la forma de trabajar de Rubens, Doerner afirma con rotundidad: *“Para mí no hay duda alguna que Rubens pintó con colores finamente amasados con aceite de nueces adicionados con trementina veneciana y aceite de linaza espesados al sol, probablemente, además, con barniz almáciga”* [Doerner, 1998: 248].

Si Doerner estudia en su libro de forma detenida la técnica de Rubens, no se olvida tampoco de su discípulo Van Dyck (1599-1641). Según Doerner, De Mayerné, autor al que nos hemos referido anteriormente, afirma en su tratado que el discípulo de Rubens empleaba *“aceite de nueces débilmente calentado con blanco de plomo y hecho secante con combinación de almáciga (previamente fundida con esencia de trementina en la relación 1:2) en la preparación de los colores para amasarlos; para el blanco empleaba sólo aceite de nueces”* [Doerner, 1998: 248]. A esta afirmación, Doerner añade que *“con frecuencia aplicaba el azul y el verde con agua de goma para evitar el amarilleamiento de los aceites. Previamente se mejoraba la aplicación del color con jugo de cebolla o ajo”* [Doerner, 1998: 248]. Asimismo afirma que en la obra *“Llanto de Cristo”* (Alte Pinakothek, Munich) (Fig. 1.9), Van Dyck utiliza blanco de plomo, aceite de linaza o nuez, barniz almáciga y trementina lo que provocaba un gran efecto luminoso que sería posteriormente seguido por la escuela inglesa de Reynolds, Gainsborough y Sir Thomas Lawrence, aunque éstos simplificarán esta receta empleando un medio oleorresinoso a base de una parte de aceite de linaza y dos partes de reina dammar o almáciga [Doerner, 1998: 203].



Figura 1.9. “Llanto de Cristo” (1634), Athonis Van Dyck. Óleo sobre lienzo. Alte Pinakothek (Munich)¹⁴.

¹³ Es posible que se haya producido un error en la traducción del texto original de Leonardo y que, en vez del vino, se haya querido aludir al zumo de vid

¹⁴ Imagen tomada de Wikipedia: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Anthonis_van_Dyck_003.jpg [acceso on line 27-12-16]

Max Doerner también indica que Vermeer (1632-1675) y Terboch (1617-1681) empleaban un mismo aglutinante basado en la mezcla de diluyentes resinosos y balsámicos con aceites espesados, que era aplicado sobre una preparación gris fría. Por el contrario, Jonathan Janson afirma que, todo lo que se conoce acerca del medio de Vermeer es que mayoritariamente usaba simples aceites secantes: aceite de nuez, lino o un aceite blanqueado por exposición solar o, incluso, combinaciones de los tres [Janson, 2006: 65].

En los estudios más recientes se ha revelado que el huevo se empleaba como agente de la imprimación y también se emulsionaba con el aceite de linaza: la clara de huevo¹⁵ se empleaba para los azules y el huevo entero se empleaba en el resto de capas (pocos tratados se refieren al huevo en su totalidad, generalmente solo es considerada la yema); a su vez, el aceite de lino se usaba para aglutinar los colores oscuros y el de nuez los colores claros [Roy, 1999; Wadum, 1995].

El empleo de un aglutinante de características tan peculiares permitió que Rembrandt (1606-1669) y su compañero Jan Lievens (1607-1674) trabajaran una pintura consistente que permitía lograr una imagen realista de la piel, vestimenta... y así lo declara Max Doerner cuando afirma en su libro que para la ejecución del *Retrato de Jan Six* (Fig. 1.10) el artista "*tiene que aplicar la pintura fluida, inequívocamente con diluyentes resinosos, trementina veneciana, aceites espesados y almáciga*" [Doerner, 1998: 338].



Figura 1.10. "Retrato de Jan Six" (1654), Rembrandt Van Rijn, Óleo sobre lienzo. Colección Six (Amsterdam)¹⁶.

Arthur Pillans Laurie (1861-1949)

El químico y también pintor inglés Arthur Laurie (Fig. 1.11) es autor de una interesante bibliografía sobre materiales y técnicas pictóricas entre los que destacan *The painter's methods and materials*, publicado en 1926, y *Pigments, mediums and technical methods of classical and mediaeval painters*, publicado en 1937. El primero es uno de los manuales de pintura más leídos en lengua inglesa y es interesante, no solo por sus contenidos en general, sino porque, además, aporta una receta diferente a las asociadas con posterioridad a Van Eyck. El segundo trabajo, como su nombre indica, se centra en el de los pigmentos y aglutinantes de los pintores medievales. A continuación se comentan ambos textos.

¹⁵ Según A.P Laurie "*la mejor emulsión es la que sólo lleva la yema de huevo porque se mezcla mejor con la esencia que llevan los barnices*" [Laurie 1926: 185]

¹⁶ Imagen tomada de Artelista: <http://www.artelista.com/ypimages/Huge/08/MWM08057.jpg> [acceso on line 17-12-17]

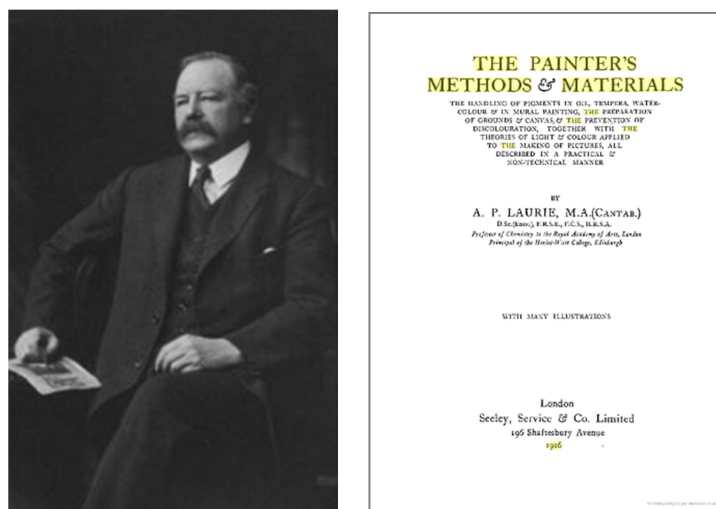


Figura 1.11. Izquierda: Retrato de A. P. Laurie¹⁷; Derecha: Portada de *The painter's methods & materials*, edición de 1926.

***The painter's methods and materials* (1926)**

Según Laurie indica en este libro, el medio utilizado por los pintores medievales no sólo estaba compuesto por ámbar sino también por trementina de Venecia y aceite de abejezo [Laurie, 1926: 7-10], según el propio autor, una receta que coincide con la composición de algunos de los aglutinantes empleados en los manuscritos iluminados de la época. La presencia de trementina de Venecia contribuiría a espesar el aceite, es decir, a aumentar su viscosidad. No obstante, hay que indicar que la modificación de la viscosidad no es un factor que determine la naturaleza tixotrópica del aglutinante.

De forma más específica, Laurie comenta lo recogido en algunos documentos antiguos en los que se hace referencia al empleo de las emulsiones [Laurie, 1926: 10, 23, 24,25]. Éste es el caso de:

1. Vasari, que en su *Vida de Alessio Baldovinetti* dice que las experiencias hechas por aquel pintor con emulsiones de yema de huevo y “*vernice líquida*” le resultaron poco satisfactorias por agrietarse y desconcharse los colores en los gruesos.
2. En el Manuscrito Veneciano del Museo Británico, del siglo XIV, se describe una receta para pintar vidrios en la que se utiliza una mezcla de yema de huevo y barniz.
3. En el Manuscrito de Bolonia, del siglo XV, se da una receta para moler albayalde, laca, aceite de linaza y clara de huevo, todo junto; más adelante vemos otra para una masa compuesta de albayalde, barniz y clara de huevo.

Sin embargo, no apoyará estas teorías por considerar que muchas de ellas proceden de errores de traducción y, en este sentido, coincide con la opinión de Berger: “*el Profesor Berger*

¹⁷ Imagen tomada de Wikipedia:

https://en.wikipedia.org/wiki/Arthur_Pillans_Laurie#/media/File:Arthur_Pillans_Laurie_1861-1949.jpg [acceso on line 26-12-16]

indica que esta traducción copiada da a entender que Vasari usaba una emulsión de huevo y aceite, lo que no es cierto” [Laurie, 1926: 25].

Pigments, mediums and technical methods of classical and mediaeval painters (1937)

Laurie publica este artículo en 1937 en la revista *Journal of Chemical Society* [Laurie, 1937: 163-169] y comienza su redacción refiriéndose al pigmento más místico el “lapislázuli”, indicando que después de ser finamente molido se mezclaba con trementina de Venecia, resina, cera de abejas, realizando esta operación con los dedos humedecidos en aceite de linaza. Después de varios días con la mezcla en reposo, ésta se introducía en agua caliente.

Una vez hecho este comentario, Laurie realiza un recorrido por la historia de las técnicas pictóricas y menciona que la yema de huevo sustituyó a la cera en los iconos griegos del siglo VI a.C. y su uso se extendió hasta los siglos XIV y XV, en los que el aceite será el medio predominante.

De modo que, mientras que el historiador inglés Eastlake apunta el uso de oleorresinas directamente durante el proceso de la pintura, Laurie se decanta por la adición de una pequeña cantidad de barniz en el momento en que el pigmento se amasara con el aceite.

En este mismo trabajo, Laurie, relata un encuentro con uno de los conservadores de la galería de Viena y, menciona que una observación detallada de obras de Rubens les llevó a la conclusión de que el aglutinante empleado no tenía las características del aceite crudo. Comienza entonces Laurie a hacer una disertación sobre los productos polimerizados conocidos como el stand oil que es espeso. La objeción a esta teoría es que ellos debieron crear un medio viscoso que con trementina se volvía líquido aunque no hay evidencia de que la trementina se haya usado como medium.

Vaclav Vytlacil (1892-1984) and Rupert Davidson Turnbull (1899-1943). Egg tempera painting. Tempera underpainting oil emulsion painting (1935)

Ambos pintores son considerados los promotores del modernismo europeo de los años 30 en Estados Unidos. Fueron profesores en cuatro de sus universidades y recogieron sus conocimientos en este libro, en el que afirman que hay muchas teorías acerca de los secretos de los viejos maestros, basadas en las críticas de arte y en la experiencia de los propios artistas [Vytlacil y Turnbull, 1935: 7]. Continúan esta reflexión indicando que entre los artistas que estudian las técnicas de Rubens, El Greco, Tiziano o Rembrandt siempre surgen una serie de preguntas referidas a: ¿cómo estos artistas lograron los efectos que quedan plasmados en sus obras, ¿cómo lograron crear esa transparencia en contraste con gran pastosidad de sus pinturas?, ¿cómo sus lienzos permanecen en ese buen estado de conservación mientras que las pinturas actuales amarillean, se oscurecen o cuartean en pocos años?

Al igual que el resto de tratadistas que estudian los orígenes de la pintura al óleo, Vytlacil y Turnbull atribuyen a la figura de Jan van Eyck las primeras aportaciones. Según ambos, el pintor flamenco eligió dos diferentes sistemas de pintura: uno de ellos con base de cola que

seca muy rápido y es opaco y otro con base de aceite u oleorresinosa que seca muy despacio. En un esfuerzo por combinar las cualidades de estos dos métodos en un único medio, debió descubrir que una sustancia aceitosa (grasa) sólo puede mezclarse con una acuosa si son capaces de formar una emulsión, por lo que sugieren que creó una especie de agua-cola [Vytlačil y Turnbull, 1935: 62].

Cuando esta emulsión es utilizada como medio para pintar da mucha riqueza y variedad a la pintura, conservando la textura y el carácter de la pincelada y permitiendo superponer pinceladas sin que éstas se fundan y generando más transparencia y luminosidad. Cuando este medio se usa con colores molidos (o amasados) con aceite de lino en más o menos las mismas proporciones, las partículas del pigmento se separan unas de las otras. El secado de este medio es prácticamente completo. Cuando se expone al aire se seca en toda su masa mientras que en el caso de las pinturas realizadas con aceite de lino, este proceso de secado se produce de fuera hacia dentro, creándose una capa que impide que el interior se seque correctamente.

Realizada esta primera aproximación, los autores centran la defensa de su argumentación sobre técnicas pictóricas, basándose en el libro de Max Doerner, publicado en 1921 y al que ya se ha hecho referencia. Basándose en las ideas sugeridas en éste, comienzan una serie de experimentos basados en el uso del temple de huevo como primera capa pictórica. Durante el desarrollo de estos experimentos se familiarizaron con la emulsión de óleo y huevo de Maroger¹⁸ o el Medio Maroger, a través del análisis de las posibilidades de combinar los dos medios en la misma pintura. La razón del estudio de esta posibilidad es porque el temple permite una mayor libertad al comenzar a pintar en el lienzo, permitiendo más cambios y correcciones hasta que la composición sea tan precisa como el artista desee. Según ambos pintores, el Medio Maroger confería una gran variedad y belleza a la superficie acabada [Vytlačil y Turnbull, 1935].

Teniendo en mente esta teoría y una vez examinadas las pinturas expuestas en las galerías europeas, en su opinión quedaba confirmada la idea tan claramente desarrollada por Doerner de que la mejor pintura (exceptuando el fresco) desarrollada hasta el siglo XVIII (incluido éste) era aquella en la que se aplica el siguiente proceso / técnica: 1. Cierta tipo de pintura al temple (los autores no la especifican), 2. Primera mano de pintura al temple sobre la que se aplica otra aglutinada con óleo o barniz, 3. Una combinación de los dos procesos anteriores, aplicados de manera más o menos simultánea [Vytlačil y Turnbull, 1935: 9-10].

Además de la teoría de las emulsiones de Doerner, ambos apoyaban la composición del medium Maroger usando como argumento de autoridad las opiniones de M. Mourier-Malouf (Responsable de los Laboratorios del Louvre) quien afirmaba que su estructura química y microscópica era muy similar a la de las muestras procedentes de pinturas de los maestros holandeses o de la escuela veneciana de la época de Tiziano. Otra prueba de la importancia que conceden a las aportaciones de Maroger y Mourier-Malouf es que en su texto transcriben algunas de las notas relacionadas con los artículos que éstos presentaron a la Academia de las

¹⁸ Autor al que nos referiremos más adelante

Ciencias, bajo el título *Applied chemistry. Reconstruction of the pictorial technique of John Van Eyck. Note by Jacques Maroger* [Vytlacil y Turnbull, 1935: 63-64].

En las notas traducidas por Vytlacil y Turnbull, Maroger y Mourier-Malouf indican que el uso del aceite de lino cocido para amasar y aglutinar los pigmentos era insatisfactorio pues creaba pinceladas opacas y resbaladizas. En este sentido continúan apostando por la idea de la emulsión, poniendo como punto de partida a Jan Van Eyck, que consideraban que, cansado de la pintura al temple o al óleo basado en el uso de aceite de linaza natural, creó una técnica nueva a base de un aceite previamente tratado. Tras numerosos intentos proponen su propia fórmula de preparación del aceite:

“La fórmula que, tras numerosos intentos, nos ha dado los mejores resultados es la siguiente: aceite de lino flamenco puro prensado una sola vez, que se hace más secativo mediante la adición de blanco de plomo tostado al 3 o 6 %, sales de plomo (litargirio) y tierra tostada a partes iguales. Esta mezcla se cuece hasta que se vuelva negra.

Las sales de plomo y de manganeso deberían, por su acción catalítica, asegurar el espesado y la oxidación. La cocción debe realizarse durante poco tiempo a alta temperatura o durante más tiempo a baja temperatura. A este aceite cocido se le añade resina (2 partes de aceite y 1 de resina). Esta mezcla nos da el barniz.

Para obtener la emulsión, solamente se debe mezclar el barniz con la goma arábiga en el mortero variando las proporciones a gusto. Se añade el agua gota a gota, agitando hasta lograr la consistencia deseada.

La emulsión resultante es a la vez permanente y transparente. Además, esta solidez y firmeza permite superponer pinceladas sin que éstas se resbalen, lo que no puede lograrse de manera exitosa con ninguno de los procesos actualmente en uso”

Maroger y Mourier-Malouf consideran la teoría de la emulsión como la más acertada al entroncar con la técnica de iluminación holandesa (en la que se usaba goma arábiga) y la italiana (en la que se usaba cola de conejo), de forma que según la procedencia del pintor a su mezcla de óleoresina le añadiría un material u otro.

Según Vytlacil y Turnbull, un intento de reproducir esta receta es el actual medio Maroger o *Maroger medium* a la venta en Estados Unidos, Inglaterra y Francia y calificada por ellos como “*difícil y desagradable*” debido al olor que desprendía el aceite cocido a tan alta temperatura [Vytlacil y Turnbull, 1935: 67].

Ralph Mayer (1895-1979). *Materiales y técnicas del arte* (1940)

Fue un pintor y conservador de arte. Educado como ingeniero químico, trabajó en la fabricación de pintura y estudió pintura en la Art Students League de Nueva York e impartió docencia en la Universidad de Columbia. En 1959 fundó el Artists Technical Research Institute. Alcanzó gran renombre por ser el autor de *The Artist's Handbook of Materials and*

Techniques (1940), texto que sigue siendo un manual de referencia de obligada consulta para los artistas (Fig. 1.12).¹⁹

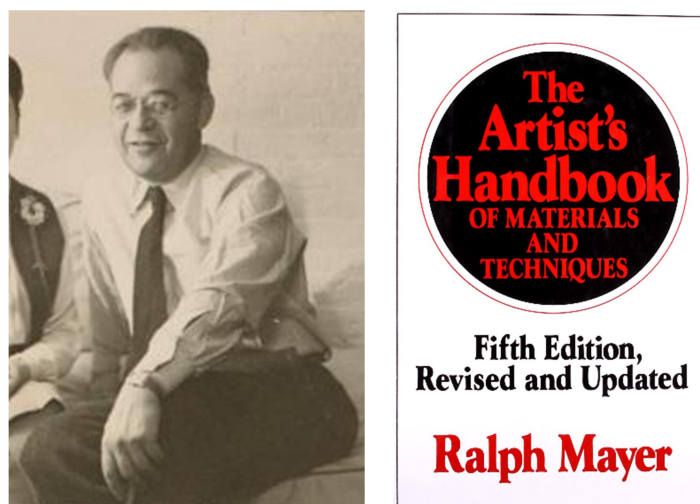


Figura 1.12. Izquierda: Fotografía de Ralph Mayer²⁰; Derecha: Portada de la quinta edición de *The Artist's Handbook of Materials and Techniques*.

Su traducción al castellano es *Materiales y técnicas del arte* y se trata de un completo manual que recoge recetas y métodos de ejecución de los materiales artísticos [Mayer, 1993]. A lo largo de sus capítulos se describen las propiedades físicas y químicas de las técnicas pictóricas tradicionales (óleo, tempera, y encáustica), así como de los disolventes, barnices y mediums de pintura.

Respecto a la pintura al óleo toma como referente, al igual que los restantes autores, a Jan Van Eyck aunque indica que “*las calidades luminosas que se observan en las obras flamencas e italianas se deben al temple de goma el cual no se altera durante el secado y no oscurece*”. Atribuye a Van Eyck un medio de goma arábiga formado por 5 partes de una solución de goma, 1 parte de aceite polimerizado, 1 parte de barniz dammar y 3/4 de glicerina [Mayer, 1993: 18]; este último componente, la glicerina, la añade en sustitución del huevo, que se emplearía en la época del pintor flamenco, ya que se descompone en menor grado que éste y, además, actúa como conservante. Doerner afirmaba acerca de este hecho que el temple de goma al entrar en contacto con el barniz se volvía muy duro, haciendo que el color se volviera insoluble²¹.

Atribuía Mayer a estos aglutinantes las propiedades fascinantes que con posterioridad serán explicadas por la teoría de la tixotropía en pintura, pero siendo el referente Jan Van Eyck (quien, junto con su hermano, fueron los pintores que emplearon el óleo de forma temprana). La gran cantidad de goma arábiga en el aglutinante²² contribuía al aumento de su viscosidad,

¹⁹ Ralph Mayer también escribió *The Painter's Craft* (1948) y *A Dictionary of Art Terms and Techniques* (1969)

²⁰ Imagen tomada de Comparte Libros: <http://www.compartelibros.com/src/autores/ralph-mayer-517.jpg> [acceso on line 31-12-16]

²¹ Se debe recordar que los maestros fabricantes de barnices, hasta el siglo XVII aproximadamente añadían gomas a las resinas y no aceite, como posteriormente se hizo

²² En realidad la goma arábiga, además de aumentar la viscosidad, también actúa como agente emulsionante

mientras que el huevo y el aceite eran los agentes emulsionantes del sistema y, a su vez, la resina aumentaba la transparencia del aglutinante. Todo lo indicado contribuía a que este aglutinante aunara las mejores cualidades del aceite y del huevo en una sola mezcla.

Alexandre Ziloty (1863-1945). *La découverte de Jean Van Eyck et l'évolution du procédé de la peinture a l'huile du Moyen Age a nos jours (1941)*

Como se puede comprobar de lo recogido hasta ahora y de lo indicado por los textos que se comentarán más adelante, todos los autores coinciden en que Van Eyck debió incorporar al aceite una cantidad apreciable de resina. Teniendo en cuenta que la adición de unas gotas de resina al medio ya aparece en el manuscrito anónimo de Estrasburgo, para Ziloty el deseo de Van Eyck de ejecutar detalles con gran finura sólo podía cumplirse variando la fluidez del vehículo, haciéndolo en concreto más viscoso. Según este autor, puede que el pintor flamenco lo hiciera para obtener el resultado emulsionante del vehículo con el huevo u otro material apropiado, lo que le permitiría diluir los colores simplemente con agua o diluir los colores oleorresinosos directamente con el aceite esencial [Ziloty, 1941: 141-150].

Se dan por tanto varias hipótesis: la de la emulsión y la de los aceites esenciales y una tercera es la de los colores resinosos mezclados con un aceite esencial. Mientras que Merimée consideraba que Van Eyck pudo diluir sus colores con aceite esencial, Ziloty cree que el uso del aceite y de las resinas disueltas en alcohol se debe a la aparición en el siglo XV de la destilación del alcohol en cantidades comerciales.

Ziloty realiza los siguientes comentarios a propósito del método de Teófilo de preparar el aceite era rudimentario. Eraclio aconsejaba hacer cocer el aceite con un poco de cal viva y añadir un poco de cerusa, mezcla que se debía exponer al sol por lo menos un mes. Este método originaba un aceite espeso y secante, Laurie decía que éste era excelente para la pintura.

El autor desconocido del manuscrito de Estrasburgo indica que se hiciera cocer el aceite con un poco de polvo de huesos calcinados y de piedra pómez y sulfato de zinc exponiéndolo todo al sol durante 4 horas. El autor mencionaba que se observaba cómo se espesaba el aceite y cómo quedaba claro como un cristal. También el mismo autor recomendaba añadir un poco de barniz a los colores al óleo (tres gotas).

Cennini decía que para utilizar un vehículo espeso se hiciera cocer el aceite moderadamente o se expusiera al sol largamente [Ziloty, 1941: 54-55].

Rutherford John Gettens (1900-1974) and Georges Leslie Stout (1897-1978). *Painting Materials: A Short Encyclopaedia (1942)*

Estos dos químicos americanos fueron pioneros en la conservación-restauración de bienes culturales en USA, creando ambos el primer laboratorio de esta especialidad en la Freer Gallery of Art en Washington D.C.

Este texto a modo de pequeña enciclopedia analiza en el Capítulo 1 *Los Aglutinantes y sustancias filmógenas* en el que afirman que los aceites secantes han sido los más empleados por los artistas, indicando que desconocen exactamente hasta qué punto las emulsiones estaban extendidas como aglutinantes pictóricos. Sin embargo, no olvidan las teorías de los tratadistas como Laurie, quienes afirmaban que el óleo y el temple se usaban indistintamente por los Van Eycks. También reflejan la opinión de Maroger acerca de las emulsiones. Gettens y Stout llegan a la conclusión antes de introducirse en el apartado dedicado a la encáustica, que es posible emulsionar cera o aceite y añaden que en su tiempo se han realizado numerosas emulsiones como aglutinantes pictóricos.

En este mismo apartado, abordan la definición de megilp como *un aglutinante pictórico creado por la disolución de la resina mástic en trementina, a la que se le añade aceite de linaza. Este aglutinante de consistencia gelatinosa, ha sido empleado por artistas debido a las cualidades excelentes que se les atribuyen*. No obstante, aunque los autores indican que el acabado de la superficie al emplearlo es brillante, ésta se vuelve quebradiza y amarilla con el paso del tiempo [Gettens y Stout, 1942: 23].

Añaden además otros datos relativos a la técnica de los Primitivos Flamencos. Según las diferentes versiones que reflejan, el buen estado de conservación en el que se encontraban estas obras se debía (según algunos autores cuyos nombres no mencionan) a que estos trabajaban enteramente con aceite secante sin barnizar las piezas y otros, a que esto se debía al empleo de sustancias oleorresinosas. Indican que los contemporáneos a Rembrandt Van Rijn le atribuían a éste el uso de barniz ámbar junto con el óleo, si bien el autor inglés Laurie rechazaba esta teoría [Gettens y Stout, 1942: 58].

Jacques Maroger (1884-1962). *The secret formulas and techniques of the masters* (1948)

En este libro se recogen los conocimientos de su autor, Jacques Maroger (1884-1962), pintor y restaurador francés que fue conservador del Museo del Louvre y también desempeñó el cargo de Director Técnico del laboratorio de este museo. En 1939 Maroger se traslada a vivir a EEUU, donde ejerce la docencia en diferentes instituciones (Parson School of Design de Nueva York, Maryland Institute College of Art de Baltimore). En 1948 publica *The secret formulas and techniques of the masters*, que posteriormente es traducido al francés y al castellano [Maroger, 1979]. En este texto, el autor describe sus conocimientos, resultado de sus intentos de descubrir la práctica pictórica tradicional y expone los materiales y proporciones que, a su juicio, componían los aglutinantes secretos de los grandes pintores. A este respecto aporta una serie de recetas de preparación de diversos mediums que, a su juicio, eran utilizadas por los grandes maestros.

Dentro de este planteamiento, en el Capítulo 1 de su libro, Maroger sitúa en el Renacimiento el momento en el que se pierden los conocimientos técnicos, afirmando que *"los artistas han estado tratando en vano de descubrir los métodos de maestros como Tiziano, Rubens, Rembrandt y Velázquez, así como de sus predecesores (Jan Van Eyck, Memling, Giovanni Bellini y otros)"* [Maroger, 1979: 7].

En su argumentación Maroger dota a su recetario de cierta objetividad e indica que *“Las fórmulas y técnicas que se presentan en este libro son el resultado de toda una vida dedicada a este tipo de investigación. Con el fin de que no puede haber ninguna duda de su autenticidad o la falta de autenticidad, se da cuenta de las fuentes y los procesos por los cuales se ha llegado a cada conclusión”* [Maroger, 1979: 8].

Según él mismo indica en el libro, los estudios sobre técnica pictórica los inicia en 1920 por contacto con el pintor Louis Anquetin, quien era un gran estudioso de Rubens y Tiziano y que tras años de análisis de las pinturas concluyó que éstas habían sido realizadas con grisallas veladas con esmaltes [Havel, 1986]. Sin embargo, Maroger no estaba de acuerdo con la propuesta de su maestro por lo que inició su propio proceso de experimentación práctica, apoyándose en la observación directa de las pinturas en los museos, estudiando sus procesos de conservación-restauración y valiéndose de las radiografías, fotografías y otros métodos de análisis que puso a su disposición Edmund Bayle, científico del *Laboratoire de l'Identité Judiciaire*. De esta forma obtuvo toda la información que necesitaba para “descubrir” las recetas empleadas por los antiguos maestros.

Se trata de un total de siete fórmulas, mezclas o medios, seis de los cuales contienen secativos de plomo. Maroger atribuye a algunos de los grandes maestros de la pintura un aglutinante en particular cuyas peculiaridades y proceso de preparación se describen en los siguientes apartados.

1. Medio atribuido a Van Eyck (1390-1441)

Según indica el propio Maroger la reconstrucción del medio de Van Eyck fue la más difícil, sobre todo porque sus seguidores dejaron poca información al respecto. A pesar de que no hay nada escrito sobre el descubrimiento referido al vínculo entre ténpera y pintura al óleo, para Maroger, la única evidencia documental se encuentra en la vida de Antonello da Messina descrita en el texto de Giorgio Vasari [Vasari, 1550: 187]. Esta hipótesis la apoya en que en el momento en el que Vasari escribió su texto, el medio de Van Eyck ya no era utilizado por los pintores italianos, puesto que éstos habían adoptado el de Antonello da Messina, que era mucho más fácil de usar.

Concretamente, para la reconstrucción del medium de Van Eyck, Maroger considera lo indicado por Vasari en relación a este pintor: *“Hizo muchos experimentos, y por fin encontró que las semillas de lino y aceite de nuez fueron los más secantes entre todos los que lo intentó. Después de hervirlas con otros ingredientes, logró un barniz que no sólo él sino también todos los pintores anteriores estaban ansiosos por encontrar [...] El retrato del rey Alfonso de Nápoles es una pintura que podría ser lavada y seguir siendo perfecta...los artistas han estado tratando en vano de descubrir los métodos de maestros como Tiziano, Rubens, Rembrandt y Velázquez, así como de sus predecesores”* [Maroger, 1979: 28-32].

Maroger afirma que el barniz empleado en la época de Van Eyck, y que fue rechazado por éste por los problemas de secado que presentaba, era el indicado por el monje Teófilo

formado por 1/3 de barniz (sin indicar tipo, según Maroger se trataba de ámbar) y 2/3 de aceite de linaza hervidos. Este proceso de calentamiento a altas temperaturas provocaba que la mezcla espesara, dando lugar a un barniz muy oscuro pero con un largo secado. Todas estas razones llevaron a Van Eyck (siempre atendiendo a las palabras de Maroger) a *“buscar una nueva fórmula de barniz protector para proteger sus pinturas al temple y, una vez encontrado, se cuestionará la técnica del temple de huevo y trabajara con un aglutinante diferente”* [Maroger, 1979: 21-22].

Teniendo en cuenta esta información, Maroger plantea que el medio de Van Eyck estaba formado por una cucharada de yema de huevo (batida hasta el punto de dejarla líquida) y una cucharada de barniz (mezclado con aceite y trementina, en una proporción dependiente de la fuerza del aceite), mezclando ambos ingredientes con fuerza. Realizado este proceso, se añadía agua poco a poco y agitando la mezcla hasta que se incorporara correctamente. La calidad de la emulsión dependía de cómo y cuánto se había cocido el aceite usado para hacer el barniz. Cuanto más cocido, más fuerte será la emulsión. Si ésta es fuerte permitirá la mezcla de los colores y la integración de las diferentes capas de pintura [Maroger, 1979: 21-22].

2. Medio atribuido a Antonello da Messina, el primer medium de plomo (1430-1479)

Maroger asocia a Antonello da Messina el uso de *“un aceite negro resultado de la cocción de una parte de litargirio o blanco de plomo y tres o cuatro partes de aceite de lino, obteniéndose de este modo un aceite con propiedades muy secantes”* [Maroger, 1979: 55]. En esta receta Maroger no incluye la resina, únicamente referenciada por Eastlake en el medio designado por éste como *“emulsión óleo-resinosa oscura”* [Eastlake, 1847: 58-59], idea un tanto contraria, por tanto, a la propuesta por el francés.

Según Maroger, El Greco empleó el medio de este pintor italiano en la ejecución de sus obras [Maroger, 1979: 169].

3. Medio atribuido a Leonardo da Vinci (1452-1519), el segundo medium de plomo

El medio de Antonello da Messina era un aceite oscuro que resultaba inadecuado para trabajar con colores claros. Sin embargo, durante sus experimentaciones, Maroger observó que la coloración oscura sólo aparecía a temperaturas próximas a los 200°C; asimismo, cambiando el aceite de linaza por el de nuez se conseguía una pasta más clara, pero aun así no era suficiente. Maroger creía que Leonardo estaba interesado en hacer una pasta como la de Antonello pero sin el color asociado al proceso de cocción. Por ello, el conservador francés afirmaba que Leonardo pudo probar la receta de Mérimée del olio cotto en la que se indica lo siguiente: *“Es mejor que se prepare en agua hirviendo, como se preparan los jabones, ya que no es fácil regular la temperatura y en el agua la temperatura permanece constante. El agua debe ser añadida cuando ésta se evapora hasta que se alcanza la proporción entre plomo y aceite”* [Maroger, 1979: 157-159].

Finalmente, la receta atribuida a Leonardo da Vinci estaba formada por una parte de litargirio o blanco de plomo, tres o cuatro partes de aceite de lino cocido y tres o cuatro partes de agua, añadida esta última directamente a la mezcla.²³ La mención más temprana que el autor francés encontró en relación a esta receta aparecía en el libro de 1772 de Watin y en una fórmula extraída de *The Perfect Varnisher*, publicado a principios del siglo XVIII en Inglaterra, en la que se indica lo siguiente: “1 parte de aceite de linaza y luego se añade suficiente agua para que éste flote” [Maroger, 1979: 58-59]. Para Maroger lo más interesante de las recetas a las que se les añade agua es que ésta no afecta a ninguno de los componentes excepto al litargirio/masicote

Por otro lado, afirma Maroger que Leonardo pensó en añadir al medium más ductilidad añadiéndole del 5 al 10% de cera de abejas durante la cocción.

La evolución de la técnica de Leonardo es difícil de seguir porque muchas de sus obras se destruyeron y otras se han alterado permanentemente. Sin embargo, en las que se conservan en buen estado resulta evidente la depurada técnica del artista (Fig. 1.13). Para el autor francés, a su período próximo al del pintor Perugino (1448-1523) corresponde el uso del medio de Antonello, mientras que las obras más importantes, las realizadas al final de su vida, tenían un empaste más fuerte que sugiere el uso de un nuevo aglutinante que contuviera cera [Maroger, 1979: 48-52].



Figura 1.13. Detalle de “Ginevra de Benci” (1476), Leonardo da Vinci. Óleo sobre tabla. National Gallery of Art (Washington)²⁴.

4. Medio atribuido a los venecianos (Giorgione, Tiziano y Tintoretto)

Giorgione (1447/1448-1510) al igual que el resto de pintores del Renacimiento italiano estaba buscando un aglutinante que permitiera trabajar en grandes formatos, similar al medio de Antonello pero con un acabado mate ya que el de este último tenía un acabado muy brillante. Según Maroger, Giorgione lo intentó añadiendo mayor o menor cantidad de cera durante o después de cocido el aglutinante. El medio fue mejorado, pero aun así lo encontró muy duro y no bien adaptado a los requerimientos para la pintura decorativa a gran escala.

Para el autor francés, la manera más simple de dar luminosidad al aglutinante era la disminución de la cantidad de litargirio. Pero por debajo del 35% el compuesto de plomo es más difícil que esté en suspensión y se deposite en el fondo del recipiente. Asimismo, sugiere

²³ Existen referencias en las que se indican que el agua se añade durante el cocido del aceite [Maroger, 1979: 158]

²⁴ Imagen tomada de Scottzagar:

http://scottzagar.com/arthistory/timelines.php?page=popup_fullsize&res_id=2341&pic_id=1053 [acceso on line 1-01-17].

que para reducir el brillo debió añadir cera de abejas calentada en aceite, especificando que *“para las zonas blancas añadía la cera cocida para no alterar la pureza de su color”* [Maroger, 1979: 154-156]. El nuevo aglutinante era transparente pero flexible, lo suficiente para que trabajara el pintor con rapidez. Los resultados obtenidos con esta nueva técnica fueron muy diferentes de los anteriores y el nuevo medio se enmarcaba en la tradición de Antonello en la que los colores seguían mezclados con un aglutinante que contenía litargirio, aunque en pequeña cantidad.

Respecto a Tiziano (1477/1490-1576) Maroger propone dos métodos diferentes de uso de este aglutinante [Maroger, 1979: 158-160]: *“para la ejecución de pinturas sobre tabla, utilizaba una técnica mixta en la aplicación de empastes o veladuras (con algo de blanco), y cuando se trataba de veladuras puras, el aglutinante era diluido con barniz (en las que usaba los dedos de las manos para hacer fundidos)”*.

Asimismo, la manera de trabajar de Tintoretto (1518-1594) era diferente a la de Tiziano y Giorgione, puesto que su impulsividad requería de una técnica más rápida y directa. La gran cantidad de cera que añadía a los colores daba mayor robustez al material. Por ello Maroger propone dos recetas [Maroger, 1979: 158-160]: *“una primera formada por una o dos partes de litargirio o blanco de plomo y veinte partes de aceite de lino cocido o aceite de nuez, y una segunda receta formada por aceite negro y cera añadidos a los pigmentos (Maroger no especifica las cantidades) dándoles más cuerpo, textura esponjosa y permitiendo diferentes formas de ejecutar la técnica”*.

5. Medio atribuido a Rubens (1577-1640)

En el Capítulo XI de su libro, Maroger realiza un completo estudio de la técnica de Rubens, afirmando que existían notables diferencias dependiendo del tipo de encargo y del soporte. De este modo, indica que las obras de mayor relevancia pintadas sobre madera dura (como el roble o el nogal) poseían una preparación de tono marrón aglutinada con un medio que el propio artista denomina *“jalea”*. Este medio era el resultado de la mezcla de una cucharada de aceite negro con otra generosa cantidad de barniz, que da como resultado una gelatina rígida. Además, indica que *“la adición de trementina de Venecia es recomendable en pequeña cantidad para aumentar el brillo de esta mezcla aunque altera las propiedades secativas de la misma”* [Maroger, 1979: 97-98].

Añade también que la paleta de Rubens era la misma que la de los italianos y que, como fase previa a la pintura de las obras con la llamada *“jalea”*, los pigmentos eran molidos con una gran cantidad de aceite negro, excepto el blanco que se molía con aceite crudo (por la oscuridad del primero); terminada esta operación se añadía una cantidad de cera de abejas disuelta en aceite en una proporción de 1:3 respecto al pigmento. Según Maroger, *“esto lo realizaba el pintor flamenco con el objetivo de fortalecer los empastes y reducir el brillo de la superficie”* [Maroger, 1979: 98].

En este mismo Capítulo XI, Maroger propone una fórmula simplificada de un aglutinante que contiene plomo y cera, en la que se ha eliminado la parte en la que los colores se aglutinan con aceite negro para que los estudiantes contemporáneos al propio autor pudieran utilizarlo con los colores en tubo sin perder las cualidades de la pintura de Rubens. De este modo propone que el litargirio se incorpore al color entubado y se trabaje con el siguiente medium: 10 partes de aceite de linaza crudo y 1 parte de cera de abejas calentados a 250 ° C.

En relación a Van Dyck, discípulo de Rubens, Maroger indica que utilizó esencialmente la misma técnica y materiales que su maestro, si bien especifica que este último debió usar un aceite negro más ligero (con menor cantidad de plomo) que el que empleó el pintor de Amberes.

6. Medio atribuido a “La pequeña escuela holandesa” (s. XVII)

El medio que Maroger atribuye a estos pintores era idéntico al de Rubens (20 partes de litargirio o blanco de plomo, 20 partes de aceite de lino cocido, parte no especificada de barniz almáciga y trementina de Venecia), con una excepción que se refiere a la eliminación de la cera por completo, o en un porcentaje muy alto, de la paleta. Entre el grupo de artistas que integraban el grupo llamado *Little Dutch Masters* se encontraban, entre otros, Vermeer, Brouwer, Steen, Dou, Metz, Terborg, Teniers, De Hooch.

Según Maroger, Rembrandt también empleó el mismo medio y la técnica que Rubens, pero en completa oposición a *La pequeña escuela holandesa*, éste utilizó la cantidad máxima de cera para sus empastes. Por otro lado, “*Frans Hals utilizó esencialmente el mismo medio que Rubens*” [Maroger, 1979: 123].

7. Medio atribuido a Velázquez (1599- 1660)

En palabras del propio Maroger, Velázquez procedió de la misma manera que los italianos, pero en lugar de utilizar el óxido de plomo para obtener su aceite negro, utilizó cardenillo, pigmento de cobre de origen sintético. Los ingredientes utilizados en esta fórmula (en peso) son: 1 parte de cardenillo finamente pulverizado y 20 partes (aproximadamente) de linaza crudo o aceite de nuez.

Ambos componentes se cocían a fuego lento y se agitaban de vez en cuando. En principio esta mezcla tenía un color verdoso volviéndose rojizo al alcanzar 150°C, color que desaparece para dar lugar a un color café parecido al del aceite negro de Giorgione. Debe dejarse reposar durante varios días y los posos formados se retiran. Todos los colores, excepto el blanco, se molían con esta mezcla añadiéndoles cera siguiendo la técnica italiana. La dilución de los colores se hacía bien con el aceite negro o con aceite negro mezclado con cera, y para requisitos especiales con esencia. Maroger asociaba a este *aceite español* una gran finura, especialmente recomendado para hacer detalles (Fig. 1.14).

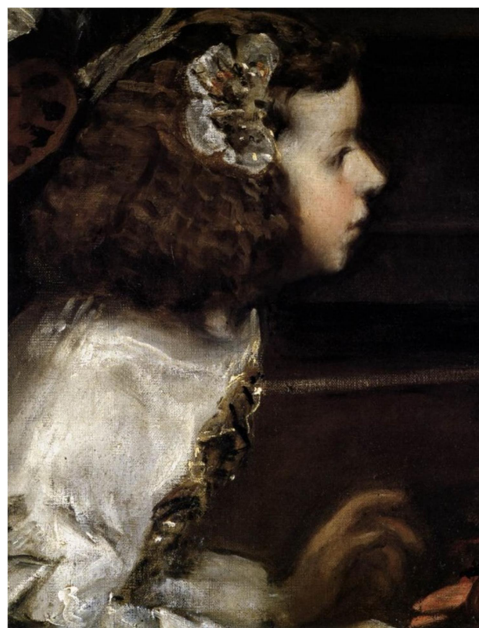


Figura 1.14. Detalle de “Las Meninas” (1656-7), Diego Velázquez. Óleo sobre lienzo. Museo Nacional del Prado (Madrid)²⁵.

De la lectura del texto de Maroger se deduce que este autor continúa con la opinión de Doerner de que fue Rubens el iniciador de los cambios novedosos producidos en los aglutinantes, e igualmente mantiene que la teoría de la tixotropía en la pintura murió el mismo día que lo hizo Rubens. Comienza a partir de entonces una leyenda en torno a los aglutinantes secretos de los grandes maestros, que perdura hasta nuestros días y que tiene al pintor holandés como el máximo exponente.

Por otro lado, el aceite negro aparece en buena parte de las recetas que propone Maroger que, a su vez, apunta que podría haber sido inventado por Giorgione que lo extendió entre sus discípulos y, de esta manera, ha llegado hasta nuestros días.

Maroger describe la forma de preparación del aceite negro, e indica que se podía hacer con blanco de plomo (carbonato básico de plomo), con blanco de plomo calcinado (massicot/óxido de plomo) o con litargirio (óxido de plomo). En el procedimiento que describe que en un recipiente se colocan 1 o 2 partes (3-10 gramos) de litargirio, 20 partes (100 gramos) de aceite de linaza crudo o aceite de nuez. Estos componentes deben ser molidos y mezclados en la misma forma que el medio de Antonello da Messina. Terminada esta operación, el recipiente que contiene la mezcla se somete a fuego lento y se mueve con una espátula, de vez en cuando, durante la cocción.

Si se utiliza el blanco de plomo, se observará que al alcanzar los 100°C se genera una espuma que a veces se muestra en abundancia por la presencia de agua en el pigmento. Este fenómeno no se produce con litargirio. Siguiendo con la descripción de la evolución del proceso,

²⁵ Imagen tomada de Wikipedia: https://es.wikipedia.org/wiki/Las_meninas#/media/File:Meninas_detail.jpg [acceso on line 1-01-17]

Maroger especifica que “entre 180° C y 200° C, el aceite comienza a quemarse y adquiere un color marrón, siendo ésta la señal del comienzo de su combinación con el plomo. El litargirio, más que el blanco de plomo, a 150° C se solidifica separándose del aceite aunque entre 210-230° C se vuelve a mezclar (disolver) con el aceite. A 250°C, el aceite se vuelve de color marrón” [Maroger, 1979: 160].

A pesar de dar estas indicaciones tan precisas sobre el proceso, Maroger no explica el tiempo que esta receta requiere e indica que, a fuego lento, son necesarias unas 2 horas; a este respecto, el autor francés afirma que esto depende del gusto del artista por el uso de un aceite más o menos cocido. Asimismo, añade que “este aceite negro se tiene que usar generosamente en el amasado de los pigmentos excepto en el caso del color blanco por el propio color oscuro que posee el aceite (por lo que en este caso se amasará con aceite crudo)” [Maroger, 1979: 169].

Por otra parte, además de describir los aglutinantes atribuidos a los grandes maestros de la pintura, Maroger propone el suyo propio al que asocia características fascinantes y cuya apariencia distaba poco (según sus palabras) del acabado del que presentaban las obras de los grandes pintores.

Este medio, actualmente comercializado por la empresa Old Masters Maroger y del que se habla en el capítulo 6.2, estaba compuesto originalmente por resina almáciga y aceite negro, este último a su vez formado por aceite de linaza y litargirio en partes iguales. Con este aglutinante, según especifica el propio Maroger, se había descubierto lo que tantos pintores anhelaban: conocer la fórmula secreta de los grandes maestros tales como Rubens, Van Dyck, Rembrandt, entre otros. Y de manera específica dice lo siguiente respecto a sus características: “Este líquido viscoso es de color ámbar, como un cristal líquido con el que el pintor envuelve sus pigmentos. Posee las propiedades de solidificar en contacto con el aire y volverse dúctil al contacto con el pincel” [Maroger, 1979: 169]²⁶.

A su medio, comercializado hasta la actualidad, recomendaba la adición de una gota de agua, una vez preparado, para producir su gelificación. Así mismo, también comenta la proporción en la que se deben mezclar el pigmento y el medio, diciendo que éste puede unirse directamente con la pintura al óleo ya preparada, recomendando no superar el 20% del aglutinante. Desaconsejaba su uso como barniz final, por los problemas que podrían acontecer si se sometiera una obra pintada con este medio a un proceso de limpieza.

William George Constable (1887-1976) *The Painter's Workshop* (1954) *The painter's craft. Practices, Techniques and Materials* (1979)

El pintor y profesor de la Universidad de Cambridge, familia lejana del paisajista John Constable publicó este manual de pintura en 1954 con Oxford University Press bajo el título *The Painter's Workshop* y será reeditado años más tarde (en 1979) por Dover Publications con otra denominación *The painter's craft. Practices, techniques and materials*.

²⁶ Este medio podría ser, según esta definición, un aglutinante pseudoplástico o tixotrópico.

En ambas ediciones el autor remarca la importancia de la viscosidad del medium: “*La viscosidad del aglutinante también afecta a la apariencia. Los mediums viscosos y pesados permiten que la pintura se deposite de forma sólida sobre el soporte, lo que se conoce como impasto. La variación de la viscosidad de la pintura permite enfatizar, dar densidad y riqueza a la misma*” [Constable, 1954: 36].

Comparte la visión de autores anteriores acerca de los procedimientos pictóricos asociados a los hermanos Van Eyck si bien considera que no fueron estos los primeros que usaron el óleo según indican fuentes medievales [Constable 1954] De modo que hace referencia a lo expuesto por Eastlake acerca del uso de las oleorresinas: “*los hermanos Van Eyck empleaban un barniz resinoso duro, transparente, de rápido secado que mezclaban con óleo y empleaban como aglutinante y barniz final*” [Constable 1954: 84]. En la misma hoja el escritor inglés indica que otros autores asociaban a los hermanos flamencos el uso de una emulsión de huevo y aceite, si bien no hace referencia a los nombres de estos.

En páginas posteriores, indica que los pintores venecianos fueron los primeros que desarrollaron de forma sistemática las diferencias en calidad, textura y viscosidad de la pintura, sometiendo al aceite a “*largas horas de exposición al sol para blanquearlo y aumentar su viscosidad*” [Constable 1954: 92].

Así mismo, comienza una argumentación sobre el medium empleado por los pintores para empastar las luces: “*Autoridades como Laurie sugirieron el uso de stand oil, que es aceite espesado por acción del calor; otros como Maroger, consideraban que el aceite, tras haber sido cocido con varias sustancias, se mezclaba con cera (como hacían los pintores venecianos) o combinado de una manera concreta mezclado con barniz almáciga y trementina para crear un medium gelatinoso, usado por maestros de la pintura en siglos posteriores. A pesar de esto y de otras incertidumbres, la conclusión es que es un secreto el que permanece guardado por los grandes maestros de la pintura*” [Constable 1954:96, Laurie, 1914].

Ernest Hans Gombrich. *Dark varnishes: variations on a theme from Pliny* (1965)

El conocido historiador austríaco analiza en este artículo, publicado en la revista *The Burlington Magazine*, el uso de las oleorresinas [Gombrich, 1965]. Según Gombrich, fueron utilizadas para evitar el aspecto mate del óleo cuando el fondo (preparación) era muy absorbente. Asimismo sitúa el inicio del uso de la mezcla de aceite y resinas en el pintor Apeles (siglo IV. a.C.), propuesta que establece a través de los escritos de Plinio el Viejo en los que se menciona el uso de “*resina ámbar, de pino y otras resinas fosilizadas*” [Stanley et al., 1996: 368] “*que aportaban el conocido brillo espejo de las obras del pintor de la corte de Alejandro Magno*” [Salvan, 1904: 22-23]. Además, Gombrich afirma que no se puede hacer en este caso una división tajante entre película pictórica y el barniz.

Maria Bazzi (¿-?) *Enciclopedia de las técnicas pictóricas* (1965)

Para la autora italiana hablar de la invención de aglutinantes oleorresinosos es incorrecto y prefiere utilizar el término de *evolución* a partir de su uso desde la pintura decorativa de la Alta Edad Media. Este temprano empleo lo atribuye a su gran facilidad de ejecución y su multiplicidad de efectos cromáticos. De este modo, la autora indica que los antiguos pintores al óleo empleaban mezclas de colores, aceites y resinas densos, de secado lento y difícil aplicación, por lo que los reservaban para las veladuras finales [Bazzi, 1965].

En su opinión, el descubrimiento de los hermanos Van Eyck consistió en haber encontrado una mezcla clara, más secante y fluida “*como los pintores la habían deseado desde hacía mucho tiempo*” [Bazzi, 1965: 210]. Se trataba de colores mezclados con aceite de linaza o de nueces, incorporados en caliente a resinas duras (ámbar o copal) y diluidos después con aceites esenciales (lavanda, espliego o romero a partes iguales) con diferentes grados de secado que permitían una pincelada lenta y apurada. Asimismo, puntualiza que la pintura al óleo y resina no se puede aplicar sobre tela sino sobre tabla, comentando que: “*en realidad las telas y los soportes absorbentes obligan al pintor a emplear dosis excesivas de barniz, el cual con el tiempo oscurece y agrieta la pintura*” [Bazzi, 1965: 210].

Liliane Masschelein-Kleiner (1937-?). *Liants, vernis et adhésifs anciens* (1978)

La autora belga de *Liants, vernis et adhésifs anciens*, publicado en 1978, no duda en afirmar que “casi se puede asegurar que los antiguos maestros, desde Van Eyck hasta Rubens habían conseguido producir empíricamente un tipo de pintura tixotrópica” [Masschelein-Kleiner, 1978: 297]. Con esta afirmación demuestra el creciente interés por las técnicas pictóricas de los grandes maestros y continúa así con las teorías de la tixotropía en pintura desarrolladas por Eastlake, Maroger y Doerner, al mencionar que parecía que, tras la muerte de Rubens, se había producido un olvido en la pintura tixotrópica.

Mark David Gottsegen. *A manual of painting materials and techniques* (1987)

A pesar del título de este manual, el norteamericano Gottsegen, a diferencia de otros autores contemporáneos, no recomienda recetas de mediums ni analiza de forma exhaustiva las combinaciones complejas de medios que han sido utilizadas a lo largo de la historia de la pintura. No obstante, sí incluye definiciones y expone las ventajas e inconvenientes de los materiales empleados por los pintores.

Comienza su libro haciendo una definición del aglutinante y enumerando sus funciones de la siguiente manera [Gottsegen, 1987: 57]:

1. *Ejecutiva. Permite que la pintura se aplique sobre la superficie*
2. *Aglutinar. Crea un film que protege al pigmento de fuerzas atmosféricas o mecánicas de ser alteradas basándose en la superposición de capas. Algunos aglutinantes lo hacen aunque algunos otros como los basados en agua y gomas son notablemente frágiles.*
3. *Adherir. Une el agente colorante o pigmento a la preparación.*

4. *Óptica. Le da el carácter cromático al pigmento y le aporta una calidad óptica que posee en su estado húmedo. La acción de la refracción por la cual los rayos de luz pasan de un medio a otro contribuye a esa diferencia.*

Además, tomando como referencia las palabras de Reed Kay en *The painter's guide to studio methods and materials*, explica que los aglutinantes deben seguir los siguientes criterios para funcionar correctamente [Gottsegen, 1987: 57]:

1. *No deben cambiar el color con los años. Algunos como el óleo amarillean u oscurecen por exposición a la radiación ultravioleta.*
2. *Cambio de color de los pigmentos. Algunos aglutinantes son alcalinos y blanquean ciertos pigmentos.*
3. *Debe mantener su fuerza con el tiempo. Las condiciones de almacenamiento y la función de la luz ultravioleta contribuyen al deterioro de la misma.*
4. *El aglutinante debe mantenerse estructuralmente estable con el paso del tiempo resistiendo al craquelado y debe ser química y atmosféricamente estable una vez ha secado. Las condiciones atmosféricas como la luz, la temperatura, la humedad y la contaminación afectan a la integridad estructural de la capa de aglutinante.*
5. *Una vez un aglutinante ha secado no debe ser fácilmente removible con disolventes que se usen en limpiezas de restauración. Las acuarelas y los pasteles son fácilmente destructibles si se emplea agua.*
6. *Un aglutinante no debe ser inflamable o tóxico cuando se emplea con normal precaución. Algunas pinturas pueden ser dañinas por el contenido del disolvente que hay en el vehículo (no por el aglutinante en sí).*

Ernst Van De Wetering (1938). Rembrandt. The painter at work (1997)

El historiador y pintor holandés es un referente actual de los investigadores que trabajan sobre el estudio del carácter tixotrópico de los aglutinantes y sus consecuencias sobre la evolución de las técnicas pictóricas. La razón de esta consideración es su implicación en estos temas como director del *Rembrandt Research Project* y la difusión de sus resultados en el libro *Rembrandt. El trabajo del pintor* [Van de Watering, 1997]. En esta publicación, en la que se recogen los resultados del estudio de la técnica y el estado de conservación de las obras más importantes del pintor holandés, se hace mención al uso por parte de Rembrandt de aglutinantes tixotrópicos a los que también se les denomina en la publicación *sustancias adhesivas*.

En un principio, Van de Watering aborda el tema de las emulsiones óleo-proteicas afirmando que “*La pasta que constituye el resultado de la adición de agua y huevo a la pintura (se cree que el autor hace uso de la palabra pintura como sustituto del óleo o pintura al aceite) tiene propiedades reológicas que, en teoría difieren de las de una pintura que sólo se basa en aceite y en pigmento. La emulsión posee más cuerpo...*” [Van de Watering, 1997: 239].

La posible presencia de aglutinantes de comportamiento tixotrópico en la pintura de Rembrandt es supuesta a partir de las afirmaciones de Masschelein-Kleiner, autora a la que ya se ha hecho referencia. Igualmente, Van de Wetering también muestra en su libro cierta aproximación a las teorías de Eastlake a través de las cuales Rembrandt habría añadido diferentes materiales al aglutinante con el objetivo de acelerar el proceso de secado y cambiar de forma consciente el medio a una sustancia adhesiva. Sin embargo, Van de Wetering es precavido en sus afirmaciones acerca del estudio del comportamiento reológico de los materiales pictóricos del pintor holandés y concluye afirmando que “*tales perspectivas no se pueden demostrar mediante el análisis de la pintura con métodos como los que ya se han mencionado*²⁷. *Tampoco se puede hacer una interpretación objetiva a partir de la observación de la superficie de los cuadros de Rembrandt, como Eastlake y otros intentaron hacer*” [Van de Watering, 1997: 243].

1.2 Medios gelificados usados por los artistas del siglo XX

Según los estudios exhaustivos realizados por Carlyle [Carlyle, 2002: 392-417] los medios gelificados fueron ampliamente recomendados durante el siglo XIX en Inglaterra [Barros, 2001a y 2001b]. La composición en común era un aceite secante y un barniz y se les conocía como *megilp*, *gumption* o con el nombre del artista que los había creado (tal es el caso de la *Etty's mixture*). El objetivo de estos medios era modificar las cualidades de la pintura y se emplearon tanto en la aplicación de veladuras como en empastes [Izzo, 2010].

1.2.1 Pulpe, megilp y gumption

Pulpe era el medio gelificado primigenio. Estaba realizado con aceite de nuez, resina almáciga, litargirio amarillo y *aceite blanco de Peter* (esencia mineral); no contiene agua. Todos los ingredientes se calentaban juntos aproximadamente una hora, excepto el litargirio que se añadía después cocinando toda la mezcla “*un poco mientras se realiza, hasta que parece un gel blanco*” [Percival-Prescott, 1990: 73-75]. Encontramos referencias a este primer aglutinante en el texto de Percival-Prescott sin embargo, esta primera tentativa de medio viscoso no tuvo la repercusión en la práctica pictórica que alcanzaron sus descendientes.

Megilp y *gumption* fueron medios populares entre los artistas ingleses de los siglos XIX y XX. Cuando estos geles se añadían a la pintura en palabras de Carlyle y Wiltox “*se vuelven líquidos y fluyen por la acción del pincel pero cuando el pincel se retira se vuelve sólido y no manejables*” [Carlyle y Wiltox, 2007b: 57]

El medium *megilp* era el más conocido (habiendo sido empleado por artistas como Reynolds, Turner o Constable), ya que los marchantes de arte de mediados del siglo XIX recomendaban su uso [Townsend, 2000; Saborido, 2009; Salvan, 2013]. Según Percival-Prescott,

²⁷ El autor hace referencia a las técnicas de imagen como los Rayos X y la Reflectografía Infrarroja

habitualmente se preparaba por combinación de aceite secante preparado con plomo y barniz almáciga [Percival-Prescott, 1990] (Fig. 1.15). La gran popularidad del *megilp* resulta evidente por la gran cantidad de tipos empleados en 1854, con sinónimos usados como en un epitafio:

magelp, magelph, magilp, magylp, megilp, megelp, megylp, megylph, macgelp, macgilp, macgilph, macgylph, macgulp, magulp, megulph, mygelp, mygelph, mygilp, mygilph, mygulp...



Figura 1.15. Materiales necesarios para la elaboración de *megilp*²⁸.

El primero de los autores que remarcaron sus orígenes fue el pintor Julius Caesar Ibbetson, que introduce la denominación de *megilp* y se refiere a ella diciendo que era una sustancia empleada por un cirujano de Liverpool para crear un ungüento [Ibbetson, 1828]. Sin embargo, es Pentier [Pentier, 2014], quien realiza las primeras alusiones a este medio es Reynolds y, además, sitúa su origen fuera de Inglaterra. En concreto lo ubica en Italia, afirmando incluso que podría tratarse de una receta de Van Dyck, que en 1632 estuvo en el país británico.

El uso del prefijo Mac or Mc, que aparece en la relación de denominaciones indicada anteriormente, Fielding apunta que la denominación de *macguilp* puede ser debida a su inventor, que le dio su propio nombre [Fielding, 1846: 122] pues en un libro publicado en 1970 sobre pintura al óleo (no indica nombre ni autor) se mencionaba que esa receta estaba recuperada del cuaderno un pintor del siglo XVIII conocido como McGuilp.

Sin embargo, en el Oxford English Dictionary (1989) se afirma que es improbable que el término derive del nombre de una persona. A su vez, Carlyle opina que las diferentes formas de designar a este medium (aunque *megilp* o *magilp* son las que más frecuentes) es uno de los mejores ejemplos de tradición oral de los nombre atribuidos a los materiales y que han quedado recogidos en los textos impresos [Carlyle 2007: 53].

²⁸ Imagen tomada de Art Conservation web: <http://artconsweb-002.art-sci.udel.edu/about/kress/historic-materials-technical-terms/megilp> [acceso on line 1-01-17]

Volviendo a la afirmación hecha por Ibbetson de que el medio conocido como *megilp* fue desarrollado por un cirujano, las tentativas de encontrar esta denominación en libros farmacéuticos y diccionarios de los siglos XVIII y XIX no ha dado resultado. No hay referencias directas, sin embargo, Carlyle y Witlox remarcan que se ha podido observar que “*las preparaciones que contenían el prefijo “mel” tenían todas miel*” [Carlyle y Witlox, 2007b: 56]. Es posible que exista una conexión con este componente y con la apariencia estética final del aglutinante (color ámbar), pero no se ha llegado a ninguna conclusión objetiva sobre este tema.

Por otro lado, Carlyle [Carlyle, 2005] afirma que, según sus análisis realizados sobre los distintos tipos de *megilp*, la presencia de plomo es fundamental para la obtención de un aglutinante gelificado preparado por mezcla de barniz y aceite; además, recuerda que los compuestos de plomo se han empleado tradicionalmente como ingredientes medicinales y linimentos.

Respecto a la composición del *megilp*, los primeros textos que hacen referencia a este medio especifican una parte de barniz almáciga por dos partes de aceite, aunque en otros textos posteriores a 1840 remarcan de forma constante una proporción 1:1. Durante el siglo XIX, el *megilp* en tubo se anunciaba en buena parte de los catálogos de pintura de las empresas de la época. Entre 1840 y 1888 también se podía adquirir en latas pequeñas u otros pequeños formatos. Además de la versión original preparada con almáciga, también eran populares las variaciones de *megilp* a base de copal y otras realizadas por las casas comerciales con sus propias recetas. Éste es el caso del *megilp* realizado por Roberson, conocido como el *medio Roberson*. Para asegurar que el copal formaría un gel, en esta receta se especifica que la resina copal debía ser cocida por segunda vez con rojo de plomo y litargirio y barniz almáciga [Carlyle, 1999b].

Según el estudio realizado por Carlyle y Wiltox en relación a las proporciones de los diferentes materiales utilizados para fabricar el *megilp*, dos de las recetas con mayor cantidad de resina son de 1830 y la mayor es de 1848. En algunos casos los propios fabricantes informaban que se aumentarían las proporciones sólo de acuerdo a las necesidades del pintor. Respecto al aceite, normalmente se hace referencia a un aceite secante, a un aceite cocido y de forma ocasional al aceite de linaza. Sólo en una receta se especifica que el aceite secante es de semilla de amapola. En ocasiones también se menciona la mezcla de dos aceites secantes (el aceite de linaza y el de nuez). Se remarca la idea de aceite secante fuerte o fluido, de manera que pudiera manipularse bien con el pincel.

Ambos autores realizan un completo listado de recetas de *megilp*, que incluye un total de 24, y del que especificamos las más importantes, todas ellas comercializadas por Winsor and Newton, indicando en todos los casos el autor de la receta:

1. Megilp de barniz almáciga

Williams: 12 onzas de resina y 1 cuarto de esencia de trementina

Ibbetson: 1 onza de resina y 3 partes de esencia de trementina

Fields: 1 parte de resina y 2 partes o más de trementina

2. Megilp de barniz copal (Comercializada por Winsor and Newton en tubos y botes en 1846)

Clint: 1 parte de almáciga, 1 parte de copal y 1 parte de aceite cocido secante

Murray: ½ parte de barniz almáciga o copal más ½ parte de aceite secante

3. Megilp de barniz ámbar (Aparece en el catálogo de Winsor and Newton de 1842)

Newman: 1 parte de aceite de semilla de amapola preparado con litargirio, 1 parte de barniz almáciga y 1 parte de resina de ámbar

Otro medium en gel, que tuvo bastante popularidad en el siglo XIX, fue el designado como *gumption* (también conocido como el *megilp blanco*) [Carlyle, 1999a] que fue creado por el pintor Ibbetson [Ibbetson, 1828] con el objetivo de emular la pincelada de los grandes maestros, tal y como queda reflejado en sus propios comentarios: “*Son innumerables los experimentos que hice, el último de un valor incalculable. Le di un nombre ridículo “Gumption” con el que es universalmente conocido; a pesar de esto a los pocos a los que se lo comuniqué recuerdan perfectamente cómo hacerlo correctamente, aunque su preparación es dificultosa para dotarle de la consistencia adecuada para su uso. La forma de este aglutinante es la que observé en las obras de los grandes maestros, de manera que he podido restaurar e imitar el trabajo de algunos de ellos de forma exquisita lo que me produce un gran placer*” [Ibbetson, 1828: 85].

La receta de *gumption* fue publicada en 1828 en la segunda edición del libro publicado por Ibbetson, pero estuvo disponible para los artistas con anterioridad a esta fecha. Estaba formada por una mezcla de acetato de plomo con aceite de lino crudo y resina almáciga. En relación a su preparación, Ibbetson especifica lo siguiente: “*Coge media onza de resina almáciga y elimina todas las impurezas con cuidado. Añade un poco más de un tercio de azúcar de plomo en cantidad no en peso, ya que éste es mucho más pesado que la resina. Amásalos en aceite de linaza crudo. En poco tiempo se volverá rígido; entonces añádele aceite para hacerlo fino de manera que luego se deslice con facilidad. Deposítalo en un bote y de nuevo amásalo en pequeñas cantidades sobre una losa. Mezclado con *gumption*, todos los colores se vuelven más o menos transparentes*” [Ibbetson, 1828: 85].

De acuerdo con los autores del siglo XIX la ventaja del uso del acetato de plomo era que se podía añadir al aceite con o sin calentar, lo que generaría en este segundo caso un aceite no coloreado.

El medium creado por Ibbetson en escasas ocasiones aparece en su forma original y la variación más común es la resultante de añadir barniz de almáciga, es decir no se añadía la resina pura. Este cambio parece que fue introducido por Georges Field [Field, 1880]. Este producto aparecía en catálogos como el de Winsor and Newton, Roberson's and Reeves; el último en el que apareció data de 1855 [Carlyle, 1990].

A pesar de la crítica en el uso de megilp, al que se le acusaba de causar “amarilleamiento y craquelados” [Gettens y Stout, 1942: 34-35] (características confirmados con posterioridad

por los estudios realizados por Kokkori [Kokkori, Phenix y Boon, 1999: 320] este material continuó siendo muy popular hasta el final del siglo XIX. Las recomendaciones de Muckley y otros de usar ámbar y barniz copal reflejaban el interés de abandonar los medios gelificados. Sin embargo, todos ellos fueron empleados durante los siglos XIX y primera mitad del XX por los pintores-restauradores de la época en la realización de reintegraciones cromáticas basadas en repintes [Percival – Prescott, 1990].

1.2.2 Otros medios gelificados

De acuerdo con Field, los materiales como el agua y geles a base de cola de pescado así como el uso de barnices con el objetivo de aportar una textura gelatinosa se usaban para crear mediums gelificados. Él también menciona que el almidón y los jabones se empleaban como modificadores de la viscosidad. El almidón se calentaba/cocinaba con el objetivo de crear un material gelificado. Sólo el autor menciona esta mezcla en una ocasión y recomienda una mezcla de 1:3 de aceite diluido en el color al tubo [Field, 1880: 140].

El jabón aparece en una única receta complicada de un medio gelificado identificado como el *vehículo de William Beechy* [Field, 1880: 140-141]. Sin embargo, aunque no se hicieran referencias en otros libros hasta 1841 es dudoso que este medio fuera usado en gran cantidad.

Capítulo 2

Los pintores y sus aglutinantes grasos

La comprobación del uso de aglutinantes variados y aditivos para la formación de aglutinantes tixotrópicos es complicada debido a que, por criterios estéticos, durante los siglos XIX y XX, muchas obras han sido sometidas a procesos de repintado y barnizado. Estos tratamientos han podido provocar migraciones de los materiales a las capas superficiales de las mismas [Gombrich, 1962].

Como hemos podido advertir en las páginas anteriores, es probable que la combinación de diferentes materiales que modificaran las características físicas de los aglutinantes se realizara de forma específica y puntual en los pintores de los siglos XVI y XVII. Por el contrario, desde el siglo XVIII hasta el XX era una práctica común en países del norte de Europa (en Inglaterra especialmente). Posiblemente allí llegarían estas recetas por transmisión oral y con las modificaciones propias de este sistema de comunicación; estas fórmulas quedaron impresas con el inicio de la publicación de los manuales y los tratados de pintura.

Según Carlyle las adulteraciones en aglutinantes se pueden explicar en paralelo a la de los pigmentos. La restauradora inglesa, autora de uno de los textos fundamentales sobre la reconstrucción de las recetas de aglutinantes de los siglos XIX y XX afirma que, en un primer momento, se añadió la cera de abejas a las recetas de aglutinantes para mejorar su ductilidad, aunque con el tiempo se observó que este material servía para mantener el pigmento suspendido en el aglutinante; esta peculiaridad favoreció la extensión de su uso en el óleo en tubo [Carlyle, 1993; Carlyle, 2001; Carlyle, 2002].

El uso de estas recetas podría haberse debido a la voluntad consciente de los pintores de modificar las propiedades del aglutinante como el brillo, secado, espesor, ductilidad y toda una serie de propiedades físicas vinculadas a sus cualidades ópticas y reológicas.

2.1 Pintores anteriores al siglo XVIII

Jan Van Eyck (1390-1441)

En los tratados que hemos analizado en el Capítulo 1 hemos podido observar cómo a los hermanos Van Eyck se les ha atribuido históricamente la invención del óleo y la posterior

creación de diferentes mezclas de aglutinantes. Esta idea ha sido y está siendo confirmada por los numerosos análisis científicos realizados a las obras de los pintores considerados iniciadores y herederos de la leyenda de la tixotropía [Campbell et al., 1997; Fels, 2001; Ferreira et al, 2006; Effmann, 2006]. Así pues, recientes investigaciones realizadas por la National Gallery de Londres a la obra de Jan Van Eyck indican la presencia de emulsiones óleo-proteicas, aceites y resinas en veladuras y el uso de yema de huevo en los azules [Streton, 2009] (este último aglutinante es empleado en el políptico *La adoración del cordero místico*). Actualmente, la investigadora inglesa Nöelle Streton [Streton, 2009] al contrario de lo anteriormente expresado, menciona que Van Eyck no usaba emulsiones aunque sí yema de huevo, un medio de base de cola para veladuras de azul ultramar y mezclas de resina de pino y aceite de linaza (técnicas procedentes de las islas inglesas y escandinavas).

Tiziano Vecellio (1485-1576)

Los estudios científicos desarrollados a finales del siglo XX y principios del XXI evidencian que el pintor italiano, aún a pesar de ser supuestamente uno de los conocedores de la tixotropía en pintura, no usó aglutinantes con este comportamiento, aunque sí se ha observado la presencia puntual de oleorresinas. Los ensayos realizados por Patrimonio Nacional así lo demuestran tal y como se recoge en la publicación *Tiziano El martirio de San Lorenzo de El Escorial. Consideraciones histórico-artísticas y técnicas tras su restauración* [García – Frías y Rodríguez-Aranda, 2003].

Los análisis realizados sobre esta obra, también han permitido detectar una película o capa intermedia de carácter oleorresinoso, probablemente empleada para mantener fresco el color y adherir mejor las pinceladas siguientes y “*En las capas de color, los pigmentos están aglutinados con mucho aceite de lino aunque también se encuentran cantidades no despreciables de sustancias proteicas. Se ha detectado la presencia de cola animal en algunas zonas de la superficie, sobre el barniz, consecuencia de posibles intervenciones*” [Nogués, 2001: 131]. También lo demuestran los estudios realizados por el Museo del Prado y que han sido publicados en *La restauración del emperador Carlos V a caballo en Mühlberg*. A este respecto se indica que “*El aglutinante de las capas de pintura es el aceite de linaza, aunque se ha observado puntualmente la presencia de barnices en algunos estratos*” [Nogués, 2001: 131]. La existencia de material proteico y de resinas podría deberse a intervenciones de restauración o bien porque Tiziano decidiera emplearlos en fases específicas del proceso creativo.

Orazio Gentileschi (1563-1639)

Ya se ha indicado que las oleorresinas han podido emplearse para la fabricación de aglutinantes (elemento que no indica la posible tixotropía del mismo); en este sentido las investigaciones realizadas en el Paul Getty Institute (California) sobre tres pinturas de Gentileschi suponen un punto importante aportación [Walden and Gombrich, 1985: 159-163].

La técnica de Orazio Gentileschi (1563-1639) había sido considerada tradicionalmente como otra de las precursoras de la incorporación de elementos resinosos con el fin de modificar las propiedades de secado del aceite. En concreto, se asociaba este pintor el uso de barniz copal. Durante el proceso de registro y documentación fotográfica de la obra *Lot y sus hijas*²⁹ de 1622, se constató que presentaba una fuerte fluorescencia cuando era iluminada con ultravioleta. Este comportamiento, llevo a los investigadores a afirmar que podía deberse al uso de un medio al aceite mezclado con resina. Esta percepción venía contrastada con el escrito de De Mayerné, quien según Gombrich afirmaba que “*Gentileschi añadía una gota de ámbar (la palabra ámbar denominaba a todas las resinas en general) en las carnaciones*” [Gombrich, 1962: 160].

Finalmente y, tras la realización de numerosos análisis químicos, una vez comenzado el proceso de limpieza de la obra, se desveló la incógnita: sobre la película pictórica se encontraban dos capas de barniz. La que estaba en contacto con la pintura estaba formada por resina copal³⁰ que presentó cierta resistencia a su eliminación en el proceso de limpieza, mientras que la segunda capa, muy oscurecida, no prestó resistencia alguna. En este caso, la resina copal se empleó como barniz final y posiblemente no en el aglutinante. Según el Paul Getty Institute, el uso de aglutinantes oleorresinosos por parte de Gentileschi aún no se ha podido confirmar a partir los ensayos científicos realizados.

Peter Paul Rubens (1577-1640)

El pintor Rubens ha sido considerado históricamente el iniciador de la leyenda de la tixotropía en pintura. Sin embargo, según Courty y Kierlik [Courty y Kierlik, 2002] el secreto de Rubens residía en el empleo del por entonces conocido como aceite de Flandes, medio fue utilizado por el artista en la elaboración de la obra *La Kermesse*. Este aglutinante formado por aceite de linaza cocido y resina podría haber permitido que la obra quedara acabada en 24 horas. A pesar de estas creencias, en la publicación *Rubens. La adoración de los Mago* [Vergara, 2004] y en los estudios científicos aportados por el Museo Nacional del Prado [Garrido y Cela, 1998] se niega la existencia de otro medio que no sea el aceite: “*el aglutinante de la pintura en todos sus estratos es el aceite de linaza, por lo que la técnica de ejecución es al óleo*” [Vergara, 2004: 154]. Esta teoría es también defendida en la edición 18 del libro de materiales de Max Doerner donde se rebate el uso de los medios oleorresinosos en la pintura de Rubens, aunque ésta era una creencia muy extendida en la escuela de Arte de Munich en 1870 [Doerner, 1998].

Anton Van Dyck (1599-1641)

Según los estudios realizados por Raymond White en la National Gallery de Londres sobre las obras Van Dyck [White, 1999], tanto las afirmaciones de Doerner como la De Mayerné

²⁹ “Lot y sus hijas” (1622), Orazio Gentileschi. Óleo sobre lienzo. Paul Getty Museum (Los Ángeles) Del mismo autor y tema encontramos la antecesora a la obra que estudiamos en el Museo Thyssen- Bornemisza de Madrid (“Lot y sus hijas” (1621), Orazio Gentileschi. Óleo sobre lienzo. Museo Thyssen-Bornemisza, Madrid, España)

³⁰ Según Gombrich este barniz estaba compuesto por dos resinas: colofonia y copal, aplicadas con los dedos de las manos

acerca de la técnica pictórica de éste artista no serían correctas: este pintor emplearía aceite de lino y aceite de nuez de manera habitual y sólo pequeñas trazas de resina de pino serían aplicadas en veladuras rojizas sobre los ropajes.

Diego Velázquez (1599-1660)

Ya se ha indicado que Jacques Maroger atribuyó al pintor español un aglutinante con peculiares características, en concreto su propiedad más singular sería su rápido secado debido a la gran presencia de verdigris en el aglutinante. Sin embargo, los análisis científicos realizados a las obras ejecutadas por el español no presentan similitud alguna con las palabras del conservador francés. Así pues, los análisis realizados en el Museo del Prado muestran que el aglutinante más empleado por el pintor era el aceite de linaza. No obstante, hay que indicar que la información referida a *La fragua de Vulcano* [Garrido, 1983] y *Las Hilanderas* [Garrido, 1986] que aparece publicada en los Boletines del Museo del Prado (publicados tras su restauración) no es totalmente coincidente con la que se recoge en el libro *Velázquez. Técnica y evolución* [Brown y Garrido, 1992]. En este último no se menciona en ninguna de las dos obras de Velázquez la presencia de barnices ni de proteínas, simplemente en la presentación de la técnica general del maestro español se indica “*En capas internas o externas de la pintura, pero en las más compactas, en las de mayor abundancia de blanco de plomo, se han detectado en ocasiones proteínas, además de aglutinantes oleosos, que son fundamentales*” [Brown y Garrido, 1992: 154].

En el Boletín número 11 del Museo del Prado, en el trabajo referido a *La Fragua de Vulcano* se especifica lo siguiente: “*El análisis de aglutinantes por métodos de tinción con reactivos específicos para la identificación de aceites y proteínas detecta en la preparación aceite pudiendo tener mezcla de proteínas*” [Garrido, 1983: 88].

A su vez, en el artículo correspondiente a las *Las Hilanderas* publicado en el Boletín número 21, se indica que: “*Según análisis del Museo Nacional del Prado y el IRPA, el aglutinante de las capas de color es una mezcla de óleo y proteínas*” [Garrido, 1986: 159]. El uso de aglutinantes óleo-proteicos (sin conocer exactamente su naturaleza tixotrópica) por parte de Velázquez podría explicarse en fases específicas del proceso pictórico y la diferencia en los resultados aportados por la institución puede ser causada por el avance en los análisis científicos.

Rembrandt Van Rijn (1606-1669)

Al igual que ha sucedido con Rubens, la técnica empleada por el pintor holandés Rembrandt Van Rijn ha sido objeto de numerosos estudios, al haber sido considerada como el resultado de la combinación de diferentes materiales [White y Kirby, 1994; Ferreira et al, 2005; Wadum, 2009; Dent y Blechetz-Swenson, 2014 y Sanyova et al., 2011]. Es curioso advertir que en la literatura artística, tal como los textos de Doerner, Maroger y Eastlake, se asociaba a Rembrandt con el uso de aglutinantes de naturaleza sorprendente aunque ninguno de ellos se

atrevió a atribuirle receta alguna, al contrario de lo que se ha observado en páginas anteriores con respecto a Van Eyck y Rubens.

Con motivo de la exposición “*Art in the making*” realizada en 1988, el químico Raymond White examinó los medios cohesivos de los cuadros de Rembrandt que se encontraban en la National Gallery [Bomford et al., 2006:119] como el que se muestra en la Figura 2.1. Los resultados de los análisis demostraron la presencia preponderante del aceite de linaza (propio del norte de Europa) aunque, en algunos casos, se usó aceite de nuez. Este último aceite, según la creencia tradicional, era el mejor para aglutinar los pigmentos claros. En el *Retrato de Margaretha de Geer* (busto) de 1661³¹ los análisis confirmaron la presencia de resina en el fondo oscuro que envuelve a la retratada (en concreto un barniz de carbón animal mezclado con laca rojiza). Los expertos concluyeron que el uso de esa oleoresina podía ser considerado como hecho anecdótico en la obra del pintor holandés. Estos análisis, sirvieron para rebatir la afirmación de Masschelein- Kleiner de que después de Rubens la resina nunca volvió a mezclarse con medios oleosos. En el retrato de *Margaretha de Geer* también datado de 1661³² se encontró una técnica diferente: en el fondo a base de tierras se detectó la presencia de huevo.

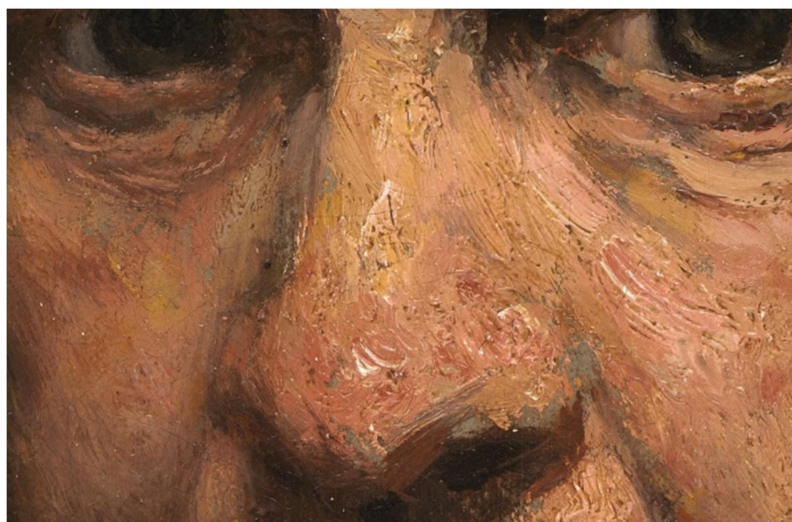


Figura 2.1. Detalle de “Autorretrato” (1659), Rembrandt Van Rijn. Óleo sobre lienzo. National Gallery of Art (Washington)³³.

La presencia de óleo-proteínas ha sido confirmada por Kirsh y Levenson, comparando este medio con el empleado por Boticelli: “*Conocemos que Boticelli añadió huevo al aceite para su Primavera y recientes investigaciones han revelado el mismo acto en Rembrandt para mejorar la ductilidad del aglutinante*” [Kirsh y Levenson, 2000: 74]. En la obra *La novia judía*³⁴ de 1666, (en concreto en el manto rojo de la esposa, se halló una emulsión de aceite y

³¹ “Retrato de Margarita de Geer (busto)” (1661), Rembrandt Van Rijn. Óleo sobre lienzo. National Gallery (Londres). Documentada por primera vez como perteneciente a la colección Lord Charles Townshend en 1818.

³² “Retrato de Margarita de Geer” (1661), Rembrandt Van Rijn. Óleo sobre lienzo. National Gallery (Londres). Documentada en el siglo XVIII en la colección de la familia inglesa Lee. Fue adquirido por la National Gallery de Londres (lugar en el que se encuentra actualmente) en 1899.

³³ Imagen tomada de Pinterest: <https://es.pinterest.com/pin/55872851598121876/> [acceso on line 04-12-16].

³⁴ “La novia judía” (1666). Rembrandt Van Rijn. Óleo sobre lienzo. Rijksmuseum (Amsterdam).

una sustancia acuosa no albuminoide, que podía tal vez responder a las fórmulas pictóricas del XVII) en las que se recomendaba la adición de goma de cerezo al aglutinante por los mismos motivos que el huevo.

Finalmente, el descubrimiento más interesante se produjo en la obra *Los síndicos*³⁵ de 1662 en la que se hallaron partículas de vidrio que podrían ser añadidos como secativos al aceite.

Paralelamente a las investigaciones realizadas en la National Gallery, la Rembrandt Society realizó la suya propia, confirmando los hallazgos de la anterior, es decir, la adición de resinas y huevo a la pintura al óleo resultaba un práctica común del siglo XVII, y en el caso de Rembrandt Van Rijn se afirma que “*el pintor usaba aceite de linaza y de nuez a los que, de forma ocasional, añadía una pequeña parte de huevo*” [Bomford et al., 1996:119]. Los estudios de Groen a tal efecto confirman la presencia de proteínas en las zonas blancas de las obras del pintor, que el autor considera procedentes del huevo sin poder determinar si es el huevo entero, la yema o la clara [Groen, 1997]. Por tanto, a la luz de los resultados obtenidos por los departamentos de conservación-restauración, es probable que Rembrandt empleara la combinación de diferentes aglutinantes de forma experimental y puntual, no siendo una práctica común del pintor.

Lo que sí está confirmado desde finales del siglo XX es la adición de calcita en su pintura, tal y como hacía Velázquez. En el artículo de Groen se indica que el pintor holandés usaba blanco de plomo al cual le añadía entre un 13% y un 45% de calcita.

2.2 Pintores de los siglos XVIII, XIX y XX

En el apartado 1.2, concretamente en la parte correspondiente a la revisión de tratados y manuales publicados entre los siglos XVIII y XX, se ha realizado un recorrido por los diferentes textos de pintura en los que se mencionan diferentes combinaciones de materiales, que tenían el objetivo de buscar el aglutinante ideal para pintar.

Determinar que estos autores elaboraron dichas recetas con el objetivo de crear aglutinantes tixotrópicos resulta demasiado aventurado pero, como hemos mencionado con anterioridad, la investigación científica ha demostrado que en las obras de algunos autores se ha confirmado la presencia de combinaciones de aglutinantes para mejorar la ductilidad y/o apariencia estética de la pincelada y acercarla, de este modo, a los resultados obtenidos por los grandes maestros de la pintura. Aunque también es posible que su uso estuviera motivado por la voluntad de la experimentación plástica.

³⁵ “Los síndicos” (1662). Rembrandt Van Rijn. Óleo sobre lienzo. Rijksmuseum (Amsterdam)

2.2.1 Los pintores ingleses

Sir Joshua Reynolds (1723-1792)

Es posible que, tanto Reynolds como Turner [Townsend, 1995 y Townsend et al. 1998], conocieran la leyenda de la tixotropía un siglo antes que los americanos. Esta idea está fundamentada en los trabajos de Eastlake, un personaje influyente que había ejercido como pintor y director de la Royal Academy y de la National Gallery de Londres y que, además, quien, con posterioridad a Reynolds, estudió con detenimiento la técnica pictórica de éste, observando cómo el pintor inglés accedía al uso de los materiales fabricados en la modernidad con una intención de imitación de los pintores antiguos. Esta voluntad modernizadora anclada en la tradición pudo asombrar al polifacético Eastlake y justificaría la leyenda de la tixotropía en Inglaterra [Davis y Hallet, 2015].

Reynolds ha sido frecuentemente mencionado en los tratados de pintura como un investigador, de hecho la primera mención al empleo y preparación de un medio gelificado (*megilp*) a partir de resina almáciga se encuentra en su cuaderno de trabajo de de 1767, en el que figuran numerosas anotaciones relacionadas con los materiales que utilizaba en sus pinturas [Morrison, 2010]. Según Pentier estas alusiones al *megilp* proceden de los estudios de textos extranjeros realizados por el pintor, que sitúa la receta en Italia e incluso la atribuye a Van Dyck, que se encontraba en Inglaterra entre 1632-1641 [Pentier, 2014]. Un verdadero gel *megilp* está realizado a partir de la combinación de la resina almáciga con aceite secante que se ha preparado cociéndolo con litargirio (óxido de plomo) o azúcar de plomo (acetato de plomo) y puede que Reynolds realizara su propio *medium megilp* de este modo. Concretamente, en una de sus notas, Reynolds hace referencia a un barniz realizado a base de resina almáciga disuelta en aceite con acetato de plomo. Independientemente de la receta de que se trate, se encuentran numerosas menciones por parte del pintor a *magilp*, *mag* o *magp*. Sus notas incluyen complicadas recetas de aglutinantes todas en torno al *megilp*. A veces la resina almáciga o el barniz con aceite de nuez se mencionan más que el *megilp*, lo que indica que el pintor probablemente usaría en una misma pintura diferentes materiales [Eastlake, 1847: 184].

Por otra parte, además de estas fuentes escritas, buena parte de las obras del inglés actúan como testigos de la experimentación técnica y de las ventajas e inconvenientes de los medios, los cuales el propio pintor reflejaba en su cuaderno de campo en el que anotaba sus conclusiones y consideraciones.

Charles Eastlake en *Methods and materials of paintings of great schools and masters* afirma que el objetivo de la técnica de Reynolds era combinar sustancias de aparente transparencia, consiguiendo gran riqueza en las texturas. El problema de la experimentación del pintor radicaba en los fallos que se producían en su pintura. Los aglutinantes propuestos eran ensayados a través de las obras que el pintor realizaba y en su cuaderno de trabajo se ocupaba

en indicar los problemas aparecidos en la realización de cada una de sus obras [Eastlake, 1847: 538-546], tal y como se indica a continuación:

- *Lady Wray (1767)*³⁶. Pintada con barniz de cera y trementina de Venecia mezclados con los colores al óleo.

- *Miss Kirkman (1772)*³⁷ fue comenzada con una mezcla de Blanco de España, goma tragacanto cubierta de forma sucesiva con cera, clara de huevo y barniz que podía acabar cuarteándose y produciendo descohesiones.

A propósito de esta obra, los hermanos Redgrave confirman que el pintor inglés realizó exactamente este proceso añadiendo una última capa de retoque al óleo sobre el barniz [Redgrave y Redgrave, 1981].

- *Autorretrato (en torno a 1780)*³⁸. Realizado con cera a la que se le añadió almáciga. La cera debió haberse disuelto en trementina y, posteriormente, se mezcló con colores al óleo.

En este caso, de nuevo los Redgrave en su libro hablan de esta obra del pintor inglés pero esta vez realizan un análisis más exhaustivo del proceso empleado por Reynolds: “*utilizó una mezcla de agua y goma tragacanto...lo barnizó primero con huevo y con posterioridad con trementina de Venecia*” [Eastlake, 1847: 544].

Actualmente no se conoce con exactitud a cuál de todos los autorretratos pintados por el inglés hacen referencia Eastlake y Redgrave en sus libros [Eastlake, 1847:544].

El texto de Percival-Prescott sobre Eastlake y su interés por las técnicas pictóricas de pintores como Reynolds, menciona que el retrato realizado por este último al Honorable Capitán Augustus Keppel (1746) fue pintado siguiendo la manera de Tiziano y de Rembrandt y utilizando el aglutinante que atribuía a estos. De modo que en el texto se afirma que el pintor inglés decidió utilizar *pulpe* en este retrato por influencia del pintor William Gandy (1655-1729), el cual con posterioridad emplearía *megilp* en la ejecución de sus obras. Según Percival-Prescott, la elección de *megilp* o *pulpe* produce una gran red de craquelados en la película pictórica, que han sido propios también de la obra de Johann Heinrich Füssli (1741-1825) y muchos de sus contemporáneos. Además de ese deterioro hay que añadir la alta solubilidad de esa película, un factor que ha supuesto un gran problema. Es curioso que las pinturas elaboradas por Reynolds, antes de la influencia de Gandy, se conservan bien mientras que las realizadas con posterioridad no lo están [Percival-Prescott, 1990].

Con motivo de la restauración de la obra *The honorable Henry Fane with his guardians Inigo Jones and Charles Blair (1761-1776)*³⁹ realizada por Reynolds, Michael Gallagher, Director del Departamento de Conservación de Pintura de Caballete del Metropolitan Museum of Art

³⁶ Datos de la obra desconocidos.

³⁷ Datos de la obra desconocidos.

³⁸ “Autorretrato” (1780), Sir Joshua Reynolds. Óleo sobre tabla. Royal Academy of Arts (London).

³⁹ “The honorable Henry Fane with his guardians Inigo Jones and Charles Blair”(1766), Sir Joshua Reynolds. Óleo sobre lienzo. Metropolitan Museum of Art (New York).

de Nueva York, en un reportaje del diario americano “*New York Sun*”⁴⁰ confirma el carácter investigador del pintor inglés y afirma que el fuerte amarilleamiento que presenta esta obra se debe a la gran presencia de resinas, sin decir exactamente, qué medio o qué materiales empleó Reynolds en su ejecución.



Figura 2.2. “The strawberry girl” (1772-3), Sir Joshua Reynolds. Óleo sobre lienzo. National Gallery of Art⁴¹ (Washington).

Sin embargo, a pesar de la escasa información obtenida tras la restauración de la obra mencionada anteriormente, para Gent una de las obras que confirman la capacidad investigadora de Reynolds es *The Strawberry Girl* (1772-1773), (Fig. 2.2) realizada con aceite de nuez y adición de mástic y resina de pino; y una de las protagonistas de la exposición celebrada en The Wallace Collection a propósito de las curiosas técnicas pictóricas empleadas por el inglés [Gent et al., 2012]. Así mismo, en la última exhibición realizada en 2015⁴² por la National Gallery, se indicaba que la obra no presentaba resinas añadidas al aceite sino que el aglutinante estaba formado por aceites prepolimerizados (de nuez en los colores claros y de linaza en los oscuros) y, por tanto, con mayor viscosidad que los crudos o cocidos. Aunque del mismo modo indican en su texto la habitual presencia de resinas en los aglutinantes oleosos. por tanto, es probable que Reynolds añadiera algo de barniz almáciga al aceite mientras se mezclaba con la pintura de la paleta [Schaeffer y Ketating, 2009].

Es interesante que la mención más temprana al medio gelificado *megilp* se encontró en 1767, mencionado entre los materiales específicos empleados por Reynolds y que éste incluye en sus anotaciones. Un verdadero gel *megilp* está realizado a partir de la combinación de la resina almáciga con aceite secante que se ha preparado cociéndolo con litargirio (óxido de

⁴⁰ Kate, T (2007). The painter doctor is in. [Versión 26 de junio de 2014]. The New York Sun [en línea] Disponible en: <http://www.nysun.com/arts/painting-doctor-is/61202/>; [acceso el 04-09-2016]

⁴¹ Imagen tomada de Pinterest: <https://es.pinterest.com/pin/55872851598121876/> [acceso on line 04-12-16].

⁴² Johua Reynolds: Experiments in paint. 12/03/2015 – 07/06/2015. Wallace Collection, London

plomo) o azúcar de plomo (acetato de plomo) y puede que Reynolds realizara su propio medium *megilp* de este modo. Una de las notas de Reynolds hace referencia a un barniz realizado a base de resina almáciga disuelta en aceite con acetato de plomo. Sea la receta que sea se encuentran numerosas menciones por parte del pintor a *magilp*, *mag* o *magp*. Sus notas incluyen complicadas recetas de aglutinantes todas en torno al *megilp*. A veces la resina almáciga o el barniz con aceite de nuez se mencionan más que el *megilp* lo que indica que se usara en una misma pintura diferentes materiales.

Los estudios realizados por Kalinina y su equipo sobre las obras de Reynolds y más concretamente sobre la pintura *The Infant Hercules strangling the serpents in his cradle* (1786)⁴³, les llevaron a la conclusión de que se había utilizado *megilp*, una mezcla de barniz almáciga, aceite de linaza preparada con secativo de plomo, así como pequeñas cantidades de cera y colofonia, lo que confirma la teoría de Field, a la que se ha hecho referencia en páginas anteriores [Kalinina et al., 2006]. Según estos autores, una de las razones del deterioro significativo de esta pintura puede estar relacionada con la alta concentración de mástic en el *megilp*. Además, concluyeron que las numerosas capas de *megilp* eran las causantes del craquelado, teoría que apoya Morrison [Morrison, 2010] basándose en los análisis químicos realizados a la obra *Lord Heathfeld of Gibraltar* (1787)⁴⁴ en los que han identificado una mezcla de aceite de lino cocido con litargirio y una larga proporción de resina de almáciga. Según este autor, Reynolds añadía barniz almáciga al aceite mientras que mezclaba la pintura de la paleta. En palabras de Morrison: “*un verdadero gel megilp era realizado a partir de la combinación de la resina almáciga con aceite secante que se ha preparado cociendo litargirio (óxido de plomo) o azúcar de plomo (acetato de plomo) y puede que Reynolds realizara su propio medium megilp de este modo*” [Morrison, 2010].

Otros estudios indican que el pintor inglés también añadió, en algún momento de su experimentación técnica, resina copal como queda demostrado por su presencia en la obra *Mrs. Jane Braddyll* (1788). Del mismo modo, el pintor inglés probó la adición de cera disuelta en trementina de Venecia, según las indicaciones seguidas en sus notas a través del libro de Müntz, *Encaustic: or, Count Caylus's method of painting in the manner of the ancients* y que puso en práctica en la pintura *Mrs. Jane Bowles* (1775) [Müntz, 2009].

Sin embargo, según Abendschein el medio de Reynolds era más sencillo y estaba formado por cera de abejas y trementina de Venecia que mezclaba con los colores blanco, rojo y negro los cuales ganaban en brillo cuando el cuadro era barnizado [Abendschein, 1909]. Como ya se ha indicado, este escritor alemán consideraba que el error principal del pintor inglés era el creer que el barniz y la cera añadidos directamente al aceite dotaban de ductilidad a la pincelada, muy frecuente entre los grandes maestros.

Por tanto, la mezcla de diferentes materiales de distinta naturaleza ha podido ser la causa del mal estado de conservación de buena parte de las pinturas realizadas por Reynolds. A este

⁴³“The Infant Hercules strangling the serpents in his cradle” (1786), Sir Joshua Reynolds. Óleo sobre lienzo. Hermitage Museum (San Petersburgo).

⁴⁴“Lord Heathfeld of Gibraltar” (1787), Sir Joshua Reynolds. Óleo sobre lienzo. National Gallery (London).

respecto, Eastlake fue muy crítico con las técnicas pictóricas aplicadas por los artistas, e incluso realiza una enumeración de los defectos que halló en su técnica:

- a. Uso de texturas heterogéneas
- b. Uso de capas finas de pintura sobre otras de mayor dilatación
- c. El uso de resinas en estado líquido mezcladas con los colores no produce una futura mejora en la conservación. Reynolds usaba para crear sus barnices una mezcla de copal y cera

Según lo descrito en los párrafos anteriores, Reynolds experimentó con una gran cantidad de aglutinantes entre los que se pueden hallar las oleorresinas así como la combinación compleja de diferentes aditivos que según Eastaugh y sus colaboradores, se usaron para hacer que el óleo fuera menos difícil de manipular creando empastes que no se escurrieran o se pudieran fundir [Eastaugh et al., 2012].

Se observa en el pintor inglés una voluntad de la búsqueda de un comportamiento físico concreto en el aglutinante que podría o no ser tixotrópico, aunque nuevamente según Eastaugh y sus colaboradores “*los artistas modificaron la reología de la pintura con el objetivo de obtener una pintura con propiedades tixotrópicas capaz de permanecer donde se ha colocado por muy gruesa que fuera la capa. Estas propiedades son las mismas que las de las pinturas de pared*” [Eastaugh et al., 2012: 169].

Joseph Mallord William Turner (1775-1851) y John Constable (1776-1837)

En 1951 coincidiendo con el centenario de la muerte de J.M.W. Turner se realizó un interesante estudio de los materiales que se conservaban en el taller del propio pintor con el fin de conocer su técnica pictórica. En la investigación realizada por Hanson se examinaron dos sustancias, una de ellas una solución de barniz dammar en trementina [Hanson: 1954]. Según este estudio, al que también se hace referencia en el texto de White y Kirby sobre las composiciones oleorresinosas en la pintura de los siglos XIX y XX [White y Kirby, 2001], era poco probable que Turner usara dammar como medium, aunque podía haberlo añadido a la paleta en alguna de sus recetas de aceites secantes o haberlo usado para proteger pigmentos a los que les afectaba la luz. Los estudios posteriores concluyeron que el pintor inglés usó algunas resinas naturales o tratadas junto al aceite secante, si no en todos, en algunos pigmentos [Townsend, 1993; Townsend, 1994a y 1994b; Townsend, 1995; Townsend et al., 2005].

Los químicos de la Tate Gallery, White y Kirby, analizaron la obra cumbre de Turner *El Temerario remolcado a dique seco* (1838) (Fig. 2.3) con el objetivo de establecer hasta qué punto experimentó el pintor con diferentes materiales [White y Pilc, 1996]. Su aglutinante principal era aceite de nuez crudo o cocido y en los análisis también detectaron un gran rango de resinas, que estaban presentes en diferentes áreas de la pintura: resina de pino y almáciga en la sombra de la boya, resina de pino y resina dammar en el reflejo del sol en el agua y una resina triterpénica indefinida en el empaste de la nube blanca. Esta variedad de resultados indican que, probablemente, hizo uso de varios barnices, *megilp* y otros productos en los que

Turner mostró gran interés y, además, se sabe que los compró y añadió en la paleta [White y Kirby, 2001].



Fig. 2.3. “El Temerario remolcado a dique seco” (1838), Joseph Mallord William Turner. Óleo sobre lienzo. The National Gallery (London).

La pincelada de amarillo de Nápoles aplicada en el color rojizo del amanecer está aglutinada con aceite de nuez polimerizado (Turner no restringía el uso de aceite de nuez al blanco o colores pálidos) e identificaron que la pintura contiene también resina de incienso "benzoina" (procedente de Sumatra), la cual debía de disolverse en alcohol, y era usada desde el siglo XVI para barnizar objetos decorativos.

Según los estudios realizados por Hanson, Turner usaba resina dammar y aceites secantes como aglutinante para proteger pigmentos poco estables a la luz, tales como lacas o esmaltes y, tras esto, les aplicaba una capa final de barniz almáciga [Hanson, 1954]. Este mismo autor, también indica la presencia de resina copal de forma puntual en el aglutinante. La identificación de dammar coincidiría con las teorías de los químicos White y Kirby, quienes hallaron trazas de esta resina en el estudio del pintor [White y Kirby, 2001]. Sin embargo, según Kirsh y Levenson [Kirsh y Levenson, 2000] y de White' [White y Pilc, 1996], Turner añadía al aceite cera de abejas o cera de esperma de cachalote y no resinas.

Con posterioridad a estos análisis, Carlyle realizó un estudio en profundidad de los manuales y tratados en la Inglaterra de 1800-1900 en el que se indica que Roberson atribuye la creación del medium con su nombre a Turner quien coció copal con rojo de plomo y litargirio [Carlyle, 2012].

En la limpieza recientemente realizada por Dimond [Dimond, 2004] en las obras *Lifeboat and Manby Apparatus Going off to a Stranded Vessel making Signal (blue light) of Distress ('Manby')* (1831)⁴⁵ y *East Cowes Castle* (1827-1828)⁴⁶ identificaron presencia de cera y resina mezcladas con el aceite en zonas puntuales de la pintura.

⁴⁵ “Lifeboat and Manby Apparatus Going off to a Stranded Vessel making Signal (blue light) of Distress (Manby)” (1831). Joseph Mallord William Turner. Óleo sobre lienzo. Victoria and Albert Museum (London).

Según los estudios realizados por Eastaugh et al. Turner usaba un tipo particular de *megilp* formado por acetato de plomo en áreas de empastes suaves y en las gruesas un medio de aceite y cera [Eastaugh, Nadolny, Lowengard, Hermens y Townsend, 2012] Para pintar los cielos se diluían los colores en aceite de linaza. Su contemporáneo Constable usaba aceite de semilla de amapola y aceite de linaza en grandes cantidades, con una poca cantidad de *megilp*.



Figura 2.4. Detalle de “East Cowe Castle” (1827), Joseph William Mallord Turner. Óleo sobre lienzo. Victoria and Albert Museum (London)⁴⁷.

En los análisis realizados con motivo de los tratamientos de limpieza realizada por Dimond en las obras *Lifeboat and Manby Apparatus Going off to a Stranded Vessel making Signal (blue light) of Distress (‘Manby’)*⁴⁸ y *East Cowes Castle*⁴⁹ (Fig. 2.4) identificaron la presencia de cera y resina mezcladas con el aceite en zonas puntuales de la pintura [Dimond, 2004].

Según los estudios realizados por Eastaugh y sus colaboradores, Turner usaba un tipo particular de *megilp* formado por acetato de plomo en áreas de empastes suaves, mientras que para la aplicación de los empastes más gruesos empleaba un medio de aceite y cera [Eastaugh et al., 2012]. Para pintar los cielos se diluían los colores en aceite de linaza. Estos mismos autores constatan que Constable [Rhyne, 1990], contemporáneo de Turner, usaba aceite de semilla de amapola y aceite de linaza en grandes cantidades, con una poca cantidad de *megilp*.

William Holman Hunt (1827-1910) y James Abbot McNeill Whistler (1834-1903)

Para los investigadores del siglo XX, la mayor dificultad asociada a la interpretación de las recetas de los pintores radica en la terminología empleada en los escritos/libros de recetas de los propios artistas. Un buen ejemplo es la confusión entre el término "ámbar" como barniz o el empleado como componente del aglutinante, en el contexto de la obra de William Holman Hunt.

⁴⁶ “East cove castle” (1827-8). Joseph Mallord William Turner. Óleo sobre lienzo. Victoria and Albert Museum (London).

⁴⁷ Imagen tomada de Victoria & Albert Museum: <http://collections.vam.ac.uk/item/O80862/east-cowes-castle-oil-painting-turner-joseph-mallord/> [acceso on line 1-01-17].

⁴⁸ “Lifeboat and Manby Apparatus Going off to a Stranded Vessel making Signal (blue light) of Distress (Manby)” (1831). Joseph Mallord William Turner. Óleo sobre lienzo. Victoria and Albert Museum (London).

⁴⁹ “East cove castle” (1827-8). Joseph Mallord William Turner. Óleo sobre lienzo. Victoria and Albert Museum (London).

Las fuentes consultadas demuestran que las recetas estaban formadas por un aglutinante oleoso, secativos de base de plomo, copal, resina ámbar y almáciga (menos la dammar) y otros materiales de base acuosa como gomas [Carlyle, 1990; Carlyle, 1995]

Si bien Turner y Constable realizaron leves tentativas en el empleo de aglutinantes novedosos, será Whistler el que sucederá a Reynolds en la experimentación. Este pintor estadounidense residente en Francia y Londres creó su propia escuela influyendo en los pintores de su época a ambos lados del Océano Atlántico [Hermens y Wallert, 2005; Hermens y Macdonald, 2005].

Según los estudios realizados, Whistler trabajaba en húmedo empleando óleo en tubo, el cual mezclaba con su propio aglutinante, al que él llamaba *salsa* [Hermens, 2014]. Se ha escrito mucho acerca de los componentes de este medio, encontrando hoy en día tres recetas diferentes dictadas por sus estudiosos: Greaves propone una composición de aceite de lino y trementina; Sickert simplemente afirma que era aceite (sin especificar el tipo de semilla empleada en su elaboración) y Pennells apuesta por la mezcla de dos resinas: almáciga y copal, a las que se le añade trementina. Townsend considera que la pequeña cantidad de cera que se menciona en algunos estudios se debe a que ésta se incorporaba como estabilizante cuando apareció el óleo en tubo [Townsend, 2002].

También se afirma la presencia de resina en las paletas del pintor inglés J.A. M. Whistler. Estas paletas fueron analizadas en Hunterian Art Gallery de la Universidad de Glasgow por Hill Stoner y los resultados evidenciaban la presencia de aceite polimerizado, resina almáciga (no copal) así como de pequeñas cantidades de secativo de plomo (litargirio) que crearían su aglutinante [Stoner, 1997]. La ausencia de copal en el medium es confirmada también en los estudios realizados por Hermens en las obras nocturnas del pintor en la National Gallery de Londres [Hermens, 1998].

Algunos estudiosos indican la presencia de más de un medio que el pintor emplearía a lo largo de su trayectoria artística.

2.2.2 Pintores alemanes

Otto Dix (1891-1969)

La herencia dejada por Max Doener en Europa y en mayor medida en Alemania ha sido de gran relevancia para comprender la evolución de la técnica pictórica en artistas como el pintor alemán. Al carecer de escritos elaborados por el propio artista, el estudio de su técnica se ha realizado a través de su aprendiz (Bruce Miller), su hijo, así como de los pocos estudios técnicos que se pueden encontrar hoy en día acerca de su obra. Dix estudió en la Escuela de Arte de Dresde donde se dice que entró en contacto con la obra de los pintores renacentistas alemanes y, posiblemente, estudiaría las técnicas de los grandes maestros que otro alemán, Max Doerner mostró a través del ya mencionado *Doerner Institute*. Según Miller, Dix empleaba muchas capas de color que eran, generalmente, transparentes. Además, usaba

mucho barniz en su medio de aceite para lograr de este modo que secara más rápido. [Doerner: 352-327].

Después del secado de la primera capa de oleoresina, Dix refrescaba la pintura con aceite de linaza y pintaba sobre esta película aún fresca. Su hijo señala, además, que a veces daba una última capa de barniz formado por una mezcla de cera de abejas y resina almáciga.

Según los análisis recogidos en el libro publicado por el Museo Thyssen con motivo de la exposición del *Retrato de Hugo Erfurth con perro* (1926) se utilizó una mezcla de aceite de lino, trementina de Venecia, y resina almáciga en la grisalla del dibujo [Alarcó y Sedano, 2008]. El estudio de los aglutinantes realizado con Espectrometría Infrarroja Transformada de Fourier y Cromatografía de Gases - Espectrometría de Masas, muestra que, sobre esta grisalla realizada con oleoresinas, Dix aplicaba capas de temple graso formado por huevo, aceite de clavo y resina almáciga; receta muy parecida a la que Charles Eastlake afirmaba que Leonardo da Vinci usaba (a excepción del huevo y substituyendo la almáciga por sandárica). Casualidad o no, es posible que Otto Dix estudiara los grandes tratados con dedicación, influenciando de este modo con su lectura su propia técnica pictórica.

2.2.3 Francia: Jacques Maroger y su medio

Según los estudios realizados por Mayer y Myers el Medio Maroger [Mayer y Myers, 2002] y los otros aglutinantes propuestos por el conservador francés no demuestran sus deficiencias hasta pasado un gran período de tiempo (la película pictórica de una obra de arte no está completamente seca pasados unos 60 años).

Algunos autores como Plesters añaden que uno de los errores de Maroger podría ser debidos a la realización de traducciones incorrectas de recetas que originariamente estaban escritas en otro idioma original; a este respecto, esta autora indica: “*La hipótesis de Jacques Maroger de 1940 de que usaba un gel negro se puede deber a un error en la interpretación del texto de De Mayerné*” [Plesters, 1972: 101-106].

Sobre los problemas de conservación del medio Maroger, Werner advirtió que si no se realizaba correctamente, podría contener una gran cantidad de impurezas debido al filtrado incorrecto de la resina almáciga o bien por cocer el aceite en exceso [Werner, 1957]. Ambos defectos ambos contribuirían al oscurecimiento y pérdida de resistencia de la película pictórica.

La receta del medio de Maroger se relaciona de forma directa con la de *pulpe, megilp, gumption* y sus derivados, razón por la que se les asocian los mismos problemas de conservación a las pinturas en las que éstos se han empleado [Kokkori et al., 1999].

2.2.4 Pintores americanos

John Singer Sargent (1856-1925)

El pintor americano John Singer Sargent (1856-1925) es considerado seguidor de la paleta del pintor inglés Whistler. Sin embargo, a pesar de la fuerte que se le atribuyó, el americano no empleó el mismo aglutinante. Según los estudios publicados por Townsend, Sargent utilizó aceite de lino en colores oscuros y aceite de semilla de amapola en los claros posiblemente movido por el deseo de probar otros materiales, emulando de esta manera a los grandes maestros [Townsend, 2002].

Estos estudios de Townsend también evidencian la presencia de capas intermedias de barniz almáciga disuelta en esencias espirituosas. Al parecer, el pintor estadounidense no quería seguir la técnica de Whistler (siempre cambiante y con adición de resina directamente en el aglutinante) para evitar así posibles problemas de secado y facilitar el trabajo en húmedo [Shelley, 1993]. De nuevo la aplicación de aglutinantes oleorresinosos se realiza de forma puntual, siendo los aceites secantes los aglutinantes más empleados por el pintor americano.

John Steuart Curry (1897-1946) y Reginald Marsh (1898-1954)

Los pintores americanos leyeron con detenimiento los tratados de pintura que se habían desarrollado en Europa, razón que explica la gran cantidad de recetas que pusieron en práctica.

Así pues, las teorías elaboradas por Jacques Maroger en Francia y Max Doerner en Alemania pronto cruzaron el Atlántico al haber viajado ambos, aunque de forma separada al continente americano, donde se recogieron sus palabras con fervor al ver en ellas un símbolo de la antigua tradición pictórica europea.

La bonanza económica y comercial que vivían los Estados Unidos de América en el siglo XX supuso el avance de las industrias fabricadoras de materiales para artistas con mayor rapidez que en Europa. La disponibilidad y la variedad de material, unidos al conocimiento de las teorías de la tixotropía en pintura antigua llegadas del viejo continente, produjeron en los artistas americanos la inquietud por probar materiales de procedencia variada. Ejemplo del comportamiento producido por la combinación de materiales y, en concreto, de aglutinantes es la obra elaborada por el pintor John Steuart Curry, cuyo estudio ha sido realizado por Mayer y Myers de Palimpsest, Stanford [Mayer y Myers, 2002].

Los manuales de Doerner y Maroger fueron asimilados por el americano John Steuart Curry, pintor en busca de las técnicas secretas de los grandes maestros ya perdidas en medio de la vorágine vanguardista. Curry realizaba imprimaciones al más puro estilo doerneriano: cola orgánica, blanco de zinc y carbonato cálcico eran sus componentes esenciales. La película pictórica constaba de una primera capa realizaba a base de yema de huevo, la segunda comprendía veladuras oleorresinosas (50% óleo, 25% resina dammar y 25% almáciga).

Pero, una vez hubo puesto en práctica la teoría del alemán en la obra *The Line Storm* (1934), halló que la imprimación resultaba ser poco absorbente y las veladuras oleorresinosas presentaban un tiempo excesivo de secado.

Con el tiempo esta obra se ha convertido en una de las que mejor refleja los típicos problemas de conservación que se han hallado en la obra de Curry. Por una parte, el excesivo cuarteado de la superficie, por otra, las veladuras de aceite y resina presentan un fuerte brillo y las consecuencias propias de la ausencia de respeto del tiempo de secado.

En los inicios de su actividad pictórica, Curry ejecutó sus primeras obras solamente con base oleosa, algunos incluso apuntan al aceite de lino posiblemente por influencia doerneriana, aunque esto no ha podido confirmarse. Las primeras obras ejecutadas por el pintor se encuentran fuertemente oscurecidas y cuarteadas, alteraciones que el propio autor observó y que algunos han atribuido al exceso de aglutinante.

Debido al problema de secado que presentaban estas veladuras oleorresinosas, Curry, definido por sus compañeros artistas como pintor incansable e impaciente, decidió emplear un secativo, en concreto y, según muestran los análisis, secativo de cobalto.

Todos estos datos que se conocen de las técnicas pictóricas empleadas por Curry se deben a la elaboración por parte del pintor de un cuaderno de campo. Sin embargo, éste olvidó anotar la cantidad de secativo que empleaba en sus obras, hecho que relataría más tarde su compañero William Mc Cloy.

Es posible que el mayor interés del trabajo técnico de Curry sean las probetas realizadas con medio Maroger y diferentes marcas de pinturas comerciales: Weber, Schmincke, Blockx,...y medios a base de huevo, huevo-aceite-goma arábica, óleo-dammar-agua, óleo-caseína...A través del estudio de estas probetas, los conservadores han llegado a la conclusión de que Curry no hizo más que variaciones sobre recetas copiadas de otros.

Según los conservadores, sorprenden dos problemas comunes en la obra del pintor:

1. Las capas más gruesas de pintura presentan una inusual sensibilidad a los disolventes y al calor.
2. La presencia en algunas de sus obras de imprimaciones comerciales, dada la insatisfacción surgida tras probar el fondo-modelo de Doerner. En los lienzos empleaba una media Creta a base de carbonato cálcico, blanco de zinc, cola y aceite; con posterioridad, substituiría el blanco de zinc por blanco de plomo para agilizar su secado.

En algunas ocasiones empleó una imprimación comercial que constaba de aceite de madera chino (o aceite de Tung), lino cocido y resina; a veces, añadía a esta mezcla un 50% de secativo plomo; aunque esta teoría está aún por confirmar.

Lo que sí que se asegura es la compra de una imprimación a la Compañía Nacional de Plomo formada por 2/3 de cola orgánica, blanco de titanio y zinc y 1/3 de blanco de plomo y aceite de lino cocido.

A pesar de la aparente voluntad de Curry de trabajar los materiales de forma artesana y personal, este impaciente pintor en su incansable búsqueda de la perfección técnica posee más del 50% de sus obras de caballete sin barnizar. Se conoce una receta de cera de abejas y carnauba para el barnizado de sus pinturas murales, pero nada ha trascendido ni ha podido saberse del barnizado de sus lienzos y tablas. Algunos explican la ausencia de barniz por la excesiva presencia del mismo en la pintura y por el hecho de que el pintor nunca disfrutara de grandes encargos.

Al igual que Curry, el también americano Reginald Marsh (1898-1954), en sus inicios en la actividad investigadora usó únicamente aceite como aglutinante. Pero esta elección cambió y al igual que Doerner y su compatriota Curry, creyó durante 10 años que el secreto consistía en realizar emulsiones óleo-proteicas u oleorresinas. Desarrolló así sus recetas en un diario de trabajo en el que demostraba sus satisfacciones y desencantos en torno a este medio.

De nuevo se recurre al completo estudio de Mayer y Myers acerca de las recetas de Curry, Marsh y Maroger [Mayer y Myers, 2011] para abordar el desarrollo de este apartado.

Como ya se ha mencionado en el estudio de la obra de Curry, los pintores americanos recogieron la leyenda de la tixotropía de manos de Doerner y, en mayor medida, de Jacques Maroger, restaurador del Museo del Louvre. Aunque Doerner no fue la primera persona en afirmar el descubrimiento de las técnicas de los grandes maestros, su posición social influyó de gran manera en esa creencia y difundió de este modo la leyenda de la tixotropía en pintura antigua.

Aunque los estudios científicos rebaten las teorías de Doerner y Maroger, Marsh se quedó asombrado de los conocimientos de Maroger y, unido a su disconformidad con trabajar el huevo en capas opacas del huevo, comenzó a experimentar con emulsiones oleosas, acuarela y tinta china.

El mismo año en que Maroger cruza el Atlántico, Marsh redacta una carta a Curry en la que hace referencia a los conocimientos descritos por el conservador francés y le menciona las cualidades del medio Maroger.

Marsh mezclaba en primer término goma arábiga y agua al 50% y luego añadía la emulsión de dammar en aceite negro en la misma proporción; estando preparado el aceite negro con aceite de lino cocido con un 50% de litargirio en peso, ambos mezclados en caliente. A esta mezcla se le añadirían los pigmentos con posterioridad. Más tarde, en otra carta dirigida a Curry y tras haber realizado el experimento, llegaría a la conclusión de que sería más correcto mezclar primero la emulsión oleorresinosa aditivada con litargirio, con los pigmentos y añadir a esta mezcla la disolución de goma arábiga.

Pero no sería la última vez que modificara su opinión, puesto que también indica que esta mezcla sólo debía servir para aglutinar las tierras, azules, rojos... todos excepto los blancos y los amarillos, que debían ser mezclados sólo y únicamente con aceite de lino o de nuez o con una mezcla al 50% de ambos.

Al mantener correspondencia con Curry sus conclusiones acerca del barniz final se asemejaron a las de su amigo, pero Marsh, al contrario que Curry, sí que barnizaba sus obras. Según él, el brillo de las pinturas de los grandes maestros se debía a la presencia de cera en los mismos, teoría más que refutable, pues los análisis generalmente, han indicado la presencia de resinas terpénicas posiblemente en disolución con esencias como la trementina o el espliego). Ya que los barnices que se comercializaban por entonces (como ocurre con los barnices mate comercializados en la actualidad) contienen cera, Marsh decidió dar un voto de confianza a los barnices modernos de origen sintético y esta fue la última capa que presentan sus obras.

En los estudios acerca del estado de conservación de las obras del americano, se constata que éstas presentan un fuerte craquelado y brillo en los empastes realizados con goma arábiga y litargirio amarillo, que fue substituido por el blanco de plomo en cuanto el pintor advirtió este hecho. Resulta evidente que estos cambios continuos de recetas se debían a la continua aparición de problemas.

2.2.5 Pintores españoles

Salvador Dalí (1904-1989)

Las obras realizadas por el pintor español Salvador Dalí desde 1929 hasta 1940 presentan una fuerte influencia de los pintores holandeses del siglo XVII. Según las palabras del propio artista, esta influencia derivó en la elección de su aglutinante. En el libro *Los 50 secretos mágicos para pintar* describe el uso de un medio que califica como “*sublime*” y que está formado por ámbar líquido, de acuerdo con la fórmula de Jacques Blockx: “*disuelve tus aceites al empezar a pintar en la proporción de una gota de ámbar por cinco de aceite aumentándolo progresivamente hacia la terminación de tu cuadro*” [Dalí, 1985: 160] Se confirma de este modo el uso de aglutinantes oleorresinosos por parte del pintor español.

Capítulo 3

Los aglutinantes grasos en el mercado actual

La industria dedicada a la creación de materiales para las Bellas Artes ha presentado un notable desarrollo desde la revolución industrial, recogiendo en algunos casos recetas antiguas e incorporándolas al mercado desde la perspectiva de la química y la física actuales. Ejemplo de esta nueva situación son los mediums fabricados por las principales empresas del sector, cuyas denominaciones hacen referencia a grandes maestros de la pintura o a escuelas pictóricas que marcaron un hito en la Historia del Arte, en general, y de la pintura en particular. En los siguientes apartados se comentan estos materiales y la información aportada por sus fabricantes (Tabla 3.1).

La empresa francesa *Lefranc et Bourgeois*, cuenta con una importante tradición en la fabricación de los materiales pictóricos, que se inicia en 1720. Dentro de su catálogo de productos oferta unos mediums para pintar en capa fina o semipasta y que se comercializan bajo la denominación de *Medium veneciano* y *Medium flamenco*, ambos sin plomo. El *Medium veneciano* está formulado a base de cera de abejas, aceite de lino y un secativo (no especificado por el fabricante) y, según la empresa, permite pintar creando efectos de fundidos (los trazos del pincel se redondean bajo su acción). La pasta del medio se vuelve más adherente que el aceite secante y su fraguado se realiza en menos de una hora, permitiendo fijar los toques más espontáneos según *Lefranc et Bourgeois*, “a la manera de los pintores venecianos (Tiziano, Veronés, Tintoretto) e incluso los impresionistas”⁵⁰. Estudios recientes realizados a pinturas de tubo del siglo XX han detectado presencia de aceite de ricino y de otros materiales como resinas en colores azules y ceras en colores anaranjados [Eastaugh, et al. 2012].

El *Medium flamenco* está formulado a base de resina almáciga, secativo no identificado por el fabricante) esencia de pino y aceite de lino espesado, según *Lefranc et Bourgeois* “recuerda las fórmulas antiguas de los hermanos Van Eyck (siglo XVI)”⁵¹. Permite una ejecución precisa y rápida, al igual que el anterior.

⁵⁰Lefranc et Bourgeois [en línea] Disponible en: <http://www.Lefranc-bourgeois.com/ba/index.php?page=accueil&gamme=lesauxiliaires&catalogue=auxiliareshuile> [acceso on line 7-01-2017].

⁵¹Lefranc et Bourgeois [en línea] Disponible en: <http://www.Lefranc-bourgeois.com/ba/index.php?page=accueil&gamme=lesauxiliaires&catalogue=auxiliareshuile> [acceso on line 7-01-2017].

Para utilizar ambos mediums se recomienda su disolución en un máximo de un 50% de esencia de petróleo o trementina, o bien aplicarlo sin diluir cuando se pretende realizar trabajos de semipasta con empastes ligeros. Las características que se les asocian son: aumento del aspecto mate (el *Medium veneciano*), aumento del brillo y transparencia (el *Medium flamenco*); además, ambos aceleran la fijación, permiten superposiciones y presentan carácter tixotrópico. Según el fabricante, la tixotropía de ambos medios se debe, a su “*formulación en gel que se fluidifica al trabajar y espesa en reposo (de 1 a 2 horas)*”⁵² y en ambos casos, originalmente, estos mediums presentaban secativos de plomo en su composición.

Otra empresa francesa es la casa *Sennelier*⁵³, cuyos orígenes se sitúan en París en 1887. Comercializa el *Medium Veronese* asociado a la escuela veneciana, cuyo componente fundamentalmente es la cera de abejas, que le aporta una gran pastosidad, y el *Medium Van Eyck* relacionado con la escuela flamenca y considerado tixotrópico por el propio fabricante. Este segundo medium está compuesto por resina almáciga y aceite espesado en presencia de óxidos metálicos; la propia marca recomienda su uso tanto en el proceso de la pintura como en el barnizado.

Mientras que los dos mediums anteriores están elaborados con resinas naturales, el medium *Gel'n dry* lo está con materiales sintéticos como es el caso con resina alquídica. Por otro lado, el *Egg Tempera*, al que otorgan la particularidad de no amarillear con el tiempo, está formado por huevo pasteurizado, goma arábiga y aceite vegetal.

El fabricante inglés *Winsor and Newton* cuyos orígenes se remontan a 1832 [Clarke, 2008] cuando el químico William Winsor y el artista Henry Newton crean su propia marca en Rathbone Place (Londres). Comercializa una gama de mediums que incluye dentro de la familia *Liquin*, todos ellos formulados a partir de resina alquídica, aceite de linaza y secativos de cobalto-zirconio (*Liquin Original*, *Liquin Light Gel* y *Liquin Impasto*) de los cuales destaca el *Liquin Light Gel* como “*el heredero de aglutinantes históricos como el megilp pero sin su tendencia a cuartear y amarillear como sí hacen los medios que contienen almáciga*” y se recomienda su uso si “*se quieren manejar los colores con más libertad, como es el caso de Rubens o Gainsborough*”.⁵⁴ Este fabricante no recomienda el uso del producto como barniz final y lo define como tixotrópico. Los mediums de la familia *Liquin* como el *Liquin Original* son muy empleados actualmente en las facultades de Bellas Artes debido a la rapidez de su secado al incorporar resina alquídica en su composición. *Liquin Impasto* es el producto con

⁵²Aditivos para el óleo [en línea] Disponible en: Le Franc et Bourgeois. Fondé en 1720 pour le meilleur de l'art [en línea] Disponible en: <http://www.Lefranc-bourgeois.com/ba/index.php?page=accueil&gamme=lesauxiliaires&catalogue=auxiliaireshuile> [acceso on line 7-01-2017].

⁵³Sennelier [en línea] Disponible en: http://www.sennelier-colors.com/en/Artist-oil-and-additives_6.html [acceso on line 7-01-2017].

⁵⁴Winsor and Newton [en línea] Disponible en: <http://www.winsornewton.com/products/oils-solvents-mediums--varnishes/oil-colour-oils-solvents-mediums--varnishes/mediums/liquin-light-gel-medium/> [acceso on line 7-01-2017].

más cuerpo de la serie y es heredero del antiguo *Oleopasto* de la misma marca, posee un gran brillo y se considera que “*retiene la pincelada*”.

Tabla 3.1. Logotipos de las marcas comerciales estudiadas⁵⁵.

| | | |
|---|---|---|
|  |  |  |
| Kremer Pigmente | Lefranc et Bourgeois | Natural Pigments |
|  |  | |
| Old Masters Maroger | Roberson and Co. | |
|  | | |
| Royal Talens | | |
|  |  |  |
| Schmincke | Sennelier | Winsor & Newton |

La empresa inglesa *Roberson & Co*⁵⁶ creada por el pintor Charles Roberson en 1810 y de cuyas recetas hemos hablado en páginas anteriores, comercializa actualmente la versión del medio Maroger llamado *Medio Maroger* preparado con aceite negro, goma arábiga y almáciga. Asimismo, tiene a la venta un *Medium Impasto* creado también con componentes aparentemente naturales de stand oil, cera de abejas blanqueada, resina dammar y trementina.

⁵⁵Imágenes tomadas de: <http://www.kremer-pigmente.de>; <http://www.Lefranc-bourgeois.com>; <http://www.Lefranc-bourgeois.com>; <https://www.naturalpigments.com>; <http://www.oldmastersmaroger.com/>; <http://www.robco.co.uk>; <https://www.royaltalens.com>; <http://schmincke.de>; <http://www.sennelier-colors.com>; /; <http://www.winsornewton.com> [acceso on line 1-01-2017].

⁵⁶Roberson and Co. [en línea] Disponible en: <http://www.robco.co.uk/> [acceso online 07-01- 2017].

La marca española *Talens*⁵⁷ fabrica un *Painting Paste* sintético que recomienda para empastar siguiendo el ejemplo de *Liquin Impasto*.

Mientras la empresa española se decanta por recetas modernas, la alemana *Kremer Pigmente*⁵⁸ posee unos medios reformulados a partir de recetas históricas. El *Medio de cera en pasta* está formado por cera de abejas blanqueada, stand oil y dammar y no se describe su comportamiento ni características físicas (sólo su carácter mate al incorporar cera).

Kremer Pigmente posee un catálogo reducido pero interesante de mediums basados en recetas tradicionales, como es el caso de *Temperone*, *Feldmann's egg tempera* y *Claude Yvel medium*. *Temperone* se realiza de acuerdo a una receta del siglo XVI y es una emulsión diluible formada por agua de flor de centeno, trementina de alerce, aceite de linaza, miel y agua destilada que se debe conservar en el frigorífico. La propia marca basa su creación en recetas de pintores como Tintoretto, cuya obra requería un secado rápido para terminar el trabajo a gran escala en un corto tiempo. Según la empresa, este medio permite superponer hasta 10 capas en un mismo día. La emulsión permanece soluble en agua por un tiempo, por lo que es ideal para un proceso de pintura como la primera mancha o primera capa de color. Para otorgarle brillo y durabilidad recomiendan el uso de un barniz final de sandárica disuelto en alcohol etílico.

El *Feldmann's egg Tempera* está formado por huevo, dammar, aceite de linaza, caseína, bórax, trementina de abeto, aceite de nuez, secativo (no indicado el tipo) y aceite de clavo. El *medium Claude Yvel* tiene en su composición una mezcla de aceite de nuez, resina almáciga y secativos de plomo. Los tres medios de esta marca son considerados tóxicos.

Otra marca alemana, *Schmincke*⁵⁹, comercializa actualmente el medium *Neo-megilp* (en su país de origen etiquetado como *Malbutter*) que es considerado la versión contemporánea (y, por tanto, sintética) del creado por Maroger: “*un gel suave que mantiene el cuerpo de los colores, aumenta la transparencia y aporta una sensación sedosa*”.

En Estados Unidos la leyenda de la tixotropía aún continúa vigente sobre todo en las escuelas de Bellas Artes asociadas a la tendencia realista. En concreto, han asimilado las recetas de Maroger, disponiendo el mercado americano de una gran gama de productos que no se distribuyen en Europa, debido a las fuertes restricciones que ha realizado este continente en relación al contenido en plomo de los aglutinantes. Algunos ejemplos de aglutinantes calificados como tixotrópicos es el *Medio Maroger (Old Masters Maroger)*, formado por aceite negro (aceite de linaza y litargirio cocidos a partes iguales) y resina almáciga; es decir, una oleoresina. El grupo artístico y comercial *Old Masters Maroger*, fundado por los artistas Brad Lorbach y Michael Siegel a principios de este siglo, fabrica este medio y afirma que tiene una apariencia en forma de gel de gran versatilidad: “*Este gel tiene un color ámbar... Es*

⁵⁷Talens [en línea] Disponible en: <https://www.royaltalens.com/>: [acceso online 07-01- 2017]

⁵⁸Kremer Pigmente [en línea] Disponible en: <http://www.kremer-pigmente.de/shopint/index.php?cat=0202&lang=ESP&product=79225> [acceso online 07-01- 2017]

⁵⁹Schmincke [en línea] Disponible en: <http://schmincke-produktfinder.de/#/>: [acceso online 07-01- 2017]

como cristal líquido con el que el pintor envuelve sus pigmentos. Presenta la propiedad extraordinaria de secar al contacto con el aire y de volverse dúctil al tocarlo de nuevo con el pincel. Dibujas con el pincel, el cual se mueve suavemente por la superficie del lienzo. Tan pronto como el pincel es retirado, se vuelve firme y se seca rápidamente- vuelve a ser dúctil en el siguiente toque con el pincel”⁶⁰.

Otro de los medios propuestos por *Old Masters Marogeres* el *Italian wax* que había sido empleado por artistas como Tintoretto o Tiziano. Contiene cera de abejas (en lugar de almáciga) y de nuevo aceite negro, y respecto a sus características la empresa americana afirma: “El fluido aceite negro y la cera de abejas unidos a los pigmentos, que le dan una consistencia suave, su textura esponjosa hace posible trabajarlo de forma diferente según la técnica”⁶¹. Las diferentes recetas de los medios propuestos por Maroger se encuentran extendidas en el mercado americano.



Figura 3.1. Productos *Natural Pigments*. Izquierda: Impasto Medium; Derecha: Medium Velázquez.

También en USA disponen de empresas centradas en las técnicas y productos utilizados por los grandes maestros de la pintura, tal es el caso de *Natural Pigments*⁶² (creada por George O'Hanlon en California en este siglo) que pone a disposición del cliente posiblemente el catálogo de productos más amplio del mercado realizado tanto con materiales tradicionales como modernos. A continuación se comenta la información que proporciona este fabricante sobre los medios tradicionales.

El *Medium veneciano* fue creado basándose en que los pintores venecianos del siglo XVI añadían polvo de vidrio a su pintura. De modo que este medium contiene polvo de vidrio de cristal de plomo, aceite de linaza clarificado, aceite de nuez espesado al sol con pequeñas cantidades de cera, esencias minerales inodoras y secativo de plomo.

El *Medium Velázquez* (Fig. 3.1) se basa en los estudios realizados sobre la técnica del pintor que confirman la adición de calcita a sus colores con el objetivo de aumentar la transparencia de los mismos [Garrido, 1992]. Basándose en estas investigaciones, *Natural Pigments* ha

⁶⁰Old Masters Maroger [en línea]. Disponible en: <http://www.oldmastersmaroger.com/flemish-maroger-painting-medium/> [acceso online 07-01- 2017]

⁶¹Old Masters Maroger [en línea]. Disponible en: <http://www.oldmastersmaroger.com/italian-wax-painting-medium/> [acceso online 07-01- 2017]

⁶²Imagen tomada de Natural Pigments: <http://www.naturalpigments.com/oil-painting/mediums.html> [acceso online 07-01- 2017].

creado un medio formado por un aceite de lino cocido al que se añade calcita finamente molida.

Oleogel es un medio considerado tixotrópico por la propia marca y formado por aceite de linaza y sílice pirogénico. Su cualidad es que aumenta la transparencia y la consistencia de la pincelada sin causar craquelados.

Oleoresgel es otro gel comercializado como tixotrópico obtenido por mezcla de aceite de lino, resina alquídica, esencias minerales sin olor y sílice pirogénica. Posee las mismas cualidades que *Oleogel* aunque su acabado es menos brillante que el anterior.

El *Impasto Medium* (Fig. 3.1) de esta misma marca está formado por calcita finamente molida, sílice y bentonita aglutinadas en aceite de linaza. Es más rígido en su comportamiento que el *Medium Velázquez*.

La marca añade a este catálogo de medios tradicionales una receta extraída del cuaderno de trabajo del pintor inglés Richard Wilson (1714-1782) considerado el padre del paisaje inglés. La original, también utilizada por Joshua Reynolds estaba formada por aceite de linaza, esencia de trementina y cera de abejas [Field, 1880]. La empresa californiana modificó la receta tomando aceite de linaza blanqueado, esencia de trementina y aceite de ricino hidrogenado en vez de cera de abejas, consiguiendo según indica, un producto con propiedades reológicas.

PARTE II:
**ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO REOLÓGICO
DE AGLUTINANTES COMERCIALES ACTUALES**

En esta parte se realiza una revisión de los conceptos reológicos, empezando por la propia historia de esta ciencia, e introduciendo al lector en la terminología que se va a emplear en el desarrollo experimental de esta Tesis.

A continuación se procede a describir los aglutinantes objeto de estudio y se incluye una breve explicación de sus componentes principales.

Tras describir los equipos específicos empleados en el estudio reológico, se indican los protocolos utilizados en la realización de los ensayos, los resultados obtenidos y el tratamiento (interpretación y discusión) de los datos experimentales conseguidos.

Capítulo 4

Conceptos básicos de Reología

Puesto que uno de los objetivos de esta investigación está relacionado con el estudio del comportamiento reológico de los aglutinantes oleosos, este Capítulo se refiere a la Reología como ciencia, y a aquellos aspectos generales que están relacionados con las propiedades que analizaremos posteriormente en los aglutinantes objeto de estudio.

En los siguientes apartados, además de definir los conceptos asociados al comportamiento reológico de los materiales, se explican las leyes que definen las propiedades de los distintos tipos de fluidos.

4.1 Definición y perspectiva histórica

La Reología es la rama de la Física que estudia el flujo y la deformación de la materia y, además, describe la interrelación entre la fuerza aplicada a la materia, el tiempo de aplicación y la deformación experimentada por ésta. En principio se podría considerar que es una ciencia relativamente moderna, que nace asociada a la industria química y a la síntesis y procesado de nuevos materiales, de naturaleza muy variada y de diferentes ámbitos de aplicación (plásticos, pinturas, geles, productos alimentarios, cosméticas, etc). Sin embargo, la realidad es que sus orígenes son muy anteriores y, como en muchas otras ciencias, es necesario retroceder a la Antigüedad (antes de Cristo) para encontrar las primeras referencias.

El filósofo griego Heráclito de Éfeso (ca. 535a.C - ca. 484 a. C.) y la profetisa judía Débora (ca. 1.400 a.C) fueron los primeros en ser conscientes de los fenómenos reológicos y dejar por escrito sus apreciaciones. Así, Heráclito estableció la premisa de "*panta rhei*" ("*todo fluye*"), es decir, todo se mueve. A su vez la profetisa Débora en el Capítulo 5, Versículo 5 del *Libro de los Jueces* del Antiguo Testamento ya había proclamado que "*Las montañas fluyen delante del Señor*". Con esta afirmación, Débora indicaba que, al igual que el resto de las cosas, las montañas fluyen, pero lo hacen muy lentamente, puesto que toma como referencia a Dios, cuyo tiempo de vida es infinito.

La importancia de estas observaciones resulta evidente y fueron altamente valoradas por los investigadores del siglo XX. Concretamente, la palabra Reología, etimológicamente deriva del término griego introducido por Heraclio *rheos* (fluir) y de *logos* (tratado, ciencia). Por otra

parte, en recuerdo a Debora, Markus Reiner, uno de los padres de la Reología actual, en el año 1964 definió el número de Debora (De), número adimensional⁶³ que permite establecer la capacidad de fluir de un material [Poole, 2012].

Sin embargo, a pesar de las tempranas apreciaciones indicadas, no es hasta muy avanzado el siglo XVII cuando se establecen los primeros estudios sistemáticos relacionados con la Reología moderna, que fueron después ampliados en el XIX y especialmente en el XX [García Quesada, 2007; García Quesada, 2008; Doraiswamy, 2002; Walters, 2010].

Antes de comentar estos estudios, es conveniente recordar que el flujo y la deformación están, respectivamente, relacionados con la viscosidad y la elasticidad, de manera que un fluido es más o menos viscoso y un sólido puede ser más o menos elástico⁶⁴.

En 1678 Robert Hooke (Fig. 4.1) enuncia la ley de elasticidad, también conocida como *ley de Hooke*, que establece la relación entre el esfuerzo aplicado a un muelle y la deformación experimentada por éste. Curiosamente, en vez de hacerlo de forma que todo el mundo pudiera entenderla, la presentó a modo de acertijo, mediante un anagrama, quebrando esa regla universal de los científicos que tratan de expresar sus descubrimientos de la forma más inteligible posible.

Al anunciar que había descubierto “*la verdadera teoría de la elasticidad o fuerza de los muelles*”, la encriptó con el siguiente anagrama: “*ceiinossttuu*”. Transcurridos dos años, cuando Hooke ya estaba más convencido de sus resultados, publicó la solución del anagrama en *Lectures de potentia restitutiva, or of spring*: dicho anagrama significaba “*Ut tensio sic vis*”, es decir, “*como la extensión, así la fuerza*”, que matemáticamente se expresa:

$$F = k \cdot \Delta L \quad (4.1)$$

siendo F la fuerza aplicada, ΔL el alargamiento provocado y k una constante de proporcionalidad (constante elástica).

Años más tarde, en 1687, Isaac Newton (Fig. 4.1) enuncia su *Ley de viscosidad*, en la que establece que esta propiedad, la viscosidad, es la constante de proporcionalidad entre el esfuerzo aplicado y la velocidad de deformación causada. A esta ley volveremos a hacer referencia más adelante y se explicará más en detalle.

Durante 200 años la *ley de Hooke* concerniente a los sólidos y la *ley de Newton* referida a los líquidos, dieron respuesta satisfactoria al estudio del comportamiento reológico de los sólidos y líquidos hasta entonces conocidos. Sin embargo, en el siglo XIX, debido a la aparición de nuevos materiales procedentes de la Revolución Industrial, los científicos comenzaron a enfrentarse con comportamientos que no podían describirse únicamente mediante estas leyes.

⁶³El número de Debora (De) es un número adimensional que viene expresado por la ecuación: tiempo de relajación / tiempo de observación. Cuanto menor es este número, más fluido es el material; asimismo, cuanto mayor es su valor el material es más sólido

⁶⁴ Ver ANEXO “Glosario de términos” al final de la tesis.

Dentro de este contexto, en la segunda mitad de ese mismo siglo, diversos investigadores describieron fenómenos que no se podían explicar con las leyes establecidas y algunas experiencias demostraron su invalidez, tal es el caso de las llevadas a cabo por Wilhelm Weber (1835) con fibras de seda y Friedrich Kohlrausch (1863) con vidrios, que demostraron experimentalmente que la respuesta a la deformación de estos materiales considerados como sólidos estaba claramente asociada a un comportamiento característico de los fluidos.



Figura 4.1. Izquierda: Robert Hooke (1635-1703). Derecha: Isaac Newton (1642-1727)⁶⁵.

En 1867, James Clerk Maxwell trata de justificar este peculiar comportamiento y establece un nuevo modelo matemático, en el que propone que las propiedades de las sustancias son una combinación de un comportamiento elástico y un comportamiento viscoso, introduciendo de esta manera el concepto de material viscoelástico.

Ya en 1926, los científicos empiezan a tomar conciencia de que la Reología es una ciencia interdisciplinar en la que es necesaria la colaboración de físicos, químicos e ingenieros y que su mayor campo de actuación está dirigido al estudio de materiales coloidales. Poco después, en 1928, Eugéne Cook Bingham (1878-1945), profesor de química del Lafayette College (Easton, PA, USA) (Fig. 4.2), como consecuencia de una colaboración con Markus Reiner (1886-1976), ingeniero civil ucraniano de origen judío (Fig. 4.2), introduce el término de *reología* y su correspondiente definición, que fueron aceptados en la reunión fundacional de la Sociedad de Reología (USA) del año 1929, actos que supusieron el nacimiento de la reología moderna [Ferguson y Klembowski, 1991]. En ese mismo año se empieza a publicar *Journal of Rheology*, la primera revista científica especializada en difundir las investigaciones en torno a esta nueva ciencia.

Tras la Segunda Guerra Mundial, la Reología experimenta un fuerte empuje con todo el desarrollo tecnológico de materiales, y se consolida su carácter interdisciplinar. Pronto se

⁶⁵ Imagen tomada de Wikipedia Images: Disponible en: Izquierda: https://es.wikipedia.org/wiki/Robert_Hooke#/media/File:13_Portrait_of_Robert_Hooke.JPG y Derecha: [https://es.wikipedia.org/wiki/Isaac_Newton#/media/File:Sir_Isaac_Newton_\(1643-1727\).jpg](https://es.wikipedia.org/wiki/Isaac_Newton#/media/File:Sir_Isaac_Newton_(1643-1727).jpg) [acceso online 01-01- 2017]

demuestra que sus aportaciones resultan imprescindibles en el mundo de la tecnología de los nuevos materiales que se estaban introduciendo en el mercado [Tanner y Walters, 1998].



Figura 4.2. Izquierda: Eugène Cook Bingham (1878-1945). Derecha: Markus Reiner (1886-1976)⁶⁶.

La Reología permite, por tanto, estudiar de forma sistemática una amplia variedad de fluidos que no obedecen al comportamiento definido por la *ley de Newton*; se trata de fluidos *no newtonianos* que pueden presentar un comportamiento viscoelástico, plástico, pseudoplástico, tixotrópico, etc., que resulta mucho más complejo que el de los sólidos y líquidos ideales definidos, respectivamente, por Hooke y Newton.

Respecto a la forma de estudiar el comportamiento reológico, los primeros intentos de medir propiedades de fluidos están relacionados principalmente con los fundamentos de la viscosimetría capilar. Los antecedentes de esta técnica surgen alrededor del 3000 a. C. cuando los sumerios utilizaban, como unidad de peso (masa), la cantidad de agua que fluía desde un embudo por unidad de tiempo. En 1540 a. C. un egipcio llamado Amenemhet inventó un reloj de agua que consistía en un vaso cónico con un agujero en el fondo. El tiempo se medía a partir del agua que quedaba en el vaso.

Probablemente el primer experimento científico en el que se utilizó un capilar o tubo para medir el flujo fue realizado en 1839 por Hagen, seguido de cerca por el trabajo de Poiseuille. Poiseuille, médico fisiólogo francés, estudió los problemas asociados al flujo capilar para entender mejor la circulación de la sangre a través de los vasos capilares en el cuerpo humano. Descubrió la relación (conocida como la ley de Hagen-Poiseuille) entre la velocidad de flujo y la caída de presión para un flujo capilar, tras experimentar, con agua en vez de con sangre (no hubiese llegado a la misma conclusión usando sangre, que es un fluido no newtoniano). Este descubrimiento constituye el fundamento de la viscosimetría capilar.

Siguiendo a Poiseuille, Wiederman y después Hagenbach dedujeron una fórmula teórica para explicar el descubrimiento de Poiseuille basado en la definición de Newton de la viscosidad [Ferguson y Kemblowski, 1991: 53; Barnes et al., 1993: 32]. Con los adelantos en

⁶⁶Imagen tomada de Getty Images. Disponible en: <http://www.gettyimages.es/> [acceso online 01-01- 2017]

hidrodinámica y en tecnología de fluidos no newtonianos, la viscosimetría capilar se convirtió en un método fiable para la medida de propiedades de fluidos.

El primer viscosímetro rotatorio fue desarrollado por Couette en 1890 (Fig. 4.3). Se trataba de un viscosímetro de cilindros coaxiales. Constaba de un vaso rotatorio con un cilindro interior sostenido por un alambre de torsión que descansaba en un cojinete situado en el fondo del recipiente [Van Wazer, 1963]. Fue el primero que permitió medir la variación de la viscosidad con la velocidad y el tiempo y tardó en ser comercializado.

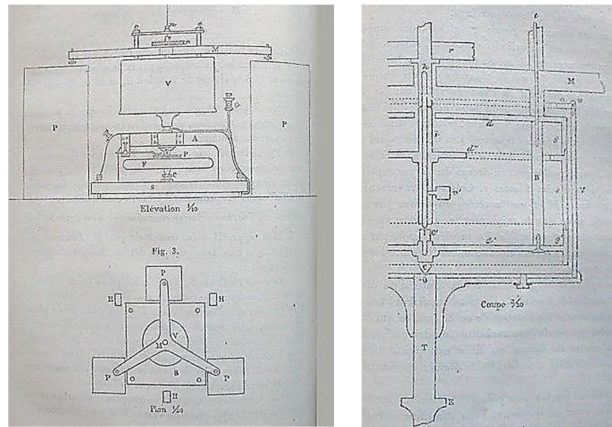


Figura 4.3. Primer viscosímetro de Couette.⁶⁷

Hasta 1970 no se comercializarán los reómetros de esfuerzo controlado (más información en el apartado 5.2.1) que presentan una sensibilidad más elevada, incluso a velocidades de rotación muy pequeñas, cercanas al reposo [Schramm, 1994: 35]. Esto es posible ya que el esfuerzo de cizalla es proporcionado por un motor de torsión de inercia muy baja y el cojinete de aire asegura la transmisión del esfuerzo sin fricción. Posteriormente aparecen los reómetros que pueden realizar medidas oscilatorias y, por tanto, obtener información de propiedades viscoelásticas en la zona de comportamiento lineal⁶⁸, y que corresponde a deformaciones pequeñas. Hoy en día se están desarrollando los aparatos y protocolos que permiten medir fuera de la zona lineal, de manera que se accede a información del comportamiento viscoelástico en procesos reales [Mezger, 2014].

4.2 Comportamiento elástico, viscoso y viscoelástico

Como ya se ha comentado, la Reología es una ciencia interdisciplinar que estudia el flujo y la deformación de los materiales. Intuitivamente se relaciona la deformación con los sólidos y el flujo con los fluidos, que incluyen a los líquidos y los gases. Asimismo, la elasticidad es una propiedad que se asocia a los sólidos y la viscosidad a los fluidos, de manera que un sólido puede ser más o menos elástico y un fluido es más o menos viscoso. Sin embargo, el mundo tecnológico actual está repleto de sustancias donde la frontera entre sólido-fluido, elástico-

⁶⁷ Yale University [en línea]. Disponible en:

<https://webspace.yale.edu/chem125/125/history99/9Thermodynamics/Disorder/couette.htm> [acceso online 07-01- 2017]

⁶⁸En la zona de comportamiento lineal se cumple la ley de Hooke, como se comentará más adelante.

viscoso no es tan obvia, por lo que la Reología habla hoy en día de *materiales viscoelásticos*, con características y comportamientos intermedios.

En el estudio de la elasticidad podemos referirnos a distintas deformaciones que, a su vez, estarán relacionadas con el tipo de esfuerzo al que el cuerpo ha sido sometido: tracción, compresión, flexión, cizalla o cortadura y torsión (Fig. 4.4).

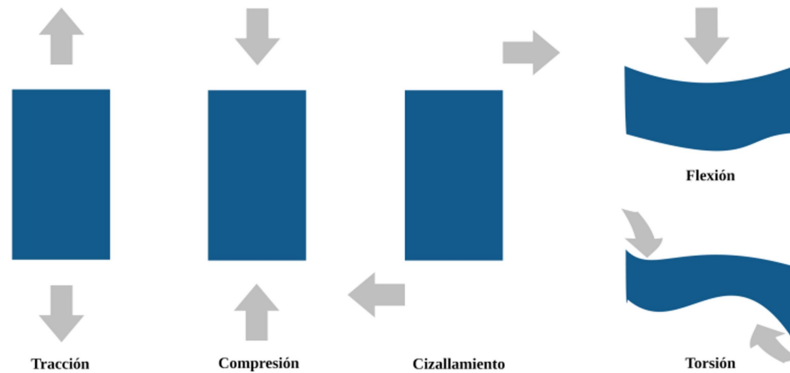


Figura 4.4 Diagrama de los diferentes tipos de deformaciones a las que se puede someter un cuerpo.

Como nos interesan las deformaciones relacionadas con los flujos, en este caso nos referiremos a los ensayos de cizalla o cortadura, donde la fuerza, F , que se aplica es tangencial a la superficie y la deformación resultante es un ángulo de inclinación (γ) (Fig. 4.5). Para explicar en detalle este tipo de deformación, consideremos un cuerpo sólido con forma de paralelepípedo, con una de sus caras fija a una base. Si se aplica una fuerza tangencial, F , en la cara superior, S , ésta experimentará un cierto desplazamiento, x , y el cuerpo se inclinará un cierto ángulo γ . Para deformaciones pequeñas, este ángulo (en radianes) coincidirá con el valor de la tangente, de forma que

$$\gamma \approx \text{tg } \gamma = \frac{x}{y} \quad (4.2)$$

De manera que γ se llama *deformación relativa*, ya que corresponde al cociente de dos magnitudes y es adimensional [Hernández, 2016].

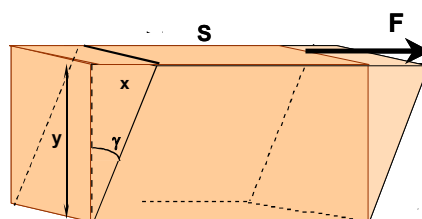


Figura 4.5. Sólido elástico ideal sometido a una fuerza F tangencial a la superficie S . Se deforma un ángulo γ .

Para ver la relación entre causa y efecto, no se utiliza la fuerza tangencial aplicada, sino la fuerza que se hace por unidad de superficie (4.3), ya que el ángulo de inclinación dependerá

de la superficie sobre la que se aplica la fuerza. Esta magnitud es un esfuerzo o una tensión, llamado *esfuerzo de cizalla*, σ ,

$$\sigma = \frac{F}{S} \quad (4.3)$$

Cuando se trata de un sólido elástico ideal y el experimento se realiza a temperatura constante, la relación entre el esfuerzo, σ , y la deformación producida, γ , es lineal y se puede describir mediante la *ley de Hooke*, expresada como:

$$\sigma = G \gamma \quad (4.4)$$

donde G es el módulo elástico, un coeficiente de proporcionalidad que da información acerca de la rigidez del material [Mezger, 2014: 90], que se expresa en Pa, ya que γ es adimensional.

En este caso, si cesa la fuerza deformadora, el bloque vuelve a su posición inicial, es decir, se deshace la inclinación que se había mantenido durante todo el tiempo que se había ejercido la fuerza. Por eso hablamos de elasticidad, y de una energía elástica almacenada en el cuerpo, que es responsable de esa recuperación (Fig. 4.6).

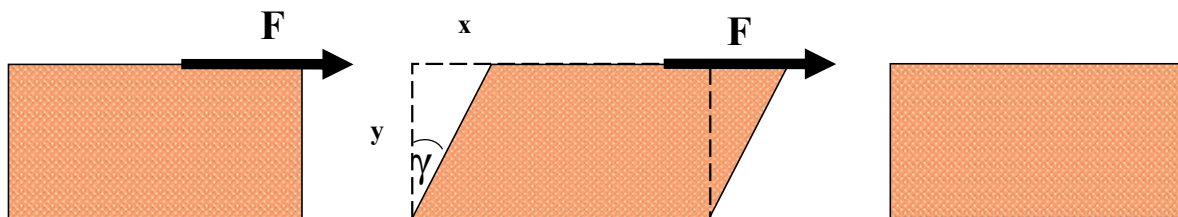


Figura 4.6. Efecto de la aplicación de una fuerza tangencial sobre un sólido (corte transversal). Al desaparecer la fuerza se recupera la forma inicial.

Sin embargo, para cualquier sólido existe un esfuerzo máximo (límite elástico) a partir del cual las deformaciones son irreversibles; en este punto pasa a tener un comportamiento plástico. Incluso si el esfuerzo continúa aumentando, se puede llegar al punto de fractura del material. En la Figura 4.7 se representa el diagrama tensión-deformación correspondiente a un ensayo de tracción, en el que se indican los diferentes comportamientos de un sólido dependiendo de la tensión aplicada

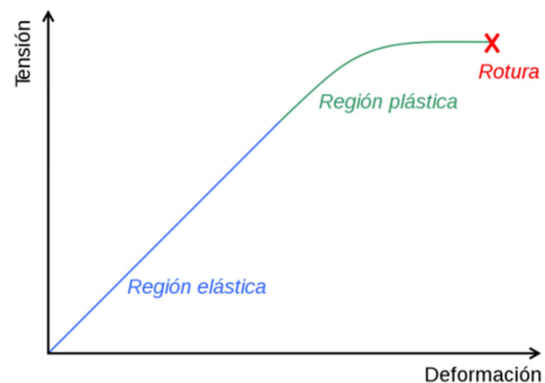


Figura 4.7. Relación entre esfuerzo (tensión) y deformación en un ensayo de tracción⁶⁹.

Si se repite la experiencia con un fluido, colocándolo entre dos placas paralelas (Fig.4.8), con una de ellas fija a la base, la placa superior se desplaza al realizar la fuerza tangencial sobre

⁶⁹Imagen tomada de Wikipedia. Disponible en [https://es.wikipedia.org/wiki/Plasticidad_\(mec%C3%A1nica_de_s%C3%B3lidos\)](https://es.wikipedia.org/wiki/Plasticidad_(mec%C3%A1nica_de_s%C3%B3lidos)) [acceso online 07-01- 2017]

ella, pero no lo hace instantáneamente, sino que sigue aumentando mientras se aplique la fuerza hasta una deformación máxima, y no se recuperará al soltar.

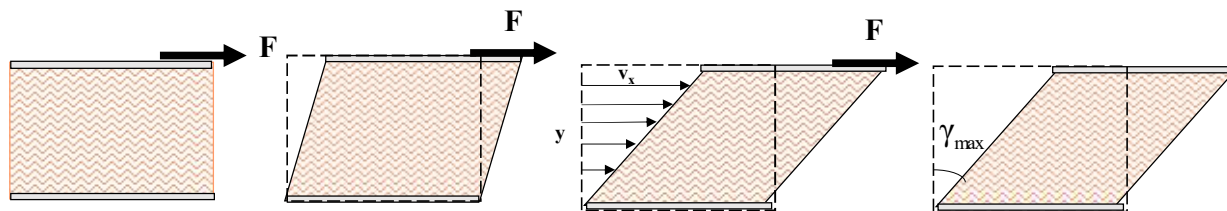


Figura 4.8. Efecto de la aplicación de una fuerza tangencial sobre un líquido contenido entre dos placas (corte transversal). Al desaparecer la fuerza se mantiene la deformación máxima.

En la deformación producida durante este flujo interviene el factor tiempo. Aplicar más o menos fuerza provocará que el desplazamiento, x , sea más o menos rápido, es decir, afectará a la velocidad de deformación, $\dot{\gamma} = \gamma/t$, lo que indica una variación temporal de la deformación relativa. Esta variación se conoce como *velocidad de cizalla*, y puesto que γ es adimensional, $\dot{\gamma}$ se expresa en s^{-1} (1/s). Podemos considerar un fluido como una serie de capas que se desplazan unas con respecto a las otras, de manera que debido al rozamiento interno, la velocidad de las capas superiores es mayor que la de las inferiores. Se dice, pues, que existe un gradiente de velocidades, es decir, la velocidad varía según la posición [Hernández, 2016]. Teniendo en cuenta la expresión (4.5), es fácil ver que la velocidad de cizalla (también llamada velocidad de deformación), corresponde al gradiente de velocidades que se observa en la Figura 4.8 (tal como aparece en algunos textos)

$$\dot{\gamma} = \frac{\gamma}{t} = \frac{\left(\frac{x}{y}\right)}{t} = \frac{\left(\frac{x}{t}\right)}{y} = \frac{v_x}{y} \quad (4.5)$$

Para un líquido viscoso ideal, la deformación es continua, por lo que no cesa mientras se aplica la fuerza, y una vez se suprime, el material queda en ese estado, al contrario que el sólido elástico ideal. Por tanto, hay una disipación de energía durante el proceso y además se cumple la *ley de Newton* que se expresa mediante la siguiente ecuación:

$$\sigma = \eta \dot{\gamma} \quad (4.6)$$

El coeficiente de proporcionalidad entre el esfuerzo de cizalla y la velocidad de deformación es la *viscosidad*, η . En el SI, la unidad de viscosidad es el Pascal por segundo (Pa·s), sin embargo, una unidad común de uso es el centiPoise, cP, que corresponde a 1 miliPascal por segundo (mPa s). Ésta última es aproximadamente la viscosidad del agua a temperatura ambiente, que suele ser siempre un valor de referencia.

La Figura 4.9 representa la respuesta (deformación relativa, γ , en función del tiempo, t) de un sólido y un líquido ideales, al serles aplicados un esfuerzo de cizalla, σ , constante durante un

tiempo, t_1 , y a un cierto tiempo, t_2 , después de cesar la aplicación de ese esfuerzo. En el líquido, la viscosidad está relacionada con la pendiente de la recta en el primer tramo del diagrama $\gamma = f(t)$. Para entender el comportamiento, se utilizan analogías mecánicas, de forma que el comportamiento sólido elástico se representa por un muelle, y el viscoso ideal por un amortiguador (un émbolo dentro de un líquido).

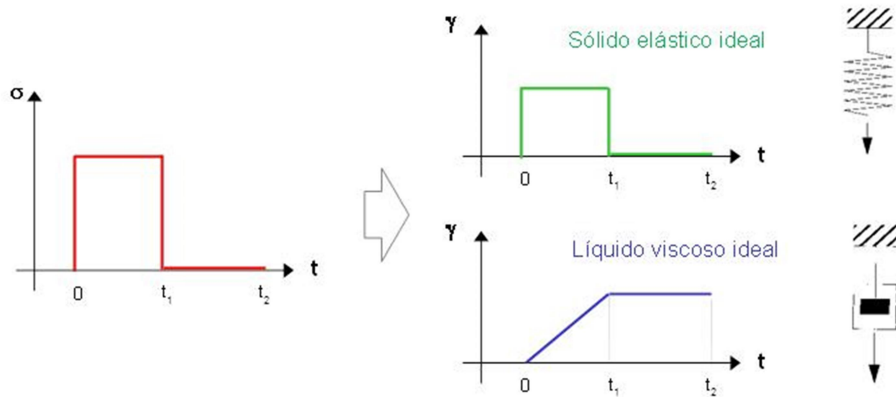


Figura 4.9. Representación de la aplicación de un esfuerzo de cizalla constante, σ_0 , durante un cierto tiempo t_1 , y respuesta (deformación relativa, γ , en función del tiempo) de un sólido elástico ideal y de un líquido viscoso ideal.

Sin embargo, cuando se trata de un material real, su comportamiento responde al de una sustancia viscoelástica. Tendríamos, por tanto, un comportamiento intermedio, de manera que en el primer tramo, que corresponde a la aplicación de un esfuerzo de cizalla constante, σ_0 , el aumento de la deformación no sería inmediato, sino progresivo y al parar el esfuerzo, la deformación caería un poco, pero sin llegar a recuperarse completamente (Fig. 4.10). Este comportamiento puede simularse como la respuesta de una combinación de muelles y amortiguadores (modelo de Burger) [Schramm, 1994:104; Barnes, 2000:85; Mezger, 2014: 112].

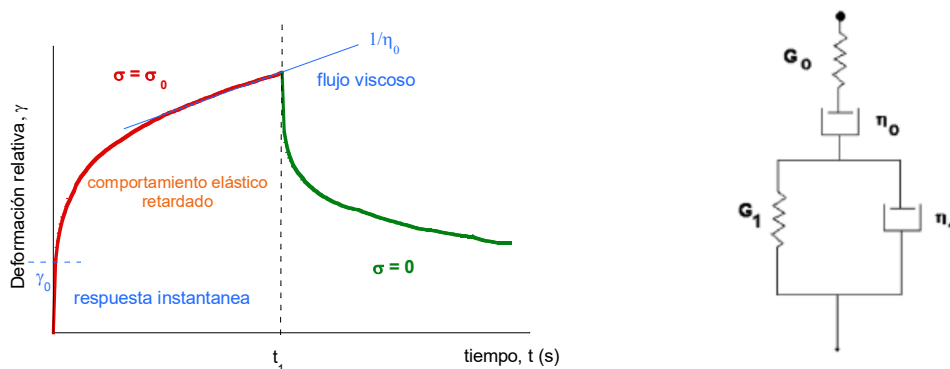


Figura 4.10. Respuesta real de un material viscoelástico, con un comportamiento intermedio entre elástico y viscoso (analogía mecánica –modelo de Burger- que es combinación de muelles y amortiguadores).

Este comportamiento, a la vez elástico y viscoso, puede visualizarse en las imágenes de la Figura 4.11. En la primera se observa un fluido que se vierte de un recipiente, por lo que

hablaríamos de un “líquido” que fluye. Sin embargo, en la segunda fotografía, se aprecia que este fluido se puede cortar, como si fuera un “sólido”, y en la tercera se aprecia que la sustancia se retrotrae, es decir, se produce una recuperación elástica, típica de los “sólidos” [Boger y Walters, 1993].

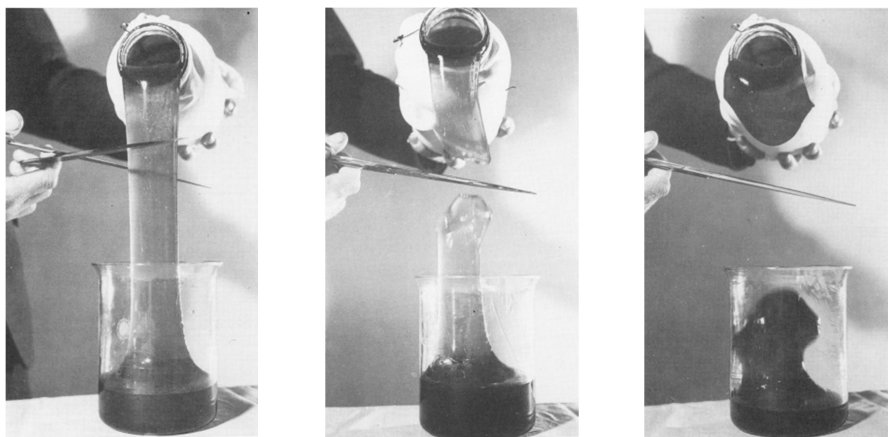


Figura 4.11. Ejemplo de un material que fluye (es viscoso), pero que también se corta y se retrotrae (es elástico)⁷⁰.

4.3 Fluidos newtonianos frente a no newtonianos

En los fluidos newtonianos (que cumplen la *ley de Newton*) la *tensión de cizalla*, σ , varía de forma lineal con el gradiente de velocidad, o *velocidad de cizalla*, $\dot{\gamma}$, siendo la *constante de proporcionalidad la viscosidad*, η (4.6).

La representación gráfica de la tensión de cizalla frente a la velocidad de cizalla, se conoce como reograma o curva de flujo, y en el caso de los fluidos newtonianos, da lugar a una línea recta que pasa por el origen de coordenadas y cuya pendiente coincide con el valor de la viscosidad (Fig.4.12). No son muchos los fluidos que obedecen a este comportamiento. Algunos ejemplos de fluidos newtonianos, son el agua y los aceites, cuyas viscosidades a temperatura ambiente son 0.001 Pa s y unos 0.050 Pa s, respectivamente.

La realidad es que la mayoría de los fluidos que nos rodean no cumple esa proporcionalidad constante de la que se acaba de hablar, es decir no siguen exactamente la ley de Newton, por ello se llaman *no newtonianos*.

Lo más común es que al agitar un fluido, éste ofrezca una menor resistencia, de forma que la viscosidad disminuye al aumentar la velocidad de cizalla (Fig. 4.12); estos fluidos se llaman *pseudoplásticos*.

También puede ocurrir que la viscosidad aumente al aumentar la agitación y parezca que el fluido se hace más espeso, pero este comportamiento es mucho menos común. Son los

⁷⁰ Imagen tomada de: Boger, D.V.; Walters, K (1993) *Rheological phenomena in focus*. Elsevier. Amsterdam.pp. 43.

llamados fluidos *dilatantes*, y sólo se observa en suspensiones muy concentradas (de almidón o arcillas).

En los fluidos no newtonianos el reograma no es una línea recta, ya que la proporción entre el esfuerzo de cizalla y la velocidad de cizalla no es constante (Fig. 4.12). Por ello se define una ley de Newton generalizada [Ferguson y Kembloswky, 1991: 14], donde la viscosidad no es un parámetro constante, sino una función que depende de la velocidad de cizalla (y del tiempo).

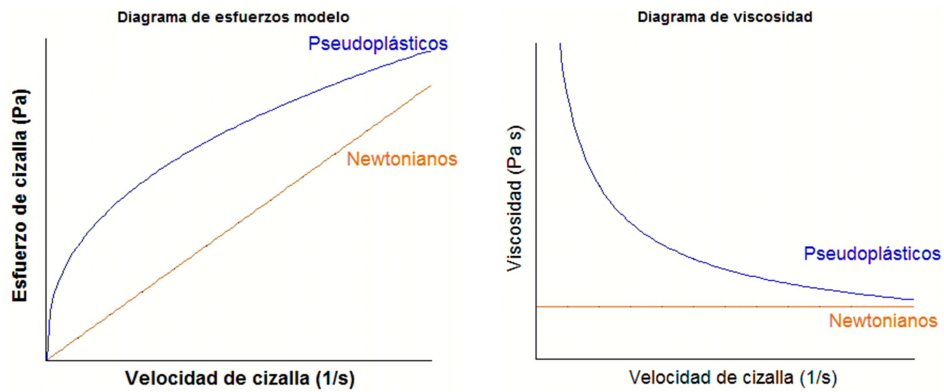


Figura 4.12. Reogramas de un fluido newtoniano y uno pseudoplástico donde se representa el esfuerzo y la viscosidad medidos para diferentes velocidades de cizalla (diferentes velocidades de rotación/agitación).

En general, en los fluidos no newtonianos, la curva de flujo, en la que se representa la viscosidad, η , frente a la velocidad de cizalla, está caracterizada por tres regiones distintas (Figura 4.13) [Ferguson y Kemblosky, 1991:15; Mezger, 2014:40]:

- Una región newtoniana (región 1) correspondiente a bajas velocidades de cizalla y caracterizada por una viscosidad de cizalla finita y constante, η_0 [Rohn, 1995].
- Una región de velocidades de cizalla intermedias (región 2) caracterizada por una viscosidad variable y que es función de la velocidad de cizalla.
- Una región newtoniana (región 3) correspondiente a altas velocidades de cizalla, caracterizada por una viscosidad de cizalla finita y constante, η_∞ .

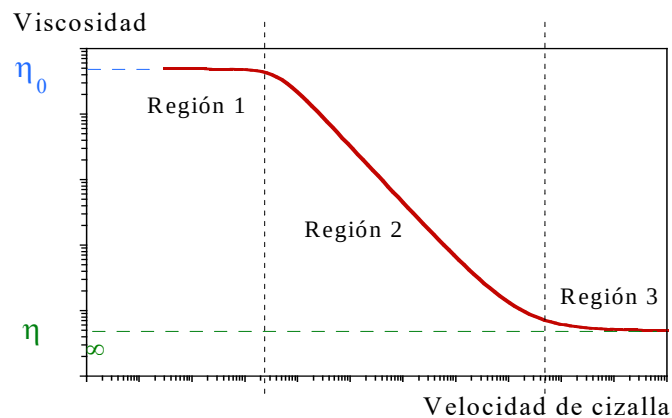


Figura 4.13. Curva de flujo generalizada (en escala doblemente logarítmica) de un fluido no newtoniano.

Además de variar con la velocidad de cizalla, la viscosidad puede variar con el tiempo de aplicación de la tensión o esfuerzo de cizalla. Si se produce un descenso continuo de la viscosidad en condiciones isoterma, y ésta se recupera tras un determinado tiempo de reposo, estamos ante el fenómeno llamado en la actualidad *tixotropía* [Barnes, 2000]. Por tanto, la presencia de tixotropía en el flujo de un fluido puede ponerse de manifiesto midiendo la disminución de la viscosidad durante un tiempo t cuando se le aplica una velocidad de cizalla constante (Fig. 4.14).

Otra posible forma de analizar la tixotropía, que tiene en cuenta la pseudoplasticidad de las muestras, consiste en realizar un reograma ascendente, es decir, aumentando la velocidad de cizalla, y, al alcanzar la máxima velocidad repetir las medidas en sentido descendente, es decir, disminuyendo la velocidad de cizalla [Ferguson y Kemblowsky, 1991; Schramm, 1994; Mezger, 2014]. Si no hay tixotropía, las curvas ascendentes y descendentes coinciden. Por el contrario, si el fluido es tixotrópico, la curva descendente aparece por debajo de la ascendente [Aguilar, 2009], ya que la viscosidad ha disminuido con el tiempo de aplicación de la cizalla y en consecuencia el esfuerzo de cizalla también lo ha hecho (Fig. 4.14).

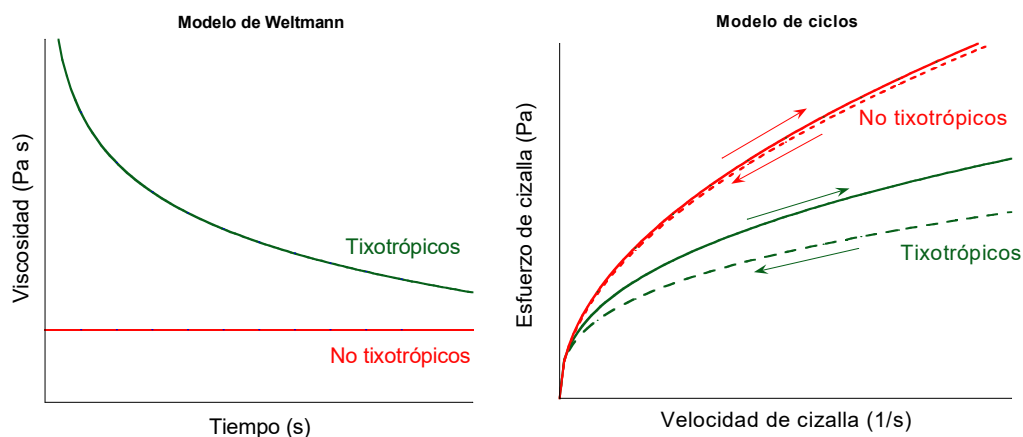


Figura 4.14. Gráficas modelo de comportamientos tixotrópicos y no tixotrópicos. Modelo de Weltmann: Variación de la viscosidad con el tiempo a una velocidad constante. Modelo de ciclos: Reogramas medidos aumentando la velocidad y disminuyéndola tras un tiempo de agitación.

También se habla de fluidos con *esfuerzo umbral*, σ_0 , al referirse a aquellos que se caracterizan por necesitar un determinado valor inicial del esfuerzo para que empiecen a fluir [Barnes, 2000].

4.4 Pseudoplasticidad, tixotropía y viscoelasticidad

La tixotropía es uno de los fenómenos reológicos más antiguos, que ha sido continuamente revisado en la historia de la Reología y sigue siendo uno de los grandes retos de la investigación en coloides [Mewis y Warnes, 2009]. La dificultad de entender realmente el fenómeno y sus causas, así como su interés práctico, han hecho que se desarrollen muchos artículos de revisión entre 1967 y 1983 [Mewis, 1979], como ya señala Barnes en su revisión

de 1997 [Barnes, 1997] y vuelve a ser comentada por Mewis y Walters en la posterior revisión de 2009 [Mewis, 2009].

Barnes comenta que ya en 1923 se habla de unos geles que se hacen líquidos al agitarlos [Barnes, 1997] e indica que en 1927 Péterfi introduce el término *tixotropía* (del griego: *cambio por toque*) para describir “una transición isoterma gel-sol (sólido-líquido) debida a agitación mecánica, con la posterior recuperación del estado inicial al dejar el sistema en reposo” [Peterfi, 1927]. Sin embargo, Mewis [2009] asegura que son los científicos del laboratorio de Freundlich en Berlin los que realmente descubren esta transición sol-gel por agitación y que sus estudios llevan a la monografía “Thixotropy”, escrita por Freundlich en 1935, pionera en el tema. Mewis atribuye a Freundlich [Freundlich, 1929], tras una sugerencia de Peterfi, el descubrimiento de que el protoplasma de la célula se licuaba por acción mecánica.

El término se extendió gradualmente a materiales cuya consistencia se alteraba por el flujo, sin ninguna referencia al estado gel o la dependencia con el tiempo. Basado en su trabajo sobre pinturas, Pryce-Jones [1934] propuso una definición de tixotropía que hablaba de un aumento de la viscosidad en un estado de reposo y una disminución de esta propiedad cuando se somete a un esfuerzo de cizalla. Sin embargo, en esta definición el factor tiempo no se menciona. La situación dio lugar a una posible confusión entre la dependencia del tiempo y la velocidad de cizalla, como ya se ponía de manifiesto en la definición de Goodeve, que hablaba de una disminución isotérmica reversible de la viscosidad al aumentar la velocidad de cizalla [Goodeve, 1939]. Esta propiedad se conoce actualmente como pseudoplasticidad.

La noción de tixotropía que encontramos en textos artísticos arrastra esta primera idea de la transición sol-gel por agitación, y esa confusión con el concepto de pseudoplasticidad, ya que la mayoría de los tratados donde se caracterizan a estos aglutinantes se desarrollaron en estos primeros años de la Reología.

La confusión de los términos se extiende en el tiempo, como se observa en el *Chambers Dictionary of Science and Technology* (1971) que definía la tixotropía como “una propiedad de los flúidos y los sólidos plásticos caracterizados por una alta viscosidad a baja velocidad de cizalla y una baja viscosidad cuando la velocidad de cizalla es aumentada” [Tanner y Walters, 1998: 168].

En la actualidad la Reología llama tixotropía a “un descenso continuo de la viscosidad con el tiempo al aplicar una velocidad de cizalla constante con la consiguiente recuperación de la viscosidad cuando cesa el flujo”. La sustancia tixotrópica debe estar en reposo un tiempo suficientemente largo antes de que se desarrolle el experimento, y éste debe ocurrir de forma isotérmica. La razón por la cual la viscosidad del sistema disminuye al aplicar la cizalla durante un tiempo determinado, “es la disipación de energía, atribuida a la ruptura de enlaces entre partículas, que debe ser reversible” [Ferguson y Kembloski, 1991: 40-43].

Los aglutinantes considerados *tixotrópicos* según la literatura artística, presentan una alta viscosidad y se vuelven líquidos cuanto más y a mayor velocidad se agita con el pincel. Sus fascinantes propiedades se deben a su capacidad de recuperación al dejar de aplicar esa fuerza. Sin embargo, debemos hacer constar que esta disminución de la viscosidad al aumentar la velocidad de cizalla corresponde al *comportamiento pseudoplástico* de la mayoría de los fluidos complejos reales, no newtonianos, en los que la viscosidad se ve disminuida con la velocidad de cizalla, mientras que en los tixotrópicos la viscosidad se ve afectada por el factor tiempo, siendo la velocidad de cizalla constante.

A esta confusión se le debe añadir que un mismo material puede mostrar simultáneamente un comportamiento pseudoplástico y tixotrópico [Armelin et al., 2008]. La relación entre *pseudoplasticidad* y *tixotropía* ya fue advertida por Scott Blair en 1943: “*Con nuestro conocimiento actual de los cambios microestructurales, es probable poder afirmar que todos los materiales que son pseudoplásticos son tixotrópicos, ya que todos ellos necesitan un tiempo finito para causar una reestructuración en sus elementos microestructurales que originan la pseudoplasticidad. Si la recuperación es muy rápida el fenómeno observado origina la pseudoplasticidad, si es gradual el fenómeno observado origina la tixotropía*” [Tanner y Walters, 1998:55; Scott Blair, 1969].

Esta alusión a cambios microestructurales y al tiempo, conecta con el fenómeno estrella de la reología, la viscoelasticidad. Tanto Barnes [1997] como Mewis y Wagner [2009] dedican en sus revisiones sobre la tixotropía un apartado a la relación entre la tixotropía y la viscoelasticidad, ya que esta última está relacionada con la respuesta temporal de los sistemas ante las deformaciones. Algunos ensayos que pretenden medir la tixotropía de las sustancias, podrían ser interpretados como análisis de la respuesta temporal y del tiempo de relajación, y por tanto referirse a la respuesta viscoelástica del sistema.

También se relaciona en la actualidad la tixotropía con el esfuerzo umbral [Moller et al., 2006] ya que se considera que casi todos los materiales tixotrópicos presentan esfuerzo umbral [Mewis y Wagner, 2009]. Este último es un parámetro relacionado con la estructura de la muestra y por tanto también se corresponde con un esfuerzo elástico conectado con la ruptura de la red interna. Actualmente en muchos modelos tixotrópicos se introducen términos relacionados con el esfuerzo umbral y la elasticidad. Barnes [1997] termina su revisión sobre la tixotropía con unas reflexiones sobre la dificultad de entender correctamente un fenómeno tan complejo, no solo por la dificultad de su medida sino también por la complicación de disponer de una teoría que describa correctamente los efectos tixotrópicos viscosos y viscoelásticos. Por ello, hoy en día se realizan experimentos relacionados con *creeps* y con medidas oscilatorias, tanto no destructivas en la zona viscoelástica lineal, como con oscilaciones de gran amplitud, fuera de la zona lineal para deformaciones reales [Mewis y Wagner, 2009, Mezger, 2014].

Una cuestión importante de la tixotropía es la recuperación de la viscosidad inicial de la muestra al cesar la agitación. Esto no ocurre siempre, y muchas veces no se comprueba por

problemas experimentales de tiempo de espera. Sin embargo, esta recuperación de la viscosidad es la que hace interesante la propiedad de la tixotropía y la que tiene importancia en ciertas aplicaciones, como es el caso que nos ocupa en los aglutinantes. A efectos de su uso práctico, interesa que muchas sustancias y, los aglutinantes especialmente, se fluidifiquen al agitar y tras cesar la agitación se recuperen para evitar que goteen. Dado que la recuperación del sistema tras la deformación está relacionada con la elasticidad, en esta tesis se ha analizado la recuperación del módulo elástico tras la agitación.

Capítulo 5

Técnicas de análisis y protocolos experimentales

En este Capítulo se describen los materiales investigados en esta tesis, los distintos tipos estudiados y su composición; todo ello atendiendo a la información aportada por las marcas comerciales que los suministran.

Tras describir los métodos y condiciones de uso de los equipos específicos utilizados en su estudio reológico, se indican los protocolos utilizados en la realización y tratamiento de las medidas experimentales.

5.1 Materiales objeto de estudio

Un aglutinante es una sustancia que reúne las cualidades de unir y adherir las partículas de pigmento sobre la superficie en la que se aplica (en el caso de la pintura artística sobre la preparación o el soporte). Tradicionalmente, el término *medium* se ha empleado en referencia a un aditivo utilizado para diluir las pinturas, pero desde finales del siglo XX se emplea como sinónimo de aglutinante, al tratarse de mezclas complejas que contienen, entre otros componentes, un aceite secante u otras sustancias que tienen la capacidad de actuar como aglutinantes.

Los medium estudiados se han seleccionado por su relación con las recetas antiguas, y todos ellos tienen como elemento común un aceite secante. Los ensayos reológicos realizados se han aplicado sobre el medio puro, es decir tal y como es suministrado por el fabricante, sin la adición de pigmentos ni disolventes. Es importante señalar que, en la mayoría de los casos, no ha sido posible obtener la proporción de sus componentes, ya que esta información es mantenida como secreto profesional por parte de las marcas comerciales.⁷¹

Al tratarse de materiales de naturaleza oleosa, a lo que hay que añadir la baja volatilidad de los disolventes presentes en los mediums, las mediciones de la viscosidad no se han visto

⁷¹ Aunque en una primera fase de la investigación se consideró añadir a este trabajo aglutinantes artesanales que reprodujeran dichas recetas se desestimó la idea por la dificultad de garantizar su reproducibilidad.

afectadas por la posible evaporación del disolvente. Esta circunstancia supone una gran ventaja cuando lo que se pretende es estudiar su comportamiento reológico.

5.1.1 Aglutinantes comerciales objeto de estudio

En este apartado se describen brevemente los aglutinantes comerciales que se han analizado en este trabajo, cuya elección se ha fundamentado en los siguientes criterios:

1. Su relación con las recetas antiguas, y su consideración por partes de sus fabricantes como los herederos modernos de las mismas.

Por ejemplo: *Medium veneciano antiguo y moderno (Lefranc et Bourgeois)*, *Medium Maroger (Old Masters Maroger y Robersons and Co.)*, *Medium flamenco (Lefranc et Bourgeois y Old Masters Maroger)*, *Neomegilp (Schmincke)* y *Temperone (Kremer Pigmente) etc.*

2. Su relación con los pintores a los que se atribuye su receta de preparación.

Por ejemplo: *Medium Veronese (Sennelier)*, *Van Eyck (Sennelier)*, *Velázquez (Natural Pigments)*, *Medium Wilson (Natural Pigments)*

3. Atribución de un comportamiento reológico tixotrópico o pseudoplástico, pero sin vinculación con los criterios anteriores.

Por ejemplo: *Liquin Impasto (Winsor and Newton)*, *Oleoresgel (Natural Pigments)*, *Painting Paste (Talens)*, etc.

A continuación se relacionan por orden alfabético, las marcas comerciales consideradas y los aglutinantes ofertados por cada una de ellas que han sido estudiados reológicamente. En todos los casos se indica su composición atendiendo a la información que aparece en los catálogos y en la página web del fabricante.

Además, se mencionan características importantes que pueden ser de interés para los pintores, como es el tiempo de secado (lento, medio o rápido), el acabado (brillo, satinado o mate) y la textura (líquido, "denso" y "muy denso"). En este sentido tenemos que indicar que se produce la confusión propia del lenguaje coloquial en cuanto a los términos "denso" y "viscoso". Entendemos que en este caso se refieren a su resistencia a fluir, por tanto serían espesos o viscosos. Se incluye también la descripción que el propio fabricante hace de cada uno de los aglutinantes que comercializa, ya que en ella se indican las propiedades que caracterizan y diferencian a los distintos mediums. Esta información es de interés, puesto que en ella se hace referencia a ciertas propiedades reológicas, descritas de forma totalmente empírica, y que nos permitirán compararlas con los resultados obtenidos tras la realización de las correspondientes medidas experimentales y la interpretación de los resultados obtenidos.

Kremer Pigmente⁷²

- **Temperone**



Figura 5.1. Temperone en su envase

Composición: Agua de flor de centeno, trementina de alerce, aceite de linaza, miel y agua destilada

Tiempo de secado: Rápido

Acabado: Mate

Textura: Líquido

“Temperone se realiza de acuerdo a una receta del siglo XVI. Es una emulsión diluible en agua. Las propiedades de este medio dan una excelente adhesión”

- **Feldmann's egg tempera**

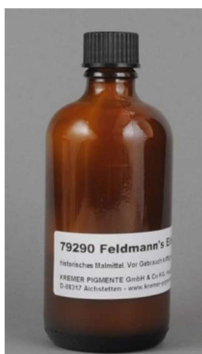


Figura 5.2. Feldmann's egg tempera en su envase

Composición: Trementina de abeto (15.5%), caseína (5%), aceite de nuez (1.5%), borax (1.3%), secativo de cobalto (inf. 0.01%), aceite de clavo (0.1%), resina dammar (8%), aceite de linaza (8%) y huevos (cantidad sin indicar).

Tiempo de secado: Rápido

Acabado: Satinado

Textura: Líquida

- **Medium Claude Yvel**



Figura 5.3. Medium Claude Yvel en su envase.

Composición: Aceite de nuez, resina almáciga y secativos de plomo.

Tiempo de secado: Rápido

Acabado: Satinado

Textura: Viscoso

“El pintor francés utilizaba un medio de gel transparente, ligeramente amarillento que permitía al pintor aplicarlo rápidamente en capas delgadas o gruesas. Es un medio brillante de secado rápido”.

⁷² Imágenes tomadas de Kremer Pigmente. Disponible en: <http://www.kremerpigmente.com/> [acceso on line 7-01-2017].

Lefranc& Bourgeois⁷³

- **Medium veneciano antiguo**



Composición: Cera de abejas, aceite de lino y secativo de plomo.

Tiempo de secado: Lento

Acabado: Mate

Textura: Líquida

“A excepción del secativo sus propiedades y características son las mismas que el Medium veneciano que se comercializa actualmente”

Figura 5.4. Lata de medio veneciano (con plomo).

- **Medium veneciano moderno**



Composición: Cera de abejas, aceite de lino y secativo (no especificado por el fabricante, seguramente de cobalto-zirconio).

Tiempo de secado: Medio

Acabado: Mate

Textura: Viscoso

“Gel suave que permite la superposición de las pinceladas al estilo impresionista, seca muy rápido (en 1 hora) y tiene un acabado mate-satinado”.

Figura 5.5. Medio veneciano (sin plomo) en tubo.

⁷³ Imágenes tomadas de Lefranc et Bourgeois. Disponible en: <http://http://www.Lefranc-bourgeois.com/>, excepto la de la figura 5.4 que ha sido tomada de: Toose Art Supplies <http://www.tooseart.ca/> [acceso on line 7-01-2017]

- **Medium flamenco**



Figura 5.6. Medio flamenco.

Composición: Resina almáciga, aceite de lino espesado, esencia de lavanda y secativo (no especificado por el fabricante).

Tiempo de secado: Largo

Acabado: Brillante

Textura: Viscoso

“El medio en gel más empleado para la realización de veladuras. Seca rápido (en 72 horas), es tixotrópico, brillante y transparente y garantiza pinceladas con gran detalle y profundidad”.

- **Medium alquídico**



Figura 5.7. Medio Alquídico.

Composición. Resina cetónica, aceite de linaza polimerizado y esencia de trementina.

Tiempo de secado: Corto

Acabado: Brillante

Textura: Líquida

“Prácticamente incoloro incluso después del secado, infinitamente más resistente que la mayoría de los barnices derivados de las gomas naturales, el medium a base de resina sintética se presenta como un excelente producto de síntesis. Reúne las cualidades más preciadas de los barnices clásicos a base de copal duro o las de los barnices a base de resina tierna. El medium confiere a las pastas con las cuales se mezcla una gran rapidez de solidificación, cualidades de brillo y de profundidad, así como una gran facilidad para la ejecución de veladuras comparables a las que permiten las más bellas resinas naturales”.

- **Medium Xavier Langlais**



Figura 5.8. Medio Xavier Langlais.

Composición. Emulsión de huevo y aceite.

Tiempo de secado: Corto

Acabado: Satinado

Textura: Líquida

“Emulsión a base de huevo para pintura al óleo, asegura la conservación perfecta de la pintura sin que amarillee. Aumenta la untuosidad de la pasta de color, acelera la solidificación y hace que se adhiera más rápido. Permite conseguir efectos de superposición que no se logran con otros diluyentes como el aceite.”

Natural Pigments

- **Medium Velázquez**



Figura 5.9. Velázquez medium.

Composición: Calcita finamente molida en aceite de lino cocido.

Tiempo de secado: Medio

Acabado: Satinado

Textura: Viscoso

“Se usa para extender la pintura y alterar su consistencia, ideal para los detalles más finos y empastes por su larga reología. No contiene estearatos, disolventes, secativos o resinas naturales o sintéticas, lo que es seguro para agregar a la pintura oleosa sin la preocupación de agrietamiento o delaminación”.

- **Impasto medium**



Figura 5.10. Impasto Medium.

Composición: Calcita finamente molida, sílice y bentonita aglutinadas en aceite de linaza

Tiempo de secado: Medio

Acabado: Satinado

Textura: Muy Viscoso

“Se usa para extender la pintura sin alterar la consistencia ni el color ya que es transparente. Cuando se añade a la pintura de aceite. Impasto Medio no altera su temperatura de color. Se puede diluir con el disolvente o aceite. Dependiendo de la proporción añadida a pintar, al Impasto Medium no le afecta significativamente el tiempo de secado.”

- **Oleogel**



Figura 5.11. Oleogel.

Composición: Aceite de linaza y sílice pirogénico.

Tiempo de secado: Medio

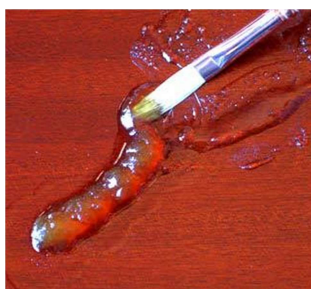
Acabado: Satinado

Textura: Gel

“Oleogel es un gel de color ámbar pálido claro que añade transparencia y tixotropía al aceite, oleorresina o pintura alquídica. Se recomienda añadirlo directamente a su pintura para darle transparencia sin mermar su consistencia. Añadir pigmentos o espesantes para crear efectos de empastes. Oleogel no contiene secativos, por lo que es seguro de usar en la pintura al óleo sin preocuparse del agrietamiento. Cuando se mezcla con colores no ralentiza el tiempo de secado”.

Old Masters Maroger⁷⁵

- **Flemish Maroger**



Composición: Aceite negro (aceite de linaza y litargirio cocidos a partes iguales) y resina almáciga.

Tiempo de secado: Medio

Acabado: Brillo

Textura: Muy viscoso

“Por su versatilidad y acabado se ha utilizado durante siglos. Con el medio de Maroger el artista puede pintar mojado en mojado, húmedo sobre seco o en capas con sorprendente rapidez. Simplemente se mezcla el medio con la pintura o se trabaja en capas delgadas”

Figura 5.14. Flemish Maroger medium en tubo y durante la aplicación.

- **Italian wax**



Composición: Cera de abejas y aceite negro (aceite de linaza cocido a partes iguales con litargirio)

Tiempo de secado: Medio

Acabado: Mate

Textura: Muy viscoso

“Utilizado por los artistas tradicionales y abstractos por igual, es perfectamente compatible con todos los productos antiguos y la mayoría de los otros medios de petróleo”.

Figura 5.15. Italian wax en tubo y durante el proceso de aplicación.

C. Roberson & Co⁷⁶

⁷⁵ Imágenes tomadas de Old Masters Maroger. Disponible en: <http://www.oldmastersmaroger.com/> [acceso on line 7-01-2017]

- **Medio Maroger**



Figura 5.16. Medium Maroger

Composición: Aceite de linaza, goma arábica y almáciga.

Tiempo de secado: Medio

Acabado: Satinado

Textura: Viscoso

“Maroger es un medio de la pintura al aceite descubierto por Jacques Maroger, pintor y conservador del Louvre en el siglo XX, que afirmó haber encontrado las fórmulas secretas utilizadas por los grandes maestros. Este medio se presenta en forma de una gelatina suave y se utiliza por su gran versatilidad en la pintura al óleo”.

- **Impasto medium**



Figura 5.17. Medium Impasto

Composición: Stand oil, cera de abejas blanqueada, resina dammar y trementina.

Tiempo de secado: Medio

Acabado: Satinado

Textura: Muy viscoso

“Medio resistente al cuarteado. Mantiene la pincelada. Para garantizar el color se mezcla una parte de medium con una parte de pintura.”

Schmincke⁷⁷

- **Neo-megilp / Malbutter**



Figura 5.18. Neo-megilp en tubo y durante su utilización

Composición: Sintética (no especificado por el fabricante).

Tiempo de secado: Medio

Acabado: Satinado

Textura: Muy viscoso

“Gel creado para la pintura alla prima. Este medio conserva el color y la cremosidad característicos del aceite. La adición de una alta cantidad del estabilizador espesa la consistencia y acorta el tiempo de secado”.

Sennelier⁷⁸

⁷⁶ Imágenes tomadas de Roberson and Co. Disponible en: <http://www.robco.co.uk/> [acceso on line 7-01-2017]

⁷⁷ Imágen tomada de Schmincke. Disponible en: <http://www.schmincke.de/> [acceso on line 7-01-2017]

- **Medium Veronese**



Figura 5.19. Medio Veronese

Composición: Cera de abejas y aceite (no especificado por el fabricante)

Tiempo de secado: Medio

Acabado: Brillo

Textura: Viscoso

“Acelera el secado de los empastes, facilita la superposición de capas y la rapidez de secado creando un material ideal para los trabajos alla prima o al exterior.”

- **Medium Van Eyck**



Figura 5.20. Medium Van Eyck

Composición: Resina almáciga y aceite espesado en presencia de óxidos metálicos

Tiempo de secado: Lento

Acabado: Brillo

Textura: Viscoso

“Tixotrópico, permite una fácil aplicación y la superposición de capas. Aumenta el brillo, la transparencia y la superposición de los colores. Permite realizar rápidamente superposiciones de color sin que las capas inferiores se diluyan.”

- **Gel'n dry**



Figura 5.21. Gel' n dry

Composición: Resina alquídica (no especificada por el fabricante)

Tiempo de secado: Rápido

Acabado: Brillo

Textura: Gel

“Ésta es la versión en gel de Flow 'N Dry. Se usa para acelerar el secado y mejorar la fluidez y el brillo mediante la adición de un 15 a 20 %”.

- **Egg tempera**

⁷⁸Imágenes tomadas de Sennelier. Disponible en: <http://www.sennelier.fr/> [acceso on line 7-01-2017].



Figura 5.22. EggTempera
Medium

Composición: Huevo pasteurizado, goma arábiga y aceite vegetal (no especificado por el fabricante)

Tiempo de secado: Medio

Acabado: Satinado

Textura: Líquido

“Listo para usar en la aplicación de varias capas de colores. Mezclado con pigmentos secos proporciona una consistencia flexible. Es una emulsión que produce un acabado satinado - mate que no envejece o amarillea con el paso del tiempo”

Talens⁷⁹

- **Painting Paste**

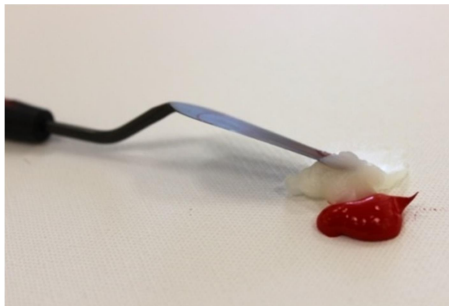


Figura 5.23. Painting Paste en tubo y en el momento de mezcla con un color entubado.

Composición: Sintética (no especificado por el fabricante)

Tiempo de secado: Medio

Acabado: Mate

Textura: Muy viscoso

“Mezclado con el óleo, aumenta la cantidad sin variar su consistencia. Acelera el secado, pudiendo ser aplicado en capas gruesas sin temor a que permanezca mucho tiempo fresco como nos ocurriría con el óleo puro.”

Winsor and Newton⁸⁰

⁷⁹Imágenes tomadas de Royal Talens. Disponibles en: [/http://www.royaltalens.com](http://www.royaltalens.com) [acceso on line 7-01-17].

- **Liquin Impasto**

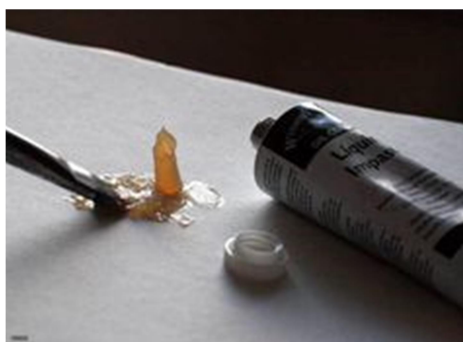


Figura 5.24. Liquin Impasto en tubo y durante el proceso de aplicación

Composición: Resina alquídica, aceite de linaza y secativos de cobalto-zirconio.

Tiempo de secado: Rápido

Acabado: Mate

Textura: Muy viscoso

“Medium de semibrillo para impasto que proporciona texturas y pinceladas frescas sin capas visibles. Extiende el color del tubo y proporciona volumen. Cuando está seco forma una película flexible y resistente que se puede barnizar de forma convencional. El efecto de Liquin Impasto es muy fácil de visualizar: es el único Medium que espesa el color al óleo de forma segura. Perfecto para cualquier trabajo con paleta y espátula a lo Van Gogh.”

- **Liquin Original**



Figura 5.25. Liquin Original

Composición: Resina alquídica, aceite de linaza y secativos de cobalto-zirconio

Tiempo de secado: Rápido

Acabado: Mate

Textura: Líquido

“Continúa siendo nuestro medium alquídico líquido más famoso. Un medium de uso general de poco brillo que aumenta la fluidez y la transparencia. Se mezcla fácilmente con un pincel o espátula y suaviza el pincelado. Para ofrecerle una idea del resultado, perfecto para una técnica al óleo con textura como la de los maestros Manet o Renoir.”

⁸⁰Imágenes tomadas de Winsor and Newton. Disponibles en: <http://www.winsorandnewton.com/> [acceso on line 7-01-2017]

- **Liquin Light Gel**



Composición: Resina alquídica, aceite de linaza y secativos de cobalto-zirconio

Tiempo de secado: Rápido

Acabado: Brillo

Textura: Gel

“Gel ligero que descompone la pincelada (tixotrópico) y fluye sin goteo cuando se mezcla con el color. Ideal para veladuras. Se seca formando una ligera película de brillo resistente al envejecimiento del color. Este producto ofrece todas las propiedades de manejo de los mediums de almáciga pero sin sus fallos, es decir, la tendencia a resquebrajarse y envejecer que se asocia normalmente a los mediums elaborados a partir de almáciga. Escoger Liquin Light Gel es como escoger pintura con brillo sin goteo en lugar de brillo líquido (Liquin Fine Detail). Proporciona una pincelada suelta al estilo de Rubens o Gainsborough.”



Figura 5.26. Liquin Light Gel.en bote y durante el proceso de aplicación

AGLUTINANTES TIXOTRÓPICOS. REVISIÓN HISTÓRICA Y ESTUDIO REOLÓGICO DE AGLUTINANTES COMERCIALES

Con el objetivo de sintetizar y facilitar la visualización de la información expuesta en las páginas anteriores se han realizado las Tablas 5.1 y 5.2. En la Tabla 5.1 se recogen los aglutinantes objeto de estudio y, además, de forma muy resumidas se especifican los datos acerca de sus características estéticas, texturales y de tiempo de secado. En la Tabla 5.2 se indican los componentes de estos aglutinantes, según los datos aportados por el fabricante.

Tabla 5.1. Aglutinantes comerciales estudiados agrupados por marca, indicando el tiempo de secado, apariencia estética y consistencia que les atribuyen sus fabricantes.

| Marca | Nombre | Tiempo secado | Acabado | Textura ⁸¹ |
|--------------------------------|--------------------------|---------------|----------|-----------------------|
| Kremer Pigmente | Temperone | Rápido | Satinado | Líquida |
| | Feldmann's egg tempera | Rápido | Satinado | Líquida |
| | Medium Claude Yvel | Rápido | Satinado | Viscoso |
| Lefranc & Bourgeois | Medium veneciano antiguo | Lento | Mate | Líquida |
| | Medium veneciano moderno | Medio | Mate | Viscoso |
| | Medium flamenco | Largo | Brillo | Viscoso |
| | Medium Alquídic | Rápido | Satinado | Líquida |
| | Medium Xavier Langlais | Rápido | Satinado | Líquida |
| Natural Pigments | Medium Velázquez | Medio | Satinado | Viscoso |
| | Oleogel | Medio | Satinado | Gel |
| | Oleoresgel | Medio | Satinado | Gel |
| | Impasto medium | Medio | Satinado | Muy viscoso |
| | Medium Wilson | Medio | Satinado | Viscoso |
| Old Masters Maroger | Medio Flemish Maroger | Medio | Brillo | Muy viscoso |
| | Italian wax | Medio | Mate | Muy viscoso |
| Roberson & Co. | Medio Maroger moderno | Medio | Satinado | Viscoso |
| | Impasto medium | Medio | Satinado | Muy viscoso |
| Schmincke | Neo-megilp / Malbutter | Medio | Satinado | Muy viscoso |
| Sennelier | Medium Veronese | Medio | Brillo | Viscoso |
| | Medium Van Eyck | Lento | Brillo | Viscoso |
| | Gel n'dry | Rápido | Brillo | Gel |
| | Egg tempera | Medio | Satinado | Líquida |
| Talens | Painting Paste | Medio | Mate | Muy viscoso |
| Winsor and Newton | Liquin Impasto | Rápido | Mate | Muy viscoso |
| | Liquin Original | Rápido | Mate | Líquida |
| | Liquin Light Gel | Rápido | Brillo | Gel |

⁸¹ Téngase en cuenta que estas empresas suelen utilizar el término “denso” aunque el término correcto es “viscoso”, que emplearemos en la clasificación de su consistencia / textura

Tabla 5.2. Aglutinantes comerciales estudiados y su composición (para más información consultar el “Anexo”).

| Marca | Nombre | Aceite | Resinas | Secativos | Cera | Huevo | Esencia | Otro |
|--------------------------------|--------------------------|-----------------|-----------|------------------|-------------------|---------------|--------------------|-------------------|
| Kremer Pigmente | Temperone | Lino | | | | | | H ₂ O |
| | Feldmann's egg tempera | Nuez Clavo Lino | Dammar | Cobalto-zirconio | | | Trementina Venecia | Caseína |
| | Claude Yvel | Nuez | Almáciga | Litargirio | | | | Harina |
| Lefranc & Bourgeois | Medium veneciano antiguo | Lino | | Litargirio | Abejas | | | |
| | Medium veneciano moderno | Lino | | n.i | Abejas | | | |
| | Medium flamenco | Lino | Almáciga | n.i | | | Lavanda | |
| | Medium alquídico | Lino | Cetónica | | | | | |
| | Xavier Langlais | Lino | | | | Pasteu rizado | | |
| Natural Pigments | Medium Velázquez | Lino | | | | | | Calcita |
| | Oleogel | Lino | | | | | | Silice |
| | Oleoresgel | Lino | Alquídica | | | | | Silice |
| | Impasto medium | Lino | | | | | | Calcita Bentonita |
| | Wilson | Lino | | | | Abejas | Trementina | |
| Old Masters Maroger | Flemish Maroger | Lino | Almáciga | Litargirio | | | | |
| | Italian Wax | Lino | | Litargirio | Abejas | | | |
| Roberson & Co. | Medio Maroger moderno | Lino | Almáciga | | | | | Goma arábica |
| | Impasto medium | Stand oil | Dammar | | Abejas Blanqueada | | | |
| Schmincke | Neo-megilp / Malbutter | n.i | Alquídica | | | | | |
| Sennelier | Medium Veronese | n.i | | | Abejas | | | |
| | Medium Van Eyck | n.i | Almáciga | n.i | | | | |
| | Gel n'dry | n.i | Alquídica | | | | | |
| | Egg tempera | n.i | | | | Pasteu rizado | | Goma arábica |
| Talens | Painting Paste | n.i | Alquídica | | | | | |
| Winsor and Newton | Liquin Impasto | n.i | Alquídica | Co-Zn | | | | |
| | Liquin Original | n.i | Alquídica | Co-Zn | | | | |
| | Liquin Light Gel | n.i | Alquídica | Co-Zn | | | | |

Nota: n.i = no indicado

5.1.2 Características de los principales componentes de los aglutinantes

A continuación se describen brevemente los materiales principales que componen los aglutinantes estudiados en esta investigación. La relación que se presenta se ha establecido a partir de los datos aportados por las propias marcas comerciales y que se muestran en la Tabla 5.2. Estos componentes son: aceites secantes, resinas, secativos, ceras, huevo, esencia y otros. Dentro de ellos, hay algunos que se comportan como fluidos newtonianos, tal es el caso de los aceites secantes y de las disoluciones de resinas; por otra parte, los secativos son sustancias que se añaden para acelerar el proceso de secado y la esencia es un disolvente que tiene por función diluir el aglutinante. Sin embargo, otros componentes tienen unas propiedades reológicas que claramente corresponden a fluidos no newtonianos; estas peculiaridades serán especificadas en los párrafos siguientes.

Aceites secantes

Proceden de las semillas de ciertas plantas y están formados por una mezcla de triglicéridos de ácidos grasos saturados e insaturados. Los ácidos grasos insaturados tienen 18 átomos de carbono, pero difieren en su grado de insaturación, es decir, en el número de dobles enlaces $>C=C<$. También contienen en cantidades triglicéridos de ácidos grasos saturados, éstos son el ácido palmítico (16:0) y el esteárico (18:0). Además de los ésteres triglicéridos, los aceites secantes contienen otros componentes minoritarios, entre los que se pueden citar: esteroides, clorofilas, carotenoides, compuestos hidrocarbonados, fosfoaminolípidos, inositolofosfato y mucílagos [Champetier y Rabaté, 1956: 29].

La secatividad de un aceite está determinada por su contenido en ácidos grasos poliinsaturados, que debe ser como mínimo del 65%, siendo imprescindible la presencia de ácido linolénico (18:3) para que el secado sea rápido [Masschelein-Kleiner, 1978: 45]. En este sentido es importante recordar que el proceso de secado de estos aceites tiene lugar mediante un mecanismo de entrecruzamiento que se inicia a través de la oxidación de sus dobles enlaces.

Estos aceites se extraen mediante prensado de las semillas y este proceso ha evolucionado, desde las primitivas prensas de cuña, utilizadas en la antigüedad y Edad Media, pasando por las prensas de tornillo utilizadas posteriormente, hasta las prensas industriales empleadas en la actualidad. El resultado del prensado manual era un aceite claro que era usado con fines alimenticios y en pintura artística [Bonaducce et al, 2012]. El rendimiento del proceso era escaso (en torno al 30%) pero los aceites así obtenidos tenían escasa presencia de mucílagos y materias colorantes, siendo, por tanto de gran calidad. A partir de la introducción del prensado industrial, el rendimiento del proceso ha mejorado notablemente, pero el aceite así obtenido es más oscuro y presenta un mayor contenido de los otros componentes indicados más arriba [Doerner, 1998: 87].

Una vez extraídos, los aceites secantes se pueden someter a diferentes tratamientos cuya elección depende del acabado que se desee y de las propiedades que se persigan en el aceite. Atendiendo a este tratamiento, tenemos los siguientes tipos:

1. Aceite crudo o pensado en frío: en este caso el aceite obtenido simplemente se deja reposar para que los mucílagos sedimenten. El aceite obtenido tras este proceso de purificación es de color claro y se usa como medio de la mejor calidad.
2. Aceites cocidos en presencia de oxígeno: el aceite se espesa sometiéndolo a un proceso de cocción (150-160°C) en presencia de secativos. Este método permite crear un medium muy viscoso y de secado más rápido que el aceite sin tratar.
3. Aceites cocidos en ausencia de oxígeno o aceite standolizado (*stand oil*): el aceite secante refinado se cuece a 250-300°C en condiciones anaeróbicas. El resultado es un aceite pre-polimerizado de gran viscosidad.
4. Aceites refinados en medio ácido, que presentan un elevado contenido en ácidos grasos libres o en medio alcalino que reduce la cantidad de ácidos grasos libres.

a. Aceite de linaza

El aceite de linaza es el más importante de los aceites secantes [Masschelein-Kleiner, 1978]. Se extrae de las semillas de la planta del lino mediante su prensado en frío, aunque en la industria pictórica también lo encontramos cocido, polimerizado, aclarado al sol..., etc. (Fig. 5.27). Su composición depende de diversos factores: variedad de la planta de lino, características del terreno, climatología, método de extracción y proceso de refinado al que haya podido ser sometido el aceite [Church, 1915]. No obstante, de manera general, se puede decir que es rico en ésteres de los ácidos grasos poliinsaturados como el ácido linolénico (18:3) y linoléico (18:2) y monoinsaturados como el oleico (18:0). Su contenido en ácido grasos poliinsaturados como término medio alcanza el 67%, siendo el ácido linolénico el principal componente (48-60%) [Mills y White, 1996]. Su punto de ebullición es 220°C y su densidad 0.925-0.935 g/mL.



Figura 5.27. Aceite de linaza blanqueado al sol tras su exposición durante diferentes días: 1, 2 y 4⁸².

⁸² Imagen tomada de Tad Spurgeon. Disponible en: https://www.tadspurgeon.com/the_book.php?page=the+book [acceso on line 12-01-17]

Son muchos los factores que influyen en el desarrollo del secado: la propia composición del aceite, los procesos a los que haya sido sometido previamente, las condiciones ambientales y su mezcla con ciertos pigmentos o aditivos que actúan como secativos. De manera general, podemos afirmar que este proceso evoluciona muy lentamente y pueden llegar a ser necesarios hasta 100 años para que se produzca de forma completa. Tiene lugar mediante una compleja serie de etapas de oxidación que se inician a través de los dobles enlaces, formándose peróxidos e hidroperóxidos, que son inestables y dan lugar a procesos de unión de las moléculas de triglicéridos [Mills y White, 1996]. Durante este proceso de autooxidación, el aceite reacciona con grandes cantidades de oxígeno (20-30% de su peso) y este proceso va acompañado de un aumento de su viscosidad, un cambio (aumento) de su índice de refracción y el inicio de la polimerización o unión de las moléculas de triglicérido. El producto así formado se conoce como linoxina.

Hay que indicar que la lenta evolución de este proceso favorece la formación de sustancias de baja masa molecular que quedan integradas en la estructura del aceite y que actúan como plastificantes, mejorando su elasticidad y el comportamiento a largo plazo de la película de aceite endurecida. Estos compuestos son ácidos dicarboxílicos de seis, siete, ocho o nueve átomos de carbono: ácido adípico ($C_6O_4H_{10}$), ácido pimélico ($C_7O_4H_{12}$), ácido subérico ($C_8O_4H_{14}$) y ácido azeláico ($C_9O_4H_{16}$) [Feller et al., 1985: 53]. Esta elasticidad es una de las propiedades más valoradas para su uso en pintura artística; asimismo esta es una de las razones por las que admite su mezcla con cargas para la obtención de masillas de relleno [Alonso, 2013: 23].

Sin embargo, diversas circunstancias, entre las que se destacan los tratamientos de limpieza con disolventes, pueden provocar la eliminación de estas pequeñas moléculas, lo que redundaría en la pérdida de elasticidad de la película de óleo y la consiguiente aparición de craquelados. Otro factor responsable de la aparición de estas alteraciones es la presencia de un exceso de secativos que impide la aparición de las moléculas que actúan como plastificantes [Feller, 1985].

Cuando el aceite de linaza se hierve, se polimeriza parcialmente y el secado posterior al aire es mucho más rápido; esta peculiaridad ha propiciado su uso como barniz antes de la introducción de los barnices tipo disolvente [Van der Berg, 2002; Bruquetas, 2002].

Como ya se ha indicado, el *stand oil* es un tipo de aceite de linaza preparado por calentamiento de éste a 280-300°C y en ausencia de oxígeno. Mediante este tratamiento prepolimeriza originando un aceite que seca más rápido (Fig. 5.28). Este tipo de aceites es mencionado por Vibert, que se refiere a ellos indicando que proporcionan películas más brillantes y resistentes al agua y, al mismo tiempo, menos amarillentas que las conseguidas con el aceite de linaza sin tratar, aunque su proceso de envejecimiento es similar al del aceite de linaza sin tratar [Masschelein-Kleiner, 1983].



Figura 5.28. Stand oil manipulado con una espátula⁸³.

El término *aceite negro* se asigna a una mezcla de aceite de linaza cocido con óxido de plomo. La presencia de este último en el aceite varía del 1% al 50% según la receta de manera que a mayor proporción de litargirio, más oscuro es el aglutinante [Maroger, 1979]. Fue muy empleado en el siglo XIX pero resulta un medio que causa una gran fragilidad de la película pictórica.

b. Aceite de nuez

Como su nombre indica se obtiene de las nueces, mediante su prensado en frío o la ebullición en agua. Aunque su porcentaje de poliinsaturación es del 76%, su carácter secativo es inferior al del aceite de linaza, debido a que no contiene ésteres glicéridos de ácido linolénico (18:3). Su punto de ebullición es 250.5 °C y su densidad es 0.8622 g/mL.

Se trata de un aceite muy claro y fluido, de ahí su uso para aglutinar colores claros. Sin embargo, tiende a volverse rancio con facilidad y a degradarse [Matteini y Moles, 2001: 131-132].

Resinas

Dentro de este grupo de componentes se incluyen las resinas alquídicas y las resinas triterpénicas (dammar y almáciga). Su composición y propiedades se describen a continuación.

a. Resinas alquídicas

Se trata de resinas de origen sintético. Químicamente pertenecen a la categoría de las resinas poliéster, puesto que se obtienen por reacción de poliácidos y polialcoholes. La suma de los grupos funcionales aportados por cada uno de estos monómeros debe ser como mínimo de cinco. Los alcoholes de partida pueden ser: etilenglicol ($\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$), glicerina ($\text{CH}_2\text{OHCHOHCH}_2\text{OH}$) y el pentaeritritol [$\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_4$]. Los poliácidos más habituales son cualquiera de los isómeros del ácido tereftálico $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$. El producto resultante de este proceso de polimerización puede ser modificado por reacción con ácidos grasos

⁸³ Imagen tomada de Cass Art. Disponible en: https://www.cassart.co.uk/blog/how_to_oil_painting_mediums.htm [acceso on line 12-01-17]

poliinsaturados, que aportan carácter secativo a las resinas alquídicas [Mills y White, 1996: 134].

La estructura química de la resina alquídica modificada por el aceite de linaza sigue la fórmula mostrada en la Figura 5.29 [Bouwman y Van Gorkum, 2007: 500; Bouwman y Van Workum, 2005], donde el ácido graso insertado en la estructura de la resina alquídica es el linoléico (18:2).

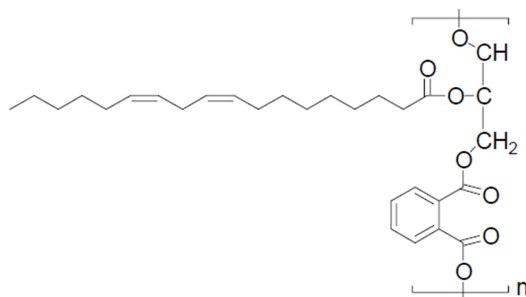


Figura 5.29. Estructura química de la resina alquídica modificada por el aceite de linaza⁸⁴.

Actualmente, la industria de la pintura ofrece resinas alquídicas disueltas en disolventes orgánicos, como por ejemplo, el *white spirit*. En muchos casos se emplean varios disolventes con el objetivo de controlar su proceso de evaporación. Una vez evaporado el disolvente, las cadenas del polímero comienzan a interactuar entre ellas aumentando poco a poco la viscosidad; esta propiedad aumentará significativamente cuando todos los disolventes se hayan volatilizado y cuando las cadenas de la resina alquídica hayan reaccionado con el oxígeno del aire formando un sistema reticulado. Este proceso tendrá lugar a partir de un mecanismo de oxidación iniciado en los dobles enlaces de los ácidos grasos y puede ser catalizado por la presencia de secativos.

Las resinas alquídicas disueltas en disolventes orgánicos proporcionan pinturas con una viscosidad apropiada para su aplicación con brocha, comportándose como fluidos newtonianos. Sin embargo, cuando se preparan en medio acuosos, es decir en forma de dispersión, su viscosidad disminuye con la velocidad de cizalla, volviéndose excesivamente fluidas. Por esta razón, este tipo de pinturas necesitan la adición de modificadores reológicos, también conocidos como espesantes. Estos aditivos han sido identificados en pintura artística [Ploeger y Chiantore, 2010].

Normalmente se emplean espesantes asociativos, que son sustancias poliméricas que contienen estructuras hidrófilas y otras hidrófobas: la parte hidrófila se disuelve en agua y la parte hidrófoba se orienta y une a las partículas del polímero disperso en el agua. De esta forma se forma una red suficientemente consistente que permite que a bajas velocidades de cizalla la viscosidad no disminuya, sin embargo, esta red se rompe cuando la velocidad es grande y en consecuencia la viscosidad disminuye [Beetsma, 1998]. Para solucionar este

⁸⁴ Imagen tomada de Bouwman, E. and Van Gorkum, R. (2007) A study of new manganese complexes as potential driers for alkyd paints. *Journal of coatings technology research*, Vol.4, pp. 500.

inconveniente, se han desarrollados pinturas alquídicas de carácter tixotrópico, incorporando este comportamiento a la propia resina. Para ello se ha integrado en la propia composición de la resina una estructura de tipo poliamida [Anamika, 2011].

b. Resinas triterpénicas

Bajo esta denominación se incluyen una serie de resinas de origen natural, que proporcionan barnices artísticos muy valorados en técnicas pictóricas [Gardner y Schaeffer, 1911]. Las más empleadas son dammar y almáciga, debido a su escaso amarilleamiento (respecto al copal, sandárica y ámbar) y buena solubilidad en disolventes orgánicos. Sin embargo, la presencia de dobles enlaces en su estructura es responsable de que estas sustancias sufran procesos de oxidación favorecidos por la absorción de la luz ultravioleta, la acción de la energía térmica procedente de fuentes externas (por ejemplo iluminación) o la presencia de ozono [Dietemann, 2003]. En ambas resinas el punto de fusión es en torno a 100 °C.

Doerner recomienda añadir dammar o almáciga a los colores en tubo hasta un 10% del aglutinante para evitar que estos se sequen o se solidifiquen en su interior [Doerner, 1998: 175]. Así mismo, añade que la adición de dammar a colores a la cera es muy apropiada para crear colores vaporosos, agradables, suaves y mates pero con gran luminosidad y claridad [Doerner, 1998: 177].

Resina Dammar

La resina dammar comenzó a emplearse en Occidente a mediados del siglo XIX. Procede de Nueva Zelanda, Malasia e Indonesia. Se presenta en forma de un sólido de color claro ligeramente amarillento (Fig. 5.30). Al amarillear menos que la almáciga y tener menor precio, desde su introducción en el mercado occidental se ha empleado en mayor medida que ésta.

Uno de sus inconvenientes es su gran brillo el cual es corregido por los artistas mediante la adición de ceras o preparándola en caliente.

Respecto a su composición química se trata de mezclas de compuestos tetracíclicos de la serie de los dammaranos, compuesto pentacíclicos derivados del oleano y del ursano y una cierta proporción de compuestos hidrocarbonados [Mills y White, 1996].



Figura 5.30. Izquierda: Resina dammar natural⁸⁵; Derecha: Barniz dammar comercializado por Roberson & Co.⁸⁶

⁸⁵ Imagen tomada de Restauero-online.com. Disponible en: https://www.restauero-online.com/epages/63807438.sf/es_ES/?ObjectPath=/Shops/63807438/Products/212 [acceso on line 12-01-17]

⁸⁶ Imagen tomada de Cornelissen & Son. Disponible en: <https://www.cornelissen.com/roberson-damar-varnish-low-gloss.html> [acceso on line 12-01-17]

Es soluble en hidrocarburos aromáticos, *white spirit* y esencia de tementina.

El valor de la viscosidad de sus disoluciones tiene una clara dependencia con la naturaleza del disolvente y la concentración de la disolución [Mantell, Skett, 1938] y, en cualquier caso, tienen comportamiento newtoniano [Lawman, 2011: 204-205].

Resina Almáciga

La resina almáciga se ha empleado desde la antigüedad y procede de la isla griega de Chios. Su composición química es más compleja que la de la resina dammar [Van Doelen, 1999]. Contiene triterpenos tetracíclicos procedentes de la serie del oleanano y otros de tipo ufano y dammarano; también presenta diversos triterpenos bicíclicos y tricíclicos [Mills y White, 1996]. Se disuelve en hidrocarburos aromáticos y trementinas.

Ceras

Las ceras pertenecen a la categoría de los compuestos cédidos. Son sustancias lipídicas o grasas cuya estructura química corresponde a ésteres de ácidos grasos y alcoholes monohidroxilados de larga cadena hidrocarbonada. Pueden ser de origen animal o vegetal.

a. Cera de abejas

La cera de abejas procede de estos insectos y está formada por ésteres de ácidos grasos y alcoholes monohidroxilados de peso molecular alto. El éster más abundante es el procedente del ácido palmítico ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$) y el alcohol miricílico ($\text{C}_{30}\text{H}_{61}\text{OH}$).

En la técnica pictórica de la antigüedad la llamada *cera púnica* era un aglutinante que se aplicaba a modo de barniz sobre las esculturas. Del mismo modo, a través de los retratos de El Fayum realizados con técnica a la cera (conocida como *encáustica*) sabemos que ésta se utilizaba ya desde el siglo II d.C (Fig. 5.31).



Figura 5.31. Izquierda: Placas de cera de abejas⁸⁷; Derecha: Retrato de la momia de una joven (S.II d.C.), Museo del Louvre⁸⁸.

Actualmente, se emplea en aglutinantes y barnices para modificar el acabado de los mismos [Yao y Wang, 2018 y 2012], haciéndolos de este modo más opacos (aspecto mate). Es soluble en sustancias apolares, su punto de fusión varía de 60 a 70°C y su densidad se encuentra entre 0.939 y 0.987 g/mL.

⁸⁷ Imagen tomada de Green People. Disponible en: <https://www.greenpeople.co.uk/beauty-hub/blog/5-brilliant-beauty-benefits-of-beeswax> [acceso on line 12-01-17]

⁸⁸ Imagen tomada de Wikipedia Images. Disponible en: https://es.wikipedia.org/wiki/Retratos_de_El_Fayum#/media/File:Fayum-34.jpg [acceso on line 12-01-17]

La cera de abeja puede ser sometida a un tratamiento oxidativo, de forma que se obtiene la cera blanqueda.

Se ha constatado que la cera de abeja fundida tiene un comportamiento pseudoplástico, es decir, su viscosidad disminuye al aumentar la velocidad de cizalla (realizadas las medidas a la temperatura de 90°C) [Demers et al., 2015].

b. Cera carnauba

Es una cera de origen vegetal, extraída de las hojas de la palmera *Copernicia cerifera oriunda del Brasil*. Además de los ésteres de larga cadena hidrocarbonada, contiene compuesto triterpénicos [Mills y White, 1996]. Su punto de fusión 82-85°C es superior al que corresponde a la cera de abeja. A temperatura ambiente se disuelve con dificultad en disolventes apolares, por lo que se debe calentar hasta 45°C. Se añade a otras ceras para aumentar su punto de fusión, dureza y resistencia.

En estado fundido (a la temperatura de 90°C) su comportamiento reológico se aproxima al de un fluido newtoniano [Demers et al., 2015].

Esencia de trementina

La esencia de trementina es una mezcla de monoterpenos, algunos de ellos oxigenados. Su componente más abundante es el α -pineno. Procede de la goma de trementina, sustancia resinosa exudada por el pino resinero. Algunos de sus componentes presentan dobles enlaces, por lo que tienen tendencia a oxidarse e incluso desarrollar proceso de polimerización [Matteini y Moles, 2001] Su punto de ebullición es de 155°C y la densidad de 0.86 – 0.88 g/mL.

La esencia de trementina es el diluyente más empleado en pintura al óleo. Hasta la aparición de los disolventes orgánicos derivados del petróleo ha sido el disolvente más utilizado en pintura artística. Otra esencia muy utilizada por los pintores era la de lavanda, también conocida como esencia de espliego.

Huevo

Es una de las sustancias utilizada en técnicas pictóricas tradicionales. Su empleo ha definido la técnica del temple al huevo y fue el gran protagonista de la pintura de caballete antes de la introducción de la pintura al óleo.

En el huevo, existen dos partes claramente diferenciadas, la clara y la yema. La primera es una dispersión acuosa coloidal de proteínas, siendo la más abundante la ovoalbúmina. Sin embargo, la yema es una emulsión en la que además de sustancias proteicas (livetina y fosfovítina) existen otras de naturaleza lipídica. La mezcla de estas sustancias se estabiliza mediante la presencia de la lecitina, un fosfolípido que actúa como tensoactivo. [Masschelein-Kleiner, 1983].

Para su uso como aglutinante se puede emplear la yema o el huevo entero. La clara de huevo no es aconsejable, puesto que las películas que forma son muy quebradizas. Sin embargo, la yema es un aglutinante óptimo que proporciona pinturas muy estables que conservan perfectamente los colores y no amarillea. No obstante hay que indicar que con el tiempo y bajo la acción del calor, secado o deshidratación, el huevo se desnaturaliza y se transforma en un gel irreversible por lo que pierde su solubilidad en agua.

La clara de huevo se ha empleado en la iluminación de códices de la Edad Media mientras que el huevo entero se utilizó en la pintura de retablos. Con la progresiva incorporación del aceite de lianza como aglutinante, se ha observado la presencia de emulsiones y, especialmente, en el caso de la pintura primitiva en las que se utilizaba pintura al temple (usando el huevo entero) con veladuras posteriores al óleo. En relación a este tema, el monje Teófilo animaba a aglutinar el lapislázuli con el huevo para evitar el posterior amarilleamiento del aceite [Doerner, 1998].

El comportamiento reológico de la yema de huevo responde al de un fluido pseudoplástico [Telis-Romero et al., 2006]. Esta característica representa una ventaja para su uso como aglutinante en pintura artística.

Secativos

Esta denominación se asigna a aquellas sustancias que catalizan el proceso de oxidación de los aceites secantes y, por tanto, aceleran su proceso de secado o endurecimiento. Actúan como portadores de oxígeno y el proceso tiene lugar hasta la completa oxidación de los dobles enlaces reactivos de la película de linolina de la pintura al óleo [Cotte et al, 2006]. Los secativos de plomo actúan en mayor profundidad que los secativos de cobalto o manganeso, que lo hacen en superficie, provocando un aumento de las dimensiones y una pérdida de flexibilidad de las capas externas de la película pictórica, de manera que las capas inferiores al moverse provocan la formación de grietas.

a. Secativo de plomo (litargirio)

El óxido de plomo o litargirio (PbO) ha sido empleado desde la Antigüedad por su gran poder secante, se presenta en forma de polvo de un color amarillo intenso [Martinetto et al., 2003]. Para su uso como secativo se disolvía en aceite del 20 al 24 %, en el que mantenía su transparencia, llegando al 50% en el caso del aceite negro. En este último caso la sustancia adquiere un color oscuro por la oxidación del compuesto metálico en el aceite [De Viguerie et al, 2008 y 2009]. Con posterioridad se ha recomendado que su presencia no superara el 1% pues es el causante de crear películas pictóricas quebradizas. Como ya se ha indicado, el secado que realiza este producto es en profundidad [Stols-Witlox, 2005a y 2005b].

Algunos autores consideran que la presencia de plomo (bien como pigmento o como secante) ayuda a crear fluidos tixotrópicos [Salvant, 2013] como consecuencia de las reacciones químicas que se producen entre el plomo y el aceite, aunque aún no se han desarrollado estudios científicos concluyentes que consoliden esta teoría.

- **Oleoresgel**



Figura 5.12. Oleoresgel.

Composición: Aceite de lino, resina alquídica, esencias minerales sin olor y sílice pirogénica.

Tiempo de secado: Medio

Acabado: Satinado

Textura: Gel

“Oleoresgel es un medio de la pintura en gel tixotrópico de color ámbar pálido claro que añade la transparente tixotropicidad al aceite, oleorresina o pintura alquídica. Se añade directamente a su pintura para darle transparencia sin alterar su consistencia. Añadir pigmentos o espesantes para crear empastes”.

- **Medium Wilson⁷⁴**



Figura 5.13. Wilson's medium (contenedor) y durante el proceso de aplicación.

Composición: Aceite de linaza, esencia de trementina y cera de abejas.

Tiempo de secado: Medio

Acabado: Satinado

Textura: Viscoso

“Formulado a partir de la receta del pintor Richard Wilson (1714-1782), considerado el padre del paisajismo británico y, según George Field, este medio también era empleado por Reynolds. Se ha tomado la fórmula original y mejorado añadiendo aceite de linaza”.

⁷⁴ Todas las imágenes de estos aglutinantes tomadas de tomadas de Natural Pigments. Disponibles en: <http://www.naturalpigments.com/> [acceso on line 7-01-2017]

b. Secativo de cobalto

Es el secativo más empleado desde el siglo XX en Francia [Villarquide, 2004] y se presenta en forma de un líquido de color añil. Contiene sales de iones metálicos a base de cobalto, zirconio, zinc y calcio que reaccionan con el oxígeno realizando un secado en superficie. Está compuesto por un 16% de sales, 73.5 % de hidrocarburos alifáticos, 2.1% de xilol y un 8.4% de trimetilbenzol [Torrente, 2011].

Otros componentes

Además de las sustancias indicadas los aglutinantes grasos a los que se atribuye un comportamiento tixotrópico, presentan otros componentes que pueden actuar como espesantes y modificadores del comportamiento reológico [Asbeck et al., 1952: 306-315]. En la aplicación práctica de estos aglutinantes, estos aditivos son los que facilitan el trabajo del pintor, cuando éste se enfrenta al soporte en posición vertical, puesto que evitan que ésta gotee una vez que ha sido depositada sobre el soporte, desafiando de este modo a las leyes de la gravedad, y al mismo tiempo facilitan su manipulación durante un tiempo concreto. Del mismo modo, cuando la pintura está almacenada la viscosidad tiene que ser la adecuada para que los pigmentos y la resina no sedimenten.

En términos reológicos, hablamos de la necesidad de que la viscosidad de la pintura tiene que ser alta en momentos de reposo y para una velocidad de cizalla baja. Al pintar, la velocidad aumentará y la viscosidad se verá disminuida, lo que facilita la aplicación de la pintura y el propio manejo del pincel [Maestro, 2002].

Los productos más empleados para modificar el comportamiento reológico de los aglutinantes son: bentonita, calcita, goma arábiga y sílice. Dentro de éstos, la bentonita y la goma arábiga también actúan como espesantes. A continuación se describen las características de los aditivos presentes en los aglutinantes investigados:

a. Bentonita (espesante)

Es una arcilla de origen natural de grano muy fino, Pertenecen al grupo de los filosilicatos, sus partículas presenta morfología laminar y una elevada carga (las cargas positivas y negativas se sitúan en los extremos de las láminas). Cuando las partículas sedimentan se organizan de manera que se generan atracciones electrostáticas entre las cargas opuestas formando una estructura conocida como "castillo de naipes" [Juárez et al., 2005: 85]

Entre sus propiedades se destaca su gran capacidad para formar geles acuosos de gran viscosidad, a baja concentración del material. Presenta una elevada capacidad de intercambio iónico y de hinchamiento. Además interaccionan con compuestos orgánicos.

Sus geles acuosos se comportan como fluidos no newtonianos, concretamente pseudoplásticos. Cuando el gel se somete a agitación la estructura de "castillo de naipes" indicada se desmorona y este efecto se incrementa al aumentar la velocidad de cizalla; en

consecuencia la viscosidad del fluido disminuye por lo que se considera un buen ejemplo de material tixotrópico [Mewis y Wagner, 2009].

b. Calcita (carga)

El carbonato de calcio (CaCO_3) es un producto inorgánico que se emplea para aportar materia sólida a la pintura. Es una de las cargas más empleadas en pintura debido a su bajo coste, baja absorción de aceite y baja viscosidad estructural. Además presenta un bajo poder cubriente por lo que su presencia no influye en el color de la pintura.

Tradicionalmente ha sido empleada como carga en pintura artística y en la preparación de pigmentos laca tal y como se demuestran en los estudios realizados en el Museo del Prado sobre la obra de Velázquez [Garrido, 1992].

c. Goma arábiga (espesante)

Es una goma polisacárida exudada por las acacias, especialmente la acacia del Senegal. Procede del norte de África, Sudán y Siria. Se trata de una sal neutra de calcio, magnesio y potasio, o ligeramente ácida, de un polisacárido complejo, formado principalmente por los siguientes azúcares: D-Galactosa, L-Arabinosa, L- Ramnosa y D- Ácido Glucurónico. La forma de su molécula es la de una espiral corta y rígida [Gracia, 2013].

La goma arábiga forma geles de elevada viscosidad por lo que se puede utilizar como espesante. No obstante hay que tener en cuenta que esta característica está asociada a las disoluciones de elevada concentración (hasta un 50%), mientras que las disoluciones diluidas son muy fluidas y no pueden desempeñar esa función [Gracia, 2013: 12]. La compleja estructura de la goma arábiga dificulta el estudio del comportamiento reológico de sus disoluciones, pero se ha comprobado que incluso las disoluciones de baja concentración tienen se comportan como fluidos no newtonianos, cuya viscosidad es dependiente de la velocidad de cizalla (pseudoplásticos) y también del tiempo de agitación (tixotrópico) [Sánchez et al., 2002; Gómez-Díaz et al., 2007; Li et al., 2011].

Además de su alta solubilidad con el agua, produce emulsiones estables [Dickinson, 2009] con la mayor parte de los aceites en un amplio rango de pH y en presencia de electrolitos, pero sin la necesidad de un agente estabilizante secundario. La goma en presencia de aceite permite un alto grado de dispersión [Gracia, 2013].

El envejecimiento se produce por ataque de microorganismos y hongos a los que sirven de nutrientes. Sufren hidrólisis, sobre todo en medio ácido. Son sensibles al agua, a los microorganismos y a la contaminación ácida. Se degradan formando fragmentos más pequeños y solubles aunque a veces pueden formar una malla rígida [Gómez, 2004].

d. Sílice pirogénica (carga y espesante)

Se trata de un compuesto de sílice (SiO_2) sintetizado a partir de la combustión del tetracloruro de silicio. El dióxido de silicio obtenido está formado por partículas de muy pequeño tamaño ($0.2 \mu\text{m}$) que rápidamente se unen formando agregados de 100 a $200 \mu\text{m}$.

Aporta una gran propiedad tixotrópica con poca cantidad aumentando notablemente la viscosidad de la mezcla sin alterar sus propiedades ópticas o mecánicas [Pereira, 2010].

Una vez hemos analizado los materiales principales que componen los aglutinantes que se estudiarán a continuación podemos plantear que éstas pueden ser las variables que influyen en la creación de aglutinantes estructurados y que nos permitirán establecer conclusiones con posterioridad en relación a lo siguiente:

1. Floculación del pigmento. La floculación es el proceso por el cual las partículas de pigmento que se encuentran aisladas en el seno del vehículo son inducidas a adherirse entre sí formando flóculos o aglomerados. El desarrollo de este efecto estará determinado (por el tipo de aglutinante, características del pigmento o de otros agentes que favorezcan la atracción). De este modo, las partículas se ordenan y crean una estructura de red.
2. Adición de espesantes u otros materiales. La presencia de este tipo de sustancias evita la sedimentación del pigmento en óleos en tubo y dan consistencia a la pincelada.
3. Acción de los disolventes. Variará según el tipo y la cantidad de disolvente empleado para prevenir el secado inmediato y total de la película o un secado parcial durante el proceso de pintado que permita aumentar la viscosidad elástica de la misma [Fischer, 1950].
4. Presencia de aglutinantes a base de resinas alquídicas. Poliésteres modificados con aceites o ácidos grasos que ofrecen una consistencia viscosa.
5. Cocido. El hervido de los aceites por encima de $150\text{-}160^\circ\text{C}$ origina un aceite más espeso y también oscuro al haberse iniciado los procesos de oxidación y polimerización (reticulación de los triglicéridos) [Villarquide, 2004].

5.2 Ensayos reológicos

Puesto que el estudio de los fluidos no newtonianos es ciertamente complejo, se han establecido una serie de modelos reológicos, cada uno de los cuales permite explicar el comportamiento de un cierto tipo de fluido. Cada modelo se apoya en una expresión matemática de carácter empírico, en la que se relaciona el esfuerzo de cizalla con la velocidad de la deformación. Obviamente, la ley de Newton, $\sigma = \eta \dot{\gamma}$, es el modelo reológico más simple.

La propuesta y aplicación sistemática de estos modelos ha sido paralela al desarrollo de la ciencia de la reología. Asimismo, la experimentación objetiva con los fluidos no newtonianos y la cuantificación de las diferentes variables que intervienen en su comportamiento implica el uso de unas técnicas de análisis específicas, las técnicas reométricas, que se fundamentan en el uso de reómetros o viscosímetros. En estos equipos se pueden realizar diferentes ensayos, que permiten determinar los reogramas o curvas de flujo, analizar el comportamiento tixotrópico, estudiar las propiedades viscoelásticas y la capacidad de fluencia-relajación (*creep and recovery*)⁸⁹ de los fluidos no newtonianos.

En este apartado se describen en primer lugar las características del equipo utilizado y las condiciones generales de trabajo aplicadas. A continuación se explican en detalle los ensayos y medidas realizadas, las condiciones en las que han sido llevados a cabo, las variables que han sido medidas y los modelos reológicos utilizados en el tratamiento de los datos experimentales obtenidos.

5.2.1. Instrumentación y protocolo experimental general

Los ensayos aplicados a los aglutinantes investigados se han efectuado con el reómetro rotatorio de esfuerzo controlado, *RheoStress 1* (ThermoHaake, Alemania) del Laboratorio de Reología Aplicada del Departamento de Física de la Tierra y Termodinámica, situado en la Facultad de Farmacia (Campus de Burjassot, UVEG). Este reómetro opera conectado a un ordenador que recoge y procesa los datos obtenidos mediante un software propio (*Rheowin 4.3.6*). Este software tiene diferentes aplicaciones que permiten controlar mecánicamente el reómetro (*Job Manager*), recopilar los datos y mostrarlos gráficamente (*Data Manager*).

El reómetro *RheoStress 1* es de tipo CS (Fig. 5.32), es decir, de esfuerzo controlado, aunque el software con el que trabaja, le permite también controlar la velocidad de cizalla, es decir, operar en modo CR (modo empleado en los ensayos de tixotropía). Así mismo, el modo CS permite medir velocidades de cizalla mucho más pequeñas (hasta el punto de que la rotación no se aprecia a simple vista). Por ello estos equipos necesitan un compresor para minimizar el rozamiento utilizando cojinetes de aire [Schramm, 1994].

⁸⁹ En el ámbito de los ensayos reológicos es muy común referirse a este ensayo utilizando la terminología inglesa *creep and recovery*, que es la que será utilizada en este trabajo.

Puesto que la viscosidad es una magnitud que disminuye exponencialmente al aumentar la temperatura [Barnes et al., 1993: 13] es necesario controlar esta variable durante el proceso de medida. Por ello el reómetro está conectado a un baño termostático (HK10), que garantiza el control de la temperatura de los sensores con una incertidumbre de ± 0.1 °C.



Figura 5.32. A. Reómetro RheoStress1 (Haake) utilizado. B. Detalle del momento de la carga del aglutinante, previo a la medición (se debe retirar la corona de material sobrante). C. Baño termostático acoplado al reómetro.

En este tipo de reómetros el fluido, en nuestro caso el aglutinante, se coloca entre dos platos paralelos o entre un cono y un plato. El disco, o el cono, gira con una determinada *velocidad de rotación*, Ω , medida en revoluciones por minuto (*rpm*), o en radianes por segundo (*rad/s*), si se considera el $S.I.^{90}$, y, por tanto, arrastra el fluido. Como consecuencia de la viscosidad de éste, η (disipación de energía por rozamiento), la velocidad de giro va disminuyendo desde el plato que gira hasta el plato fijo de forma que existe un gradiente de velocidades, que corresponde a la velocidad de cizalla, $\dot{\gamma}$ [Barnes et al., 1993:12], tal como se muestra en la Figura 5.33 [Ferguson y Kemblowsky, 1991:50].

Al tratarse de un movimiento rotatorio, no importa la fuerza necesaria para hacerlo girar, sino el *momento* o *par de torsión*, M , que corresponde al producto de la fuerza aplicada, F , por la distancia al eje de giro, R . Esta magnitud se mide en unidades de fuerza por distancia, es decir, newtons por metro ($N \cdot m$). A partir del momento de torsión, medido experimentalmente, se calcula la fuerza tangencial, F , aplicada sobre la superficie y, conociendo la superficie, S , se obtiene el esfuerzo de cizalla, ya que $\sigma = F/S$ [Mezger, 2014:22].

⁹⁰ $1 \text{ rpm} = 2\pi/60 \text{ rad/s}$.

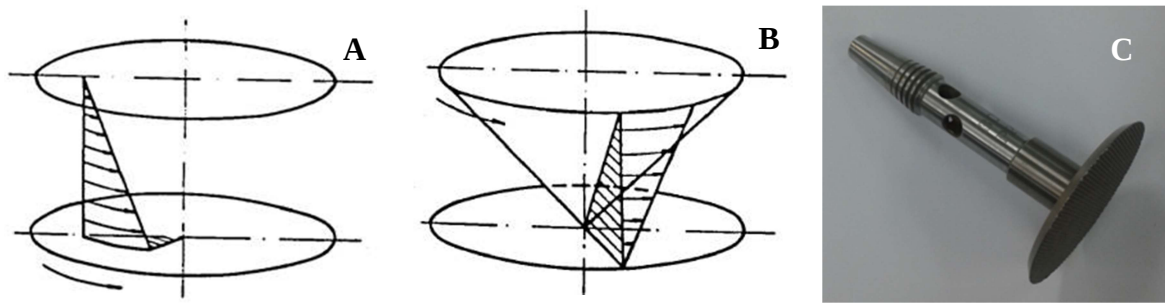


Figura 5.33. **A.** Gradiente de velocidades producido entre dos platos paralelos cuando gira el inferior. **B.** Gradiente de velocidades producido entre un cono que gira y un plato fijo. **C.** Sensor plato rugoso con su conexión al eje de giro.

Para medir los módulos viscoelásticos el reómetro, en lugar de rotaciones continuas, puede realizar movimientos oscilatorios (de vaivén), a diferentes *frecuencias*, siendo la frecuencia el número de oscilaciones por segundo, o sea, la inversa del tiempo que tarda en realizar el movimiento de vaivén; se mide en hertzios (Hz) o en $1/s$ (s^{-1}). El reómetro también mide los desplazamientos angulares que se transforman en deformaciones relativas (γ).

Las especificaciones técnicas del reómetro utilizado son las siguientes:

- Resolución angular: $0.3 \mu\text{rad}$
- Intervalo de par de torsión: $0.001 - 100 \text{ mN}\cdot\text{m}$
- Intervalo de velocidad rotacional: $0.025 - 1200 \text{ rpm}$
- Intervalo de frecuencia oscilatoria: $0.001 - 100 \text{ Hz}$

El reómetro mide la velocidad de rotación Ω (rpm) y el momento M (Nm). Sin embargo, para obtener la viscosidad, η , se deben conocer la velocidad y el esfuerzo de cizalla ($\dot{\gamma}$ y σ), siendo cada uno de ellos, y respectivamente, proporcionales a los anteriores. Los cálculos que hay que aplicar para establecer esta relación son complicados pero, en los casos más sencillos, se reducen a una simple constante de proporcionalidad, que viene incorporada en la electrónica del propio equipo y depende de la geometría de los sensores. De este modo, la ecuación que emplea el reómetro para la determinación de la viscosidad es [Schramm, 1994]:

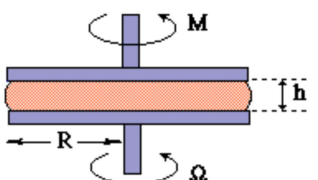
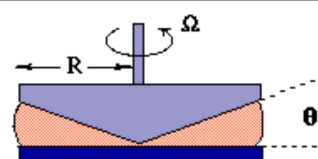
$$\eta = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}} = \frac{M \cdot K''}{\Omega \cdot K'} = K \frac{M}{\Omega} \quad (5.1)$$

La definición de las constantes (K' y K'') que aparecen en la ecuación 5.1 y su relación con las dimensiones de los sistemas plato-plato y el sistema cono-plato se recogen en la tabla 5.3 [Hernández, 2016].

Para evitar la fricción de la punta con la placa, el cono aparece truncado, de forma que esa superficie plana debe colocarse a una distancia a adecuada de la placa (un centenar de micras), situando el vértice virtual del cono en contacto con el plato inferior.

Así mismo, en los ensayos realizados se emplearon varios sensores dependiendo de las características de las muestras que se analizaban (Tabla 5.3). Los sensores de 60 mm de diámetro se utilizaron para muestras en las que la viscosidad es más pequeña. En algunos casos fue necesario emplear platos paralelos rugosos, debido a la gran presencia de aceite en las muestras (Fig. 5.33.C) para evitar deslizamientos durante la medición.

Tabla 5.3. Valores de las constantes que relacionan la velocidad de rotación (Ω) con la velocidad de cizalla ($\dot{\gamma}$) (K' , adimensional) y el momento (torque) (M) con el esfuerzo de cizalla (σ) (K'').

| | | K' | K'' (m^{-3}) |
|------------------|--|--------------------|----------------------|
| Platos paralelos |  | $\frac{R}{h}$ | $\frac{2}{\pi R^3}$ |
| Cono - plato |  | $\frac{1}{\theta}$ | $\frac{3}{2\pi R^3}$ |

En todos los ensayos, tras la colocación de la muestra entre los sensores, ésta se ha mantenido en reposo durante 15 minutos antes de empezar a medir, para asegurar su relajación tras la carga y atemperar.

Todas las mediciones se han realizado entre 2 y 5 veces en cada muestra con el objetivo de verificar la reproducibilidad. Como hemos mencionado anteriormente, todos los ensayos han sido realizados a temperatura constante, concretamente 20°C, evitando así que diferencias de temperatura pudieran alterar los resultados.

Tabla 5.4. Especificaciones técnicas de los sensores utilizados: Características geométricas e intervalos de medida posibles de velocidad de cizalla y viscosidad.

| Sensores | Nombre | Características geométricas | Velocidad de cizalla (1/s) | Viscosidad (mPas) |
|--------------------------|--------|-------------------------------------|----------------------------|------------------------------|
| Cono-plato | C35/2 | Diámetro: 35 mm Ángulo: 2° | 0.075 – 3600 | 0.049 – 1200×10 ⁶ |
| | C60/2 | Diámetro: 60 mm Ángulo: 2° | 0.075 – 3600 | 0.0098 – 240×10 ⁶ |
| Platos paralelos rugosos | PP35 | Diámetro: 35 mm Separación*: 1mm | 0.046 – 2200 | 0.11 – 260×10 ⁶ |
| | PP60 | Diámetro: 60 mm Separación*: 1mm | 0.079 – 3800 | 0.013 – 30×10 ⁶ |

* Esta es la separación habitual, pero puede cambiarse si se desea, y los valores de la velocidad de cizalla cambiarían.

5.2.2. Curvas de flujo o reogramas

Para analizar la relación de la viscosidad con la velocidad de cizalla se han realizado curvas de flujo o reogramas, controlando el esfuerzo (modo CS). El intervalo de esfuerzos elegido ha tenido que ser determinado previamente, ya que por una parte, interesaba conseguir valores de viscosidad que estuvieran relacionados con la consistencia apreciable a simple vista y, por otra, era necesario obtener valores de viscosidad asociados a los que presentan los aglutinantes ensayados durante su uso práctico. Por esta razón se han seleccionado valores de esfuerzo de cizalla a los que corresponden velocidades de cizalla muy pequeñas (cercanas al reposo) y otros a los que se alcanzan velocidades de unos 100 s^{-1} , que representarían las velocidades del pincel durante el proceso de la aplicación de la pintura sobre el soporte. Se seleccionaron (con una distribución logarítmica) 20 esfuerzos diferentes en ese intervalo, de forma que el reómetro mantenía el esfuerzo constante durante 30 segundos y medía la viscosidad al final de cada paso o escalón.

Puesto que los fluidos estudiados son no newtonianos, ha sido necesario el uso de diferentes modelos reológicos que, como ya se ha indicado, permiten relacionar el esfuerzo de cizalla con la velocidad de deformación. En nuestro caso se han utilizado el modelo de Ostwald-de Waele y el modelo simplificado de Carreau.

Es bastante generalizado que para velocidades intermedias la caída de la viscosidad sea potencial, de forma que se cumple el modelo de Ostwald-de Waele, o *ley de la potencia*, que se rige mediante las siguientes ecuaciones [Barnes y Walters, 1993:19, Barnes, 2000:59, Mezger, 2014:59]

$$\sigma = K \dot{\gamma}^n \quad (5.2)$$

$$\eta = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}} = K \dot{\gamma}^{n-1} \quad (5.3)$$

La ecuación 5.2 establece la relación entre el esfuerzo y la velocidad de cizalla, mientras que la 5.3 permite determinar el valor de la viscosidad. En ambas, aparecen dos parámetros, el parámetro K y el parámetro n. El parámetro K recibe el nombre de *consistencia* de flujo y sus unidades son Pa s^{-n} , y el parámetro n es el *índice de flujo*, también conocido como *índice de la potencia*, que es adimensional. Se debe tener cuidado al comparar valores de sustancias con índices de flujo diferentes, porque las unidades no serán las mismas. Por ello, hoy en día se está considerando como parámetro η_1 , que es la viscosidad correspondiente a $\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1}$ y tiene el mismo valor numérico que K, pero conceptualmente tiene más sentido físico y sus unidades son las de la viscosidad (Pa s).

Como para $n=1$ las expresiones (5.2) y (5.3) describen el comportamiento de un fluido newtoniano de viscosidad $\eta = K$, resulta que la diferencia entre n y la unidad es una medida del grado de desviación del comportamiento newtoniano. Así, un valor de $n > 1$ corresponde a

un fluido dilatante, es decir, el esfuerzo de cizalla aumenta con la velocidad de cizalla; mientras que un valor $n < 1$ corresponde a un fluido pseudoplástico, el esfuerzo de cizalla disminuye con la velocidad de cizalla [Mezger, 2014].

Las curvas de flujo (Fig. 5.34.A) se suelen representar de forma doblemente logarítmica, ya que de esta manera las curvas decrecientes se convierten en rectas (Fig. 5.34.B) y se aprecian mejor las diferencias al modificar variables.

El resultado visual es el mismo que si aplicáramos logaritmos en ambos términos de la ecuación 5.3, lo que daría lugar a:

$$\log \eta = \log K + (n - 1) \log \dot{\gamma} \quad (5.4)$$

En estas rectas, el índice de la potencia, n , corresponde a la pendiente, y la ordenada en el origen está relacionada con la consistencia de flujo, K , de manera que rápidamente puede verse cuáles son más viscosos y cuales más o menos pseudoplásticos, o bien más o menos dilatantes. En la Figura 5.34.B [Hernández, 2016], se aprecia que el fluido newtoniano tiene un valor de $(n-1)$ muy pequeño ($\cong 1$), ya que la recta es horizontal, mientras que la recta correspondiente al fluido pseudoplástico tiene una pendiente decreciente de -0.7 , es decir, $n = 0.3$, si se aplicara la ecuación (5.4).

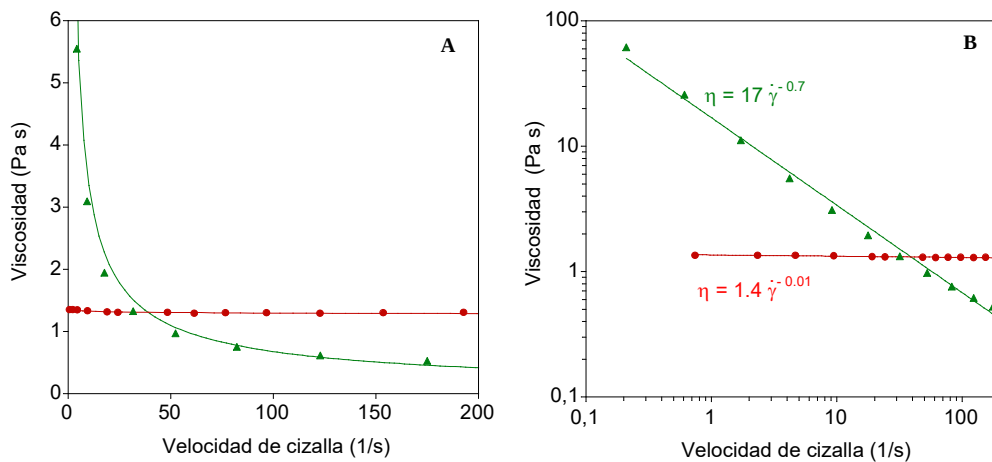


Figura 5.34. Ejemplo de la curva de flujo de un fluido newtoniano (▲) y un fluido no newtoniano (●) ajustados a la ley de la potencia (5.3). **A:** ejes con escala lineal, **B:** ejes en escala logarítmica.

En general, en este ensayo se suele observar una zona newtoniana en bajas velocidades de cizalla y este comportamiento se mantiene hasta una determinada velocidad de cizalla, como se indicaba en la Figura 4.13. La zona newtoniana para altas velocidades de cizalla no suele verse por problemas de centrifugación de la muestra. Una de las expresiones más usada para modelizar matemáticamente este comportamiento es el modelo simplificado de Carreau [Mezger, 2014], que considera $\eta_{\infty} = 0$

$$\eta = \frac{\eta_0}{\left[1 + \left(\frac{\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}_c}\right)^2\right]^s} \quad (5.5)$$

Donde el valor del exponente s (adimensional) depende de la caída de la viscosidad, y da información sobre el carácter pseudoplástico (*índice de pseudoplasticidad*), mientras que $\dot{\gamma}_c$ (s^{-1}) es la *velocidad de cizalla crítica*, relacionada con la velocidad a partir de la cual la viscosidad deja de ser constante y disminuye [Mezger, 2014:60, Hernández 2016], y η_0 (Pas) es el valor de la viscosidad inicial, llamada *viscosidad cero*.

Los valores experimentales se ajustaron mediante el software Kaleidagraph 4.03 (Synergy Software), con un método de ajuste iterativo que utiliza el algoritmo de Levenberg-Marquardt, de manera que se parte de unos valores para cada parámetro de ajuste y se establece un intervalo de error. La adecuación del ajuste a los puntos experimentales viene determinada por el *coeficiente de correlación* r , que debe ser lo más cercano posible a la unidad.

El esfuerzo umbral (σ_0) se estimó en los reogramas $\eta = f(\sigma)$ a partir del punto de intersección de la tangente a la meseta inicial de viscosidad constante y la recta tangente a la caída de viscosidad en escala doblemente logarítmica.⁹¹

5.2.3. Análisis de la tixotropía

Se ha medido la viscosidad a una velocidad de cizalla constante de 10 s^{-1} (unos 5 rpm), aplicada de forma continua durante 60 segundos. Se ha elegido esta velocidad por considerarla representativa del momento de agitación del aglutinante en la paleta.

La caída de viscosidad con el tiempo se ha ajustado a la ley logarítmica de Weltmann, que fue modificada por Tung [Weltmann, 1943; Hernández, 1996] que aparece representada en la Figura 4.14, y corresponde a una expresión de la forma:

$$\eta = A - B \ln t \quad (5.6)$$

donde A es la viscosidad para $t = 1 \text{ s}$ y B , conocido como el coeficiente de rotura tixotrópica, está relacionado con la cantidad de estructura que se degrada durante el cizallamiento [Hernández et al. 2006]. Ambos parámetros tienen unidades de Pa s.

Para comparar el comportamiento de los diferentes aglutinantes, se calculará el porcentaje de pérdida de viscosidad, a partir de los valores de viscosidad inicial (η_i) y final (η_f):

⁹¹ La estimación del esfuerzo umbral (σ_0) se observa en detalle en la Figura 6.3.B

$$\% \text{ pérdida viscosidad: } \frac{(\eta_f - \eta_i)}{\eta_i} \times 100 \quad (5.7)$$

Por otra parte, en los casos en los que ha sido posible, se han realizado ciclos de histéresis en modo CR, controlando la velocidad de cizalla entre 1 s^{-1} (mínima velocidad que permite el control de software) y 50 s^{-1} (unos 25 rpm). El ensayo tiene tres fases:

- Registro del esfuerzo al ir aumentando la velocidad (curva de ascenso)
- Agitación a velocidad máxima (constante) durante 60 s
- Registro del esfuerzo al ir disminuyendo la velocidad (curva de descenso)

En las curvas ascendentes y descendentes se han considerados 20 pasos con velocidades diferentes, en distribución lineal, manteniendo la rotación a cada velocidad durante 10 s y registrando el valor del esfuerzo de cizalla al final de cada paso.

En la Figura 4.14 se observa un ciclo de un material no tixotrópico (en rojo) y otro de un material tixotrópico (en verde) donde se ve que la curva descendente (línea discontinua) está por debajo de la ascendente (línea continua). La cuantificación del comportamiento tixotrópico se puede realizar mediante el cálculo del área tixotrópica S_T , o área comprendida entre ambos reogramas, es decir, la diferencia entre el área, S_A , encerrada por la curva de ascenso y el área S_D encerrada por la curva de descenso en el diagrama de flujo, $\sigma = f(\dot{\gamma})$ [Hernández et al., 1995; Mezger, 2014:77]

5.2.4. Propiedades viscoelásticas

Medidas oscilatorias

En esta técnica se estudia la respuesta del esfuerzo de cizalla frente a la aplicación de deformaciones oscilatorias de pequeña amplitud, siempre dentro de la zona lineal (en la cual las deformaciones y los esfuerzos son proporcionales).

En las medidas oscilatorias la rapidez del movimiento de oscilación se llama *frecuencia de oscilación*, ν (en $\text{Hz} = \text{s}^{-1}$) o *frecuencia angular*, ω ($\omega = 2\pi\nu$, en rad/s). El desplazamiento angular del plato, varía hasta un valor máximo, que es un parámetro controlable en el experimento (amplitud). Éste está relacionado con la deformación relativa, γ , que por tanto realiza un movimiento de vaivén entre dos valores máximos correspondientes a $\pm\gamma_0$ (Fig.5.35).

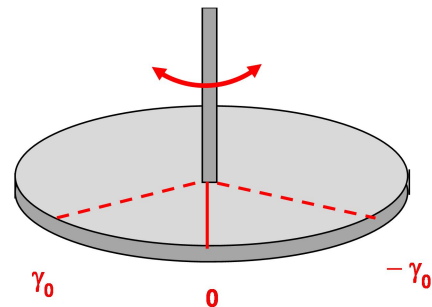


Figura 5.35. Oscilación en un sensor de plato paralelo.

Por tanto, la relación entre la deformación relativa y la frecuencia angular es de tipo sinusoidal

$$\gamma(t) = \gamma_0 \text{sen}(\omega t) \quad (5.8)$$

La respuesta del fluido da lugar a un momento de torsión, y por tanto a un esfuerzo, que en estas condiciones de trabajo también es oscilante. En el caso de un sólido la deformación y el esfuerzo varían de la misma forma, de manera que alcanzan los valores máximos y mínimos al mismo tiempo. Sin embargo, en el caso de un líquido newtoniano la variación temporal de estas dos variables está desplazada. Cuando el esfuerzo alcanza el valor máximo, la deformación pasa por el valor cero, es decir, la posición de equilibrio (Fig.5.36).

Los comportamientos intermedios, viscoelásticos, dan lugar a desplazamientos intermedios. Este “desplazamiento” en la oscilación es el *desfase*, δ , que tiene dimensiones de ángulo y se mide en grados o radianes

$$\sigma = \sigma_0 \text{sen}(\omega t + \delta) \quad (5.9)$$

Para un sólido ideal $\delta = 0$ y para un líquido viscoso ideal $\delta = 90^\circ$, o sea $\delta = \pi/2$ rad. Por tanto, para un fluido viscoelástico su comportamiento se acercará más al del líquido o al del sólido según el valor del desfase se acerque a 90 ó 0 grados, respectivamente [Hernández, 2016].

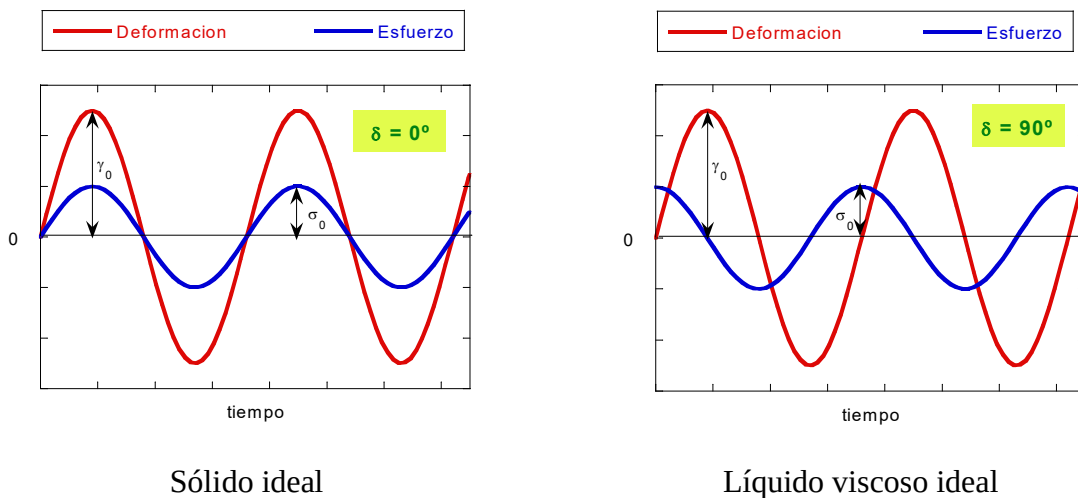


Figura 5.36. Oscilación de la deformación y el esfuerzo. En fase en un sólido ideal ($\delta = 0^\circ$) y con una diferencia de fase de 90° en un líquido ideal.

A partir de este valor del ángulo de desfase y los valores máximos de la deformación relativa, γ_0 , y del esfuerzo de cizalla, σ_0 , se calculan el *módulo de almacenamiento*, G' , y el *módulo de pérdida*, G'' , que nos informan del comportamiento elástico y viscoso, respectivamente

$$G' = \left(\frac{\sigma_0}{\gamma_0} \right) \cos \delta \quad (5.10)$$

$$G'' = \left(\frac{\sigma_0}{\gamma_0} \right) \text{sen} \delta \quad (5.11)$$

Normalmente se miden estos módulos y se va variando la rapidez de oscilación, representándolos en función de la frecuencia. En la Figura 5.37 se ilustran las respuestas de los caso límite ideales extremos. Para un sólido, el módulo de almacenamiento coincide con el módulo elástico de la ley de Hooke y el módulo de pérdidas sería nulo ($\delta = 0^\circ$). En un líquido viscoso puro el módulo elástico sería nulo y el módulo de pérdida estaría relacionado con la viscosidad de la muestra, y sería fuertemente dependiente de la frecuencia ($\eta\omega$).

El módulo de almacenamiento, G' , es una medida de la energía almacenada en la deformación durante la cizalla, de forma que cuando ésta cesa, la deformación vuelve al estado original (proceso reversible). Por otra parte, el módulo de pérdidas es una medida de la energía consumida en la deformación como consecuencia del cambio en la estructura de la muestra o debido a la pérdida de energía con el ambiente [Mezger, 2014].

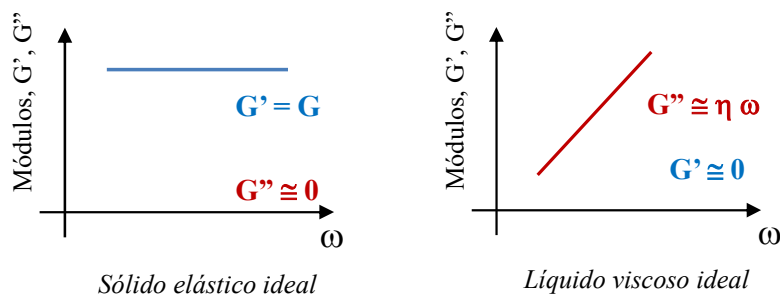


Fig 5.37. Valores extremos de los módulos viscoelásticos para un sólido ideal y un líquido viscoso ideal

Así pues, el comportamiento será más de tipo líquido si el módulo de pérdida es mayor que el de almacenamiento ($G'' > G'$) mientras que si ocurre lo contrario, que el módulo de almacenamiento es mayor que el de pérdida ($G' > G''$), el comportamiento será más cercano al de un sólido elástico. Este comportamiento depende de la estructura interna de las sustancias, de forma que se podría decir que se pueden distinguir diferentes tipos de sistemas según los valores de los módulos y su dependencia con la frecuencia: soluciones macromoleculares (con G'' mayor que G' y ambos módulos altamente dependientes), geles fuertes (G' mucho mayor que G'' y G' independiente de la frecuencia) y geles débiles con un comportamiento intermedio [Lapasin y Pricl, 1995, Sanz et al. 2017].

La respuesta general de una sustancia, si ésta pudiera ser medida en todo el intervalo de frecuencias, sería el mostrado en la Figura 5.38. En el intervalo de frecuencias asequible normalmente, solo se observa una o dos de las regiones de la figura, diferentes según la consistencia de la muestra.

Para reproducir la dependencia con la frecuencia de los módulos dinámicos, se emplea el modelo de Maxwell generalizado con diferentes tiempos de relajación [Mezger, 2014,

Hernández, 2016]. En la zona “plateau” o de meseta del espectro de medidas, se pueden utilizar ecuaciones empíricas más sencillas para reproducir los resultados experimentales de los módulos dinámicos en función de la frecuencia, como por ejemplo,

$$G' = G'_1 v^m \quad (5.12)$$

$$G'' = G''_1 v^p \quad (5.13)$$

Donde G' y G'' son los módulos de almacenamiento (elástico) y de pérdida (viscoso), respectivamente, G'_1 y G''_1 son los módulos correspondiente a una frecuencia de 1Hz; mientras que m y p (adimensionales) son los parámetros relacionados con la pendiente en doble escala logarítmica, por lo que nos aportan información sobre la dependencia de los módulos con la frecuencia medida.

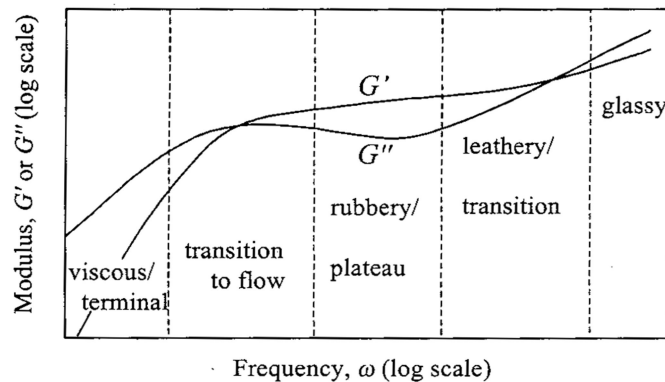


Figura 5.38. Regiones del espectro viscoelástico de los líquidos no newtonianos⁹²

La presencia de esta meseta o *plateau* (Fig. 5.38) está más presente en polímeros de alto peso molecular, y según algunos autores está relacionada con el enmarañamiento o entrelazamientos entre cadenas poliméricas [Barnes, 2000:92].

Es importante resaltar que la ecuación (5.9) sólo es válida dentro de la zona viscoelástica lineal, donde la deformación y el esfuerzo son proporcionales. Por lo tanto, esta región debe determinarse previamente. Esto suele suceder para deformaciones muy pequeñas, con lo cual, se supone que el experimento no es destructivo, como podía ser la cizalla de agitación continua, manteniéndose intacta la estructura interna de la sustancia.

A una frecuencia constante de 1 Hz se midieron los módulos G' y G'' a diferentes esfuerzos (barridos de esfuerzos), y se determinó el intervalo en el cual ambos módulos son constantes (no dependen de la amplitud de la oscilación). Una vez elegido un esfuerzo determinado dentro de esta zona (generalmente 1 Pa) y, con esa amplitud se realizaron oscilaciones entre 0.01 y 10 Hz (barridos de frecuencias), tomando 9 puntos por década en escala logarítmica.

⁹² Imagen tomada de: Barnes, H.A. (2000) *A handbook of elementary rheology*. 1ª ed. Wales, The University of Wales Institute of Non-Newtonian Fluid, p. 92.

Dado que una característica importante de la tixotropía es la recuperación de la viscosidad perdida tras agitación, y esta recuperación puede estar relacionada con la elasticidad de las muestras, se ha analizado la evolución del módulo elástico con el tiempo (fijando un esfuerzo dentro de la zona viscoelástica lineal y una frecuencia de 1 Hz) desde el reposo y tras aplicar una velocidad de agitación constante de 10 s^{-1} durante 60 s [Mezger, 2014:183].

De esta forma, se toman los valores del módulo elástico medido antes de la agitación, G'_i , el valor medido justo al finalizar la agitación de 60 s, G'_f y se evalúa el porcentaje de pérdida (5.14) del mismo modo que se hace en la pérdida de viscosidad en (5.7)

$$\% \text{ pérdida elástica: } \frac{G'_f - G'_i}{G'_i} \times 100 \quad (5.14)$$

Posteriormente, tras un reposo de 900 segundos se registra el valor final de G' , que llamaremos G'_r y se calcula el porcentaje correspondiente respecto al valor del módulo anterior a la agitación, G'_i , con el fin de caracterizar la recuperación elástica tras la agitación.

$$\% \text{ recuperación elástica: } \frac{G'_r}{G'_i} \times 100 \quad (5.15)$$

Creep and recovery

Otra forma de determinar el comportamiento viscoelástico de un fluido es mediante el ensayo de *creep and recovery* (fluencia-recuperación) [Mezger, 2014]. En este tipo de prueba se puede distinguir claramente la diferente respuesta entre un sólido y un líquido, ya que está relacionado con la respuesta temporal elástica y viscosa ante una deformación (Fig. 4.9 y 4.10).

Para ello se aplica un esfuerzo constante dentro de la zona viscoelástica lineal, σ_0 , de manera instantánea y se mantiene durante un determinado intervalo de tiempo (en el caso de este estudio a 300 segundos, con 100 puntos tomados de forma logarítmica). Se estudia la variación de la deformación, γ , durante ese tiempo $\gamma(t)$ o *creep*. Posteriormente se registra la recuperación del fluido tras parar el esfuerzo al llegar a la deformación máxima (*recovery*).

Este ensayo corresponde exactamente al indicado en la parte izquierda de la Figura 4.9, donde también se indicaban las respuestas de los comportamientos extremos. Para un material viscoelástico, como es el caso de los aglutinantes estudiados, las curvas respuesta son de la forma mostrada en la Figura 4.10, de forma que la parte de creep se ajusta muy bien al modelo de Burger.

Evidentemente la deformación dependerá del esfuerzo que se aplique, por ello, para poder comparar comportamiento, y hacer la respuesta independiente del esfuerzo se considera la *capacitancia*, J (en $1/\text{Pa}$)

$$J(t) = \frac{\gamma(t)}{\sigma_0} \quad (5.16)$$

De forma que el modelo de Burger se escribe del modo siguiente [Schramm, 1994:104; Barnes, 2000:85; Mezger, 2014: 112, Hernández 2017]

$$J(t) = \frac{1}{G_0} + \frac{1}{G_1} \left[1 - \exp\left(-\frac{G_1}{\eta_1} t\right) \right] + \frac{1}{\eta_0} t \quad (5.17)$$

donde G_0 (Pa) corresponde a la respuesta elástica instantánea inicial, G_1 y η_1 son los parámetros que definen la parte curva de la gráfica, y η_0 es la respuesta viscosa retardada, que está relacionada con la pendiente de la zona final del creep, y puede corresponder a la viscosidad cero de las curvas de flujo estacionarias (Fig. 4.10).

Capítulo 6

Análisis de los resultados experimentales

En este Capítulo se presentan y se analizan los resultados obtenidos tras realizar los distintos ensayos reológicos descritos en el apartado 5.2. Estos han sido aplicados a los 26 aglutinantes comerciales indicados en el apartado 5.1. Antes de proceder a su presentación, se comenzará con unas consideraciones generales sobre el tipo de resultados que se obtienen y cómo se han analizado. Posteriormente, se discutirán los resultados concretos para cada medium; esta discusión se ha estructurado en dos grandes bloques:

- Aglutinantes agrupados según las casas comerciales que los ofertan. En este bloque se expone, de manera individualizada, el comportamiento reológico de cada uno de ellos.
- Estudio comparativo de aglutinantes agrupados en función de ciertas características comunes: textura, escuela pictórica de procedencia y principales materiales presentes en su composición.

6.1. Consideraciones generales

Hay que indicar que, en esta investigación, los medios analizados han sido sometidos a cuatro ensayos diferentes, cada uno de ellos al menos por duplicado para asegurar la reproducibilidad. Estos ensayos han sido: curvas de flujo, barridos de esfuerzos para detectar la zona viscoelástica lineal, módulos viscoelásticos en función de la frecuencia y ensayos de dependencia temporal (que incluyen medida de viscosidad a velocidad constante y evolución del módulo elástico antes y después de la agitación).

En todos los casos, en primer lugar, se midió la viscosidad para distintas velocidades de cizalla. De esta forma se han obtenido las curvas de flujo, que aparecen representadas en escala doblemente logarítmica. Este ensayo ha permitido conocer la viscosidad de partida de cada aglutinante.

Previamente al estudio de los aglutinantes comerciales, se midió la viscosidad del aceite de linaza cocido (marca *Lefranc et Bourgeois*) ya que es la base de todos estos médiums. En el diagrama de flujo que se muestra en la Figura 6.1 se observa que la viscosidad es constante al aumentar la velocidad de agitación, y que tiene un valor de 20 veces la viscosidad del agua

[Aguilar, 2009]. Se trata, por tanto de un fluido newtoniano, como era de esperar [San Andrés y De la Viña, 2004: 323]

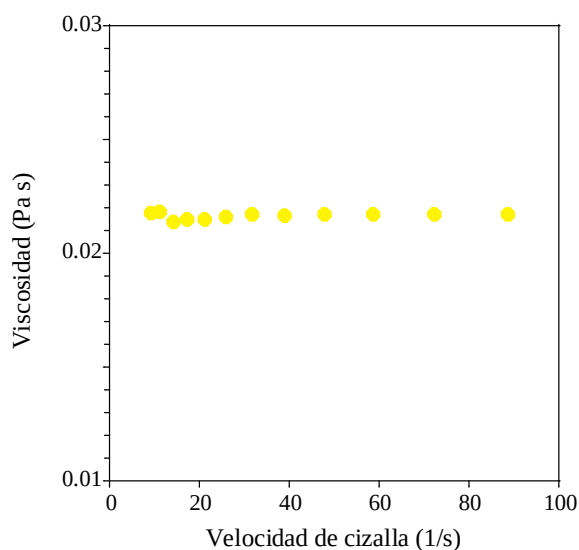


Figura 6.1. Curva de flujo del aceite de linaza cocido.

Sin embargo, en el caso de los aglutinantes comerciales, el diagrama de flujo obtenido demuestra que todos ellos son pseudoplásticos y la mayoría presentan una meseta de viscosidad constante para velocidades de cizalla muy bajas, cercanas al reposo. Para velocidades de agitación más altas, es decir, aquellas que podrían corresponderse con el uso del pincel [Mell y Hull, 1965], la viscosidad va disminuyendo siguiendo una evolución como la que se muestra en la Figura 6.2.

En general, estos diagramas de flujo se ajustaron satisfactoriamente (coeficientes de correlación r superiores a 0.999⁹³) al *modelo de Carreau* (5.5) del cual se puede observar un ejemplo en la Figura 6.2.A. En ella se observa una meseta de viscosidad constante en bajas velocidades de cizalla (500000 Pa s aprox.) que se corresponde con la η_0 del parámetro de Carreau (viscosidad inicial). La caída de la viscosidad tiene lugar en velocidades del orden de 0.0001 s^{-1} lo cual está relacionado con la *velocidad de cizalla crítica* $\dot{\gamma}_c$. Estos parámetros aparecerán reflejados en todas las tablas que acompañan a las gráficas de flujo, donde además se incluyen el *índice de pseudoplasticidad* s que indica la rapidez de la caída pseudoplástica (corresponde a la pendiente de la recta que aparece en escala doblemente logarítmica).

Desde un punto de vista práctico podríamos decir que la η_0 se corresponde con la consistencia visual o viscosidad en reposo, cuando el aglutinante está en el recipiente o bien en reposo en la paleta. La $\dot{\gamma}_c$ nos indica la velocidad en la que la viscosidad empieza a disminuir. Cuanto mayor sea s más importante será el efecto de que el aglutinante se vuelve más fluido al agitarlo con el pincel a altas velocidades.

⁹³ El coeficiente de correlación r nos da idea de lo adecuado que es el ajuste de los puntos experimentales a la función matemática propuesta, de forma que cuanto más cercano sea a la unidad, mejor será el ajuste.

En el caso de los medios más líquidos, como los medios a la tempera que se muestran en la Figura 6.2.B (con valores de viscosidad entre 0.01 y 1 Pa s) no se detecta la meseta newtoniana por lo que se han ajustado a la *ley de la potencia* también conocida como *ley de Ostwald* (5.3).

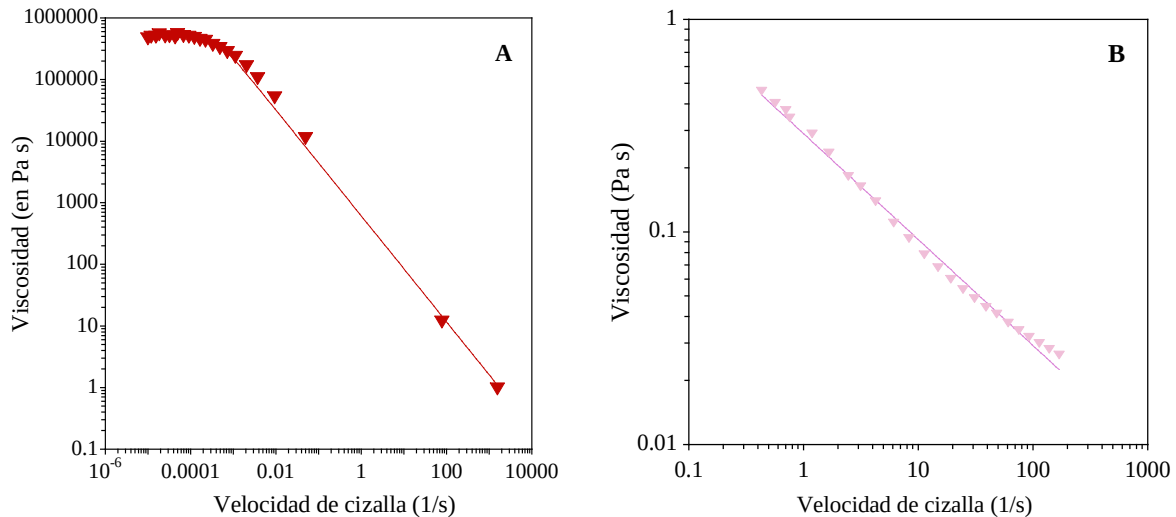


Figura 6.2. Ejemplo de curvas de flujo de dos aglutinantes pseudoplásticos. **A.** ▼ Veronese de Sennelier, **B.** ▼ Temperone de Kremer Pigmente.

Al realizar las mediciones se observó que en algunos aglutinantes se producía una abrupta caída de la viscosidad al llegar a un esfuerzo determinado. Para explicar en detalle este comportamiento, hay que fijarse en la Figura 6.3.A que corresponde a la curva de flujo $\eta = f(\dot{\gamma})$ de diferentes aglutinantes, se observa este fenómeno en el *Painting Paste* donde la viscosidad cae 5 órdenes de magnitud (pasa de un valor de 10^7 Pa s a 1 Pa s) cuando la velocidad aumenta de 10^{-1} a 10^3 s^{-1} y. Este mismo efecto, aunque no de forma tan brusca, se observa también en el *Medium alquídico* al contrario de lo que ocurre en el *Oleoresgel*.

Al representar la viscosidad frente al esfuerzo, curva de flujo $\eta = f(\sigma)$ se ve claramente la diferencia anteriormente mencionada entre el *Oleoresgel* y los otros medios. Este esfuerzo en el que la viscosidad comienza a caer de forma abrupta está relacionado con el esfuerzo umbral [Barnes, 1999, Barnes, 2000, Lim y Ahm, 2013], que se ha determinado a partir de las intersecciones de las rectas tangentes (Fig. 6.3.B) como se comenta en el apartado 5.2.2.

La existencia de un esfuerzo umbral se vincula con aquellos aglutinantes en los que necesitamos apretar fuertemente al principio para que salgan del tubo, o sacudir inicialmente el bote que lo contiene para que empiece a fluir [Osterhold, 2000]. En el caso de aglutinantes considerados tixotrópicos, este esfuerzo umbral tiene gran interés porque nos indica que al ejercer una fuerza determinada sobre el medio éste se "desmorona", es decir, pasa de tener un comportamiento semisólido a un estado fluido de baja viscosidad. Esta característica es importante puesto que se relaciona con esa descripción realizada en algunos casos en la que se indica que la viscosidad cae fuertemente al agitar con el pincel, y que este efecto sea más o menos brusco es condicionante en la respuesta del medium, tanto al extraerlos del tubo como

al mezclarlos en la paleta. Por esta razón consideraremos este parámetro en la caracterización reológica que realizaremos, especialmente en el apartado 6.3.

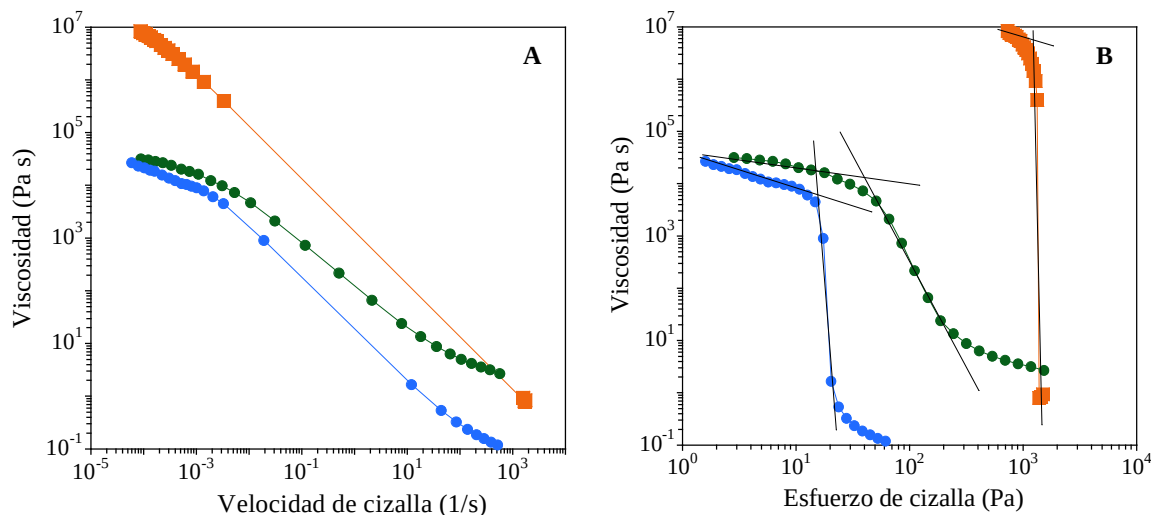


Figura 6.3. Ejemplos de curvas de viscosidad en función de la velocidad de cizalla. (A) y del esfuerzo de cizalla donde se aprecia el esfuerzo umbral (B): ■Painting paste de *Talens*, ●Oleoresgel de *Natural Pigments* y ●Alquídico de *Lefranc et Bourgeois*.

Para analizar la viscoelasticidad de los aglutinantes, comportamiento relacionado con su respuesta temporal y con la estructura interna de los mediums, se realizaron medidas oscilatorias de pequeña amplitud, y se calcularon los *módulos viscoelásticos* al ir variando la frecuencia de oscilación (*spectros dinámicos*). Como se indicó en el apartado 5.2.4, estos módulos son el módulo de almacenamiento (o módulo elástico), G' (5.10) y el módulo de pérdida (o módulo viscoso), G'' (5.11).

Estos ensayos se llevan a cabo en la zona de comportamiento lineal, donde esfuerzo y deformación son proporcionales (región elástica en Figura 4.7) y por tanto los módulos viscoelásticos no deben depender del esfuerzo [Lim y Ahn, 2013]. Por tanto, como fase previa es necesario determinar esta zona viscoelástica lineal. Con esta finalidad se realizan medidas oscilatorias a una frecuencia constante de 1 Hz y variando las amplitudes de esfuerzo (llamado *barrido de esfuerzos*). En esta zona lineal es donde se cumplen las ecuaciones indicadas en el apartado 5.2.4 y se pueden definir adecuadamente ambos *módulos viscoelásticos*.

Se presenta un ejemplo en la Figura 6.4.A en la que se muestra el comportamiento de dos aglutinantes, el *Liquin Light Gel* de Winsor and Newton y el *Alquídico* de Lefranc et Bourgeois. Se observa que en esfuerzos pequeños ambos módulos son constantes, lo que quiere decir que el esfuerzo y la deformación son proporcionales (ya que estos módulos corresponden al cociente de ambos multiplicado por una función del desfase). Es interesante destacar que los valores de sus respectivos módulos, tanto el viscoso como el elástico, son muy diferentes (medidos ambos en la zona lineal) y que la extensión de la zona viscoelástica lineal no tiene por qué estar relacionada directamente con los valores absolutos de los

módulos, ya que en este caso, la zona lineal más corta corresponde a valores superiores de ambos módulos.

Una vez elegida una amplitud del esfuerzo dentro de la zona lineal, se realizaron los barridos de frecuencias (manteniendo el esfuerzo constante) y se obtuvieron los llamados espectros dinámicos, es decir, las representaciones gráficas de los módulos viscoelásticos, G' y G'' , en función de la frecuencia. En la Figura 6.4.B se muestra el ejemplo correspondiente a los aglutinantes de la 6.4.A.

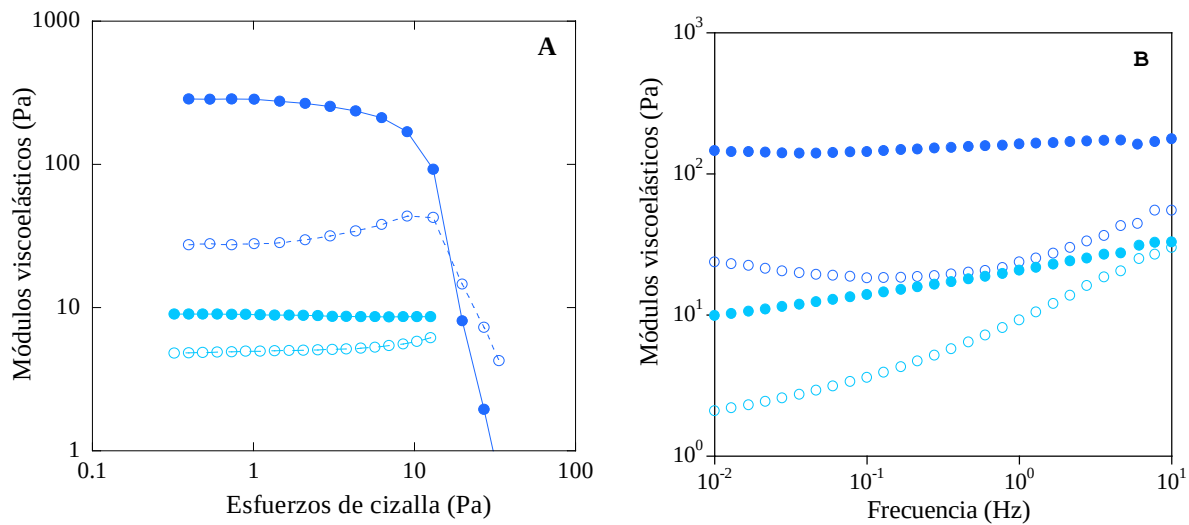


Figura 6.4. **A.** Barrido de esfuerzos para detectar la zona lineal. **B.** Espectros dinámicos (módulos en función de la frecuencia) para ● *Liquin Light Gel* de Winsor and Newton y ● *Alquídic* de Lefranc et Bourgeois. G' (módulo elástico): símbolos llenos, G'' (módulo viscoso): símbolos vacíos.

Como se verá más adelante, en el apartado 6.2, la mayoría de los aglutinantes estudiados presentan valores del módulo elástico (módulo de almacenamiento), G' , mayores que los módulos viscosos (módulo de pérdida), G'' , y este comportamiento se corresponde con estructuras de tipo gel débil [Lapasin y Pricl, 1995]. En todos los casos se han ajustado satisfactoriamente los módulos elásticos, G' , a ecuaciones empíricas de tipo potencial (5.12), muy utilizadas en la bibliografía [Sanz et al. 2017]. Esto nos permite evaluar comparativamente de forma más simple los valores de los módulos y su dependencia con la frecuencia. A efectos comparativos, y por simplificar, se han ajustado los módulos viscosos, G'' , a ecuaciones potenciales similares (5.13), aunque en algunos casos (como los de la Figura 6.4.B) estos ajustes no eran muy adecuados, por lo que se utilizaron también ecuaciones empíricas más complejas [Dolz et al., 2006] del tipo

$$G'' = K_1 - K_2 \exp(10 - K_3 v^p) \quad (6.1)$$

de forma que los valores de los parámetros K_2 (Pa), K_3 (s^p) y p proporcionan información sobre la dependencia con la frecuencia y K_1 (Pa) da idea de los valores de los módulos a muy bajas frecuencias. Extraer conclusiones de estas funciones es complicado y se deben cuidar los parámetros para fijar el mayor número posible de ellos y poder establecer comparaciones.

Por ello, aquí solo se utilizarán para representar los módulos y se analizarán comparativamente las funciones potenciales, más sencillas.

Con el fin de estudiar la tixotropía de los aglutinantes, se analizó la respuesta temporal de las muestras al ser sometidas a una agitación constante, así como su posible recuperación. Para ello se diseñó el experimento descrito en los apartados 5.2.3 y 5.2.4 [Mezger, 2014]. A modo de ejemplo, en la Figura 6.5 se muestran los resultados obtenidos para el medium flamenco de *Lefranc et Bourgeois*.

Tras medir el módulo elástico en reposo, se agitó la muestra a una velocidad de 10 s^{-1} (unos 5 rpm), valor que se podría relacionar con la agitación del pincel en la paleta) durante 60 segundos. En general, se constata que la viscosidad disminuye al aumentar el tiempo de agitación (Fig. 6.5.B), siguiendo la caída logarítmica del modelo de Weltmann (5.6).

Posteriormente, se volvieron a evaluar los módulos elásticos en reposo durante 900 s para analizar la recuperación elástica tras la agitación. En el ejemplo de la Figura 6.5.A, la primera parte de la gráfica se corresponde con el tiempo de reposo de la muestra (300 s), a continuación, la zona rayada corresponde a la agitación (60 s), que provoca una importante caída del módulo elástico, cuyo valor va aumentando con el tiempo de reposo. Se señalan los puntos donde se han calculado los porcentajes de pérdida $(G'_f - G'_i)/G'_i$ y recuperación elástica G'_r/G'_i correspondientes a las ecuaciones (5.14) y (5.15) respectivamente.

A partir de los valores de estos porcentajes de pérdida y recuperación, y del valor del módulo de almacenamiento G' se determina cuánta elasticidad pierden los aglutinantes durante la agitación y cuánta recuperan tras la misma, pudiéndose realizar un estudio comparativo de los diferentes aglutinantes.

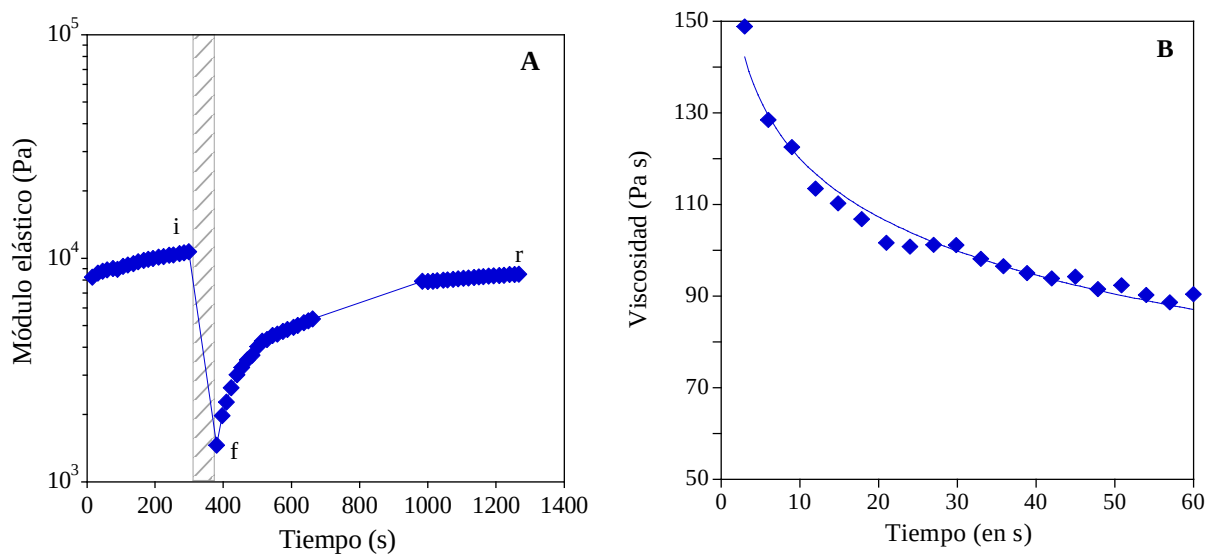


Figura 6.5. A. Ejemplo de evolución del módulo elástico antes y después de la agitación indicando los puntos con los que se calculan los porcentajes de pérdida y recuperación. B. Variación de la viscosidad con el tiempo de agitación a una velocidad constante de 10 s^{-1} (intervalo rayado en A) ♦ Medium flamenco de *Lefranc et Bourgeois*.

Para agilizar la discusión y evitar, en la medida de lo posible las repeticiones, en el apartado 6.2 se presentan los gráficos análogos a la Figura 6.5 para todos los aglutinantes, así como los parámetros resultantes del ajuste al modelo de Weltmann. Sin embargo, los porcentajes de pérdida y recuperación elástica, así como los porcentajes de pérdida de viscosidad, calculados según la ecuación (5.7), se mostrarán en gráficos de barras en el apartado 6.3, al realizar el estudio comparativo de los aglutinantes con características comunes.

6.2. Caracterización de los aglutinantes ofertados por las diferentes marcas comerciales

A continuación se realiza el análisis del comportamiento reológico de los mediums que comercializan las empresas especializadas en materiales pictóricos. Estas empresas ponen a disposición de sus clientes una amplia variedad de aglutinantes que presentan diferentes composiciones, viscosidades y acabados, como ya se indicó en el Capítulo 3, y más concretamente en el apartado 5.1.1 (y a modo de resumen en las Tablas 5.1 y 5.2).

6.2.1 Kremer Pigmente

Kremer Pigmente es una empresa alemana especializada en pigmentos y materiales de bellas artes y conservación-restauración. Ofrece tres aglutinantes diferentes (apartado 5.1.1) que son analizados en este apartado: dos de ellos son de tipo *tempera* (temple) y otro responde a una receta procedente del pintor francés *Claude Yvel*.

En la Figura 6.6 se aprecia claramente la diferencia de consistencia entre los dos aglutinantes tipo *tempera* y el *Medium Claude Yvel*. Como indicaba el propio fabricante (Tabla 5.1), los dos primeros son líquidos mientras que el último tiene una viscosidad mucho mayor (aparición semisólida). Estas diferentes consistencias condicionan los envases en los que se presentan, de manera que los dos primeros medios se comercializan en una botella de cristal (Figs 5.1 y 5.2), mientras que el tercero va en tubo (Fig. 5.3). En todos los casos se observa el acabado satinado que se indica en las características descritas por el fabricante.

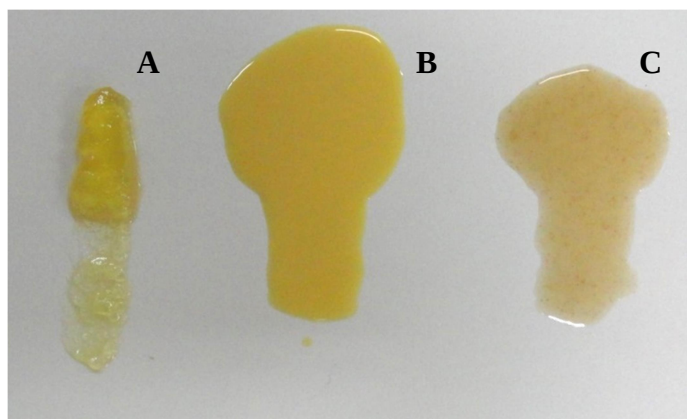


Figura 6.6. Aglutinantes comercializados por *Kremer Pigmente*: **A** Claude Yvel, **B** Feldmann's Egg tempera, **C** Temperone.

En la Figura 6.7 se muestran las curvas de flujo medidas para los tres aglutinantes. Resulta evidente que sus comportamientos son diferentes. El aglutinante menos viscoso y menos pseudoplástico es el *Feldmann's Egg tempera*, con un comportamiento casi newtoniano, ya que el índice de pseudoplasticidad es próximo a 1; así mismo su viscosidad es similar a la del aceite de lino cocido (Fig. 6.1).

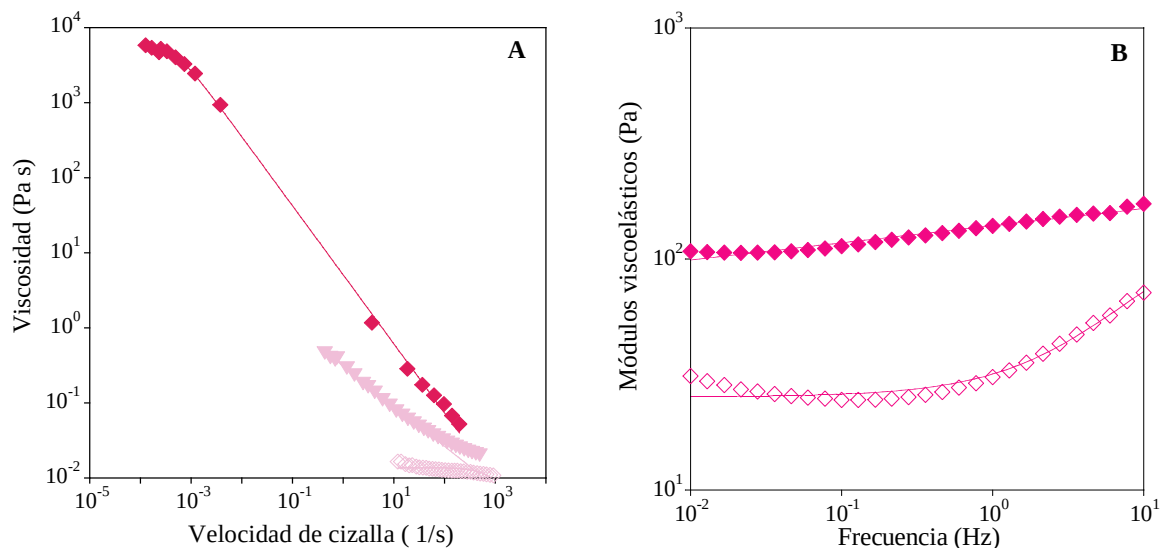


Figura 6.7. Comportamiento reológico de los aglutinantes comercializados por *Kremer Pigmente*. **A.** Curvas de flujo. **B.** Espectros dinámicos, G' (módulo elástico): símbolos llenos, G'' (módulo viscoso): símbolos vacíos. \blacklozenge Claude Yvel, \blacktriangledown Temperone, \diamond Feldmann's Egg tempera.

El *Medium Claude Yvel* es el único que presenta una meseta newtoniana clara a bajas velocidades de cizalla, con una viscosidad inicial, η_0 , de casi 6000 Pa s, por lo que ha sido ajustado al modelo de Carreau (Tabla 6.1); su caída pseudoplástica se produce a partir de una velocidad de cizalla crítica de unos 10^{-4} s^{-1} .

Tabla 6.1 Parámetros de los ajustes al modelo de Carreau (5.5) para las curvas de flujo y leyes potenciales (5.12) y (5.13) para los espectros dinámicos. Aglutinantes de *Kremer Pigmente*.

| | Curva de flujo (Carreau) | | | Módulos viscoelásticos | | | |
|-------------|--------------------------|-------------------------------------|------|------------------------|-------|--------------|-------|
| | η_0 (Pa s) | $\dot{\gamma}_c$ (s ⁻¹) | s | G'_1 (Pa) | m | G''_1 (Pa) | p |
| Claude Yvel | 5700 | 0.00050 | 0.47 | 139.5 | 0.074 | 36.8 | 0.117 |

Dado que en los dos medios de tempera, más líquidos, no se ha podido apreciar la meseta newtoniana, no ha sido posible aplicar el modelo de Carreau. Por esta razón, y con el fin de comparar más fácilmente el comportamiento de los tres medios de *Kremer Pigmente*, todos ellos se han ajustado al modelo de *la potencia de Ostwald* en el intervalo de velocidades de cizalla entre 10^{-3} y 10^3 s^{-1} . Los parámetros de ajuste, que se muestran en la Tabla 6.2, indican grandes diferencias en viscosidad y pseudoplasticidad.

Para los dos aglutinantes más líquidos no ha sido posible realizar medidas de los módulos viscoelásticos, ya que el reómetro utilizado no tenía sensibilidad suficiente para encontrar la zona viscoelástica lineal.

En los ensayos oscilatorios realizados al *Medium Claude Yvel*, que se han aplicado a un esfuerzo de 2 Pa, predomina el módulo elástico, G' , sobre el viscoso, G'' . El espectro mecánico de la Figura 6.7.B corresponde a la zona *plateau* [Barnes, 2000] de la Figura 5.36, y tiene relación con un sistema tipo gel débil [Lapasin y Prich, 1995]. Este comportamiento indica que el aglutinante tiene una cierta estructura interna que se manifiesta en su aspecto visual inicial, ya que el fabricante lo describe como un “medio de gel transparente” (apartado 5.1.1). Estas propiedades pueden ser debidas a la combinación de la resina almáciga y el aceite con el litargirio [Salvant et al. 2014].

En la Tabla 6.1 se muestran los ajustes a funciones potenciales de los módulos viscoelásticos (G' y G'') y se aprecia la baja dependencia con la frecuencia del módulo G' . Aunque se ha incluido el ajuste potencial para G'' , por efectos comparativos en relación a todos los aglutinantes y para simplificar, el coeficiente de correlación es bajo ($r = 0.82$). Por ello, la línea que aparece en la Figura 6.7 corresponde a ajustar los módulos de pérdida a ecuaciones empíricas del tipo (6.1), con $p=1$

$$G'' = 114 - 0.004 \exp(10 - 0.075 \nu) \quad (6.2)$$

La Figura 6.8 muestra los resultados obtenidos en el análisis de la tixotropía, es decir, la prueba de agitación a velocidad constante con el tiempo y el análisis de la evolución del módulo elástico antes y tras cesar la agitación.

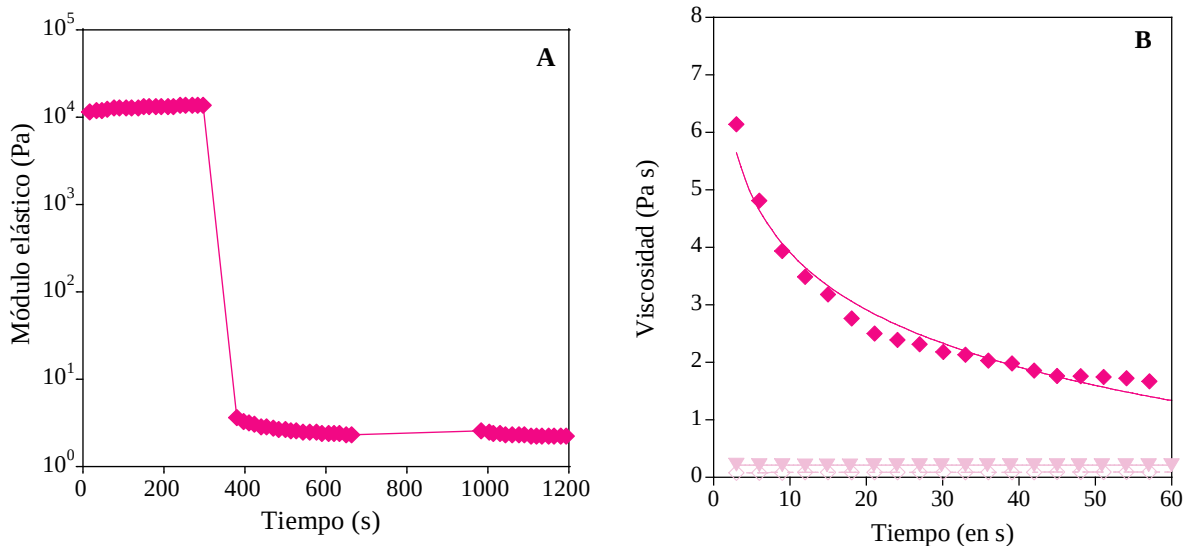


Figura 6.8. Análisis de la tixotropía de los aglutinantes comercializados por *Kremer Pigmente*. **A.** Evolución del módulo elástico tras agitación. **B.** Variación de la viscosidad con el tiempo cuando se agita a velocidad constante de 10 s^{-1} (entre 300 y 360 s). \blacklozenge Claude Yvel, \blacktriangledown Temperone, \blacklozenge Feldmann's Egg tempera.

Los parámetros de los ajustes de la evolución de la viscosidad al modelo de Weltmann de la Tabla 6.2 y las curvas de flujo de la Figura 6.8.B, indican que la variación de la viscosidad solo es apreciable en el *Medium Clade Yvel*. Por otra parte, la caída del módulo elástico en la Figura 6.8.A es de casi 4 órdenes de magnitud, y no se observa recuperación elástica tras el cese de la agitación, lo cual hace pensar en una reoestructuración de la muestra. Los dos medios más líquidos no muestran variación apreciable de la viscosidad con el tiempo de agitación (valores del parámetro B muy bajos).

Tabla 6.2. Parámetros de los ajustes de las curvas de flujo al modelo de Ostwald (5.3) y al modelo de Weltmann para la variación de la viscosidad con el tiempo de agitación (5.6). Aglutinantes de *Kremer Pigmente*.

| | Curva de flujo (Ostwald) | | Mod. Weltmann | |
|------------------------|--------------------------|------|---------------|----------|
| | η_1 (Pa s) | n | A (Pa s) | B (Pa s) |
| Claude Yvel | 6.839 | 0.21 | 7.2 | 1.44 |
| Temperone | 0.280 | 0.54 | 0.21 | 0.0009 |
| Feldmann's Egg tempera | 0.019 | 0.92 | 0.074 | 0.003 |

6.2.2 Lefranc et Bourgeois

La marca francesa *Lefranc et Bourgeois* comercializa actualmente cinco aglutinantes: tres basados en recetas de escuelas (flamenca y veneciana), uno basado en la interpretación de un aglutinante de un pintor francés y un medium alquídico. Entre los mediums venecianos analizados disponemos de dos tipos: el antiguo creado con los materiales tradicionales (contiene plomo, por lo que es difícil de encontrar en la actualidad) y el moderno (de aceite de lino y cera de abejas) que no contiene plomo como secativo (Fig. 6.9).

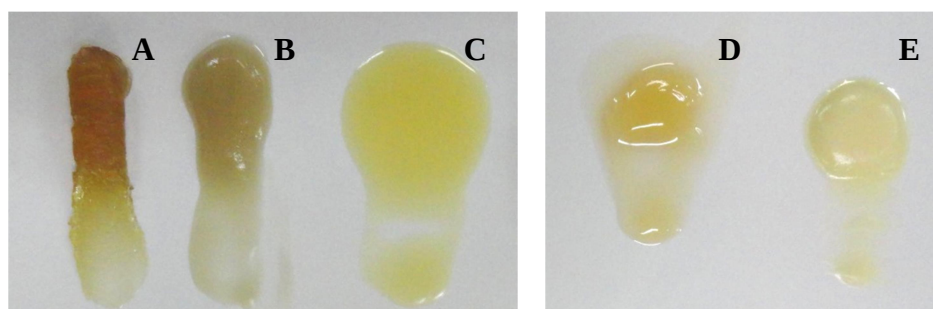


Figura 6.9. Aglutinantes comercializados por *Lefranc et Bourgeois*: **A** Flamenco, **B** Veneciano moderno, **C** Veneciano antiguo, **D** Alquídico, **E** Xavier Langlais.

Como se observa en la fotografía de la Figura 6.9, los medios *Flamenco* y *Veneciano moderno* tienen una consistencia visual mayor que el resto. Por esta razón, el fabricante lo describe como un medio "denso", aunque en realidad a lo que se está refiriendo es a un

material viscoso. Por el contrario, el *Medio Veneciano antiguo* tiene una consistencia líquida, como ya indica el propio fabricante (Tabla 5.1).

En las curvas de flujo medidas, que se presentan en la Figura 6.10 se aprecia que el *Medio Flamenco* destaca sobre los demás, con valores de viscosidad inicial, η_0 , un orden de magnitud mayor que el *Veneciano moderno* y el *Alquídic*, como se indica en la Tabla 6.3.

Es interesante destacar que la caída pseudoplástica de casi todos los aglutinantes es similar (líneas paralelas en la Figura 6.10.A), con un índice de pseudoplasticidad de 0.43, a excepción de los mediums venecianos, que son menos pseudoplásticos. Destaca el comportamiento del *Medium Veneciano antiguo*, ya que dadas sus características más líquidas, en su curva de flujo no se detectaba la meseta newtoniana a bajas velocidades. Por ello, ha sido ajustado a la ley de la potencia de Ostwald (5.3)

$$\eta = 4.31 \dot{\gamma}^{-0.31} \quad (6.3)$$

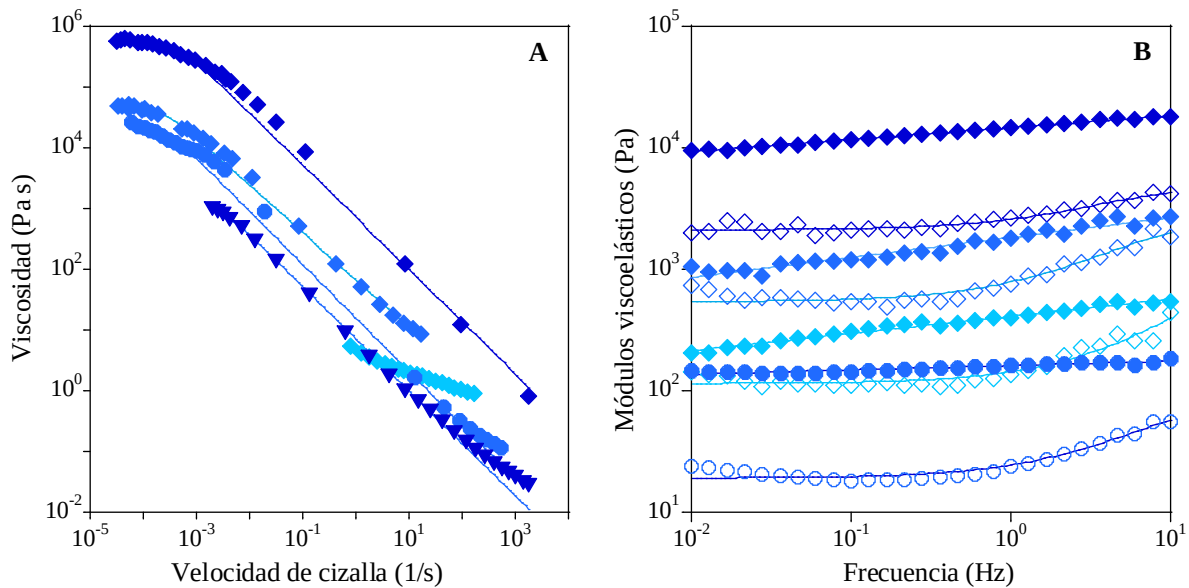


Figura 6.10. Comportamiento reológico de los aglutinantes comercializados por *Lefranc et Bourgeois*. **A.** Curvas de flujo. **B** Espectros dinámicos, G' (módulo elástico): símbolos llenos, G'' (módulo viscoso): símbolos vacíos. \blacklozenge Flamenco, \blacksquare Veneciano moderno, \blacklozenge Veneciano antiguo, \bullet Alquídic, \blacktriangledown Xavier Langlais.

Los ensayos oscilatorios se han realizado a diferentes esfuerzos según el aglutinante analizado, a partir de los barridos de esfuerzos realizados con anterioridad para determinar la zona lineal (en general 1 Pa en cada uno de ellos exceptuando el *Medium veneciano antiguo* que, por su consistencia líquida, se ha realizado a 0.5 Pa). Se debe indicar que no pudieron efectuarse las medidas correspondientes al *Medio Xavier Langlais* por problemas experimentales. Los resultados se muestran en la Figura 6.10.B y los ajustes a las leyes potenciales potenciales (5.12) y (5.13) se presentan en la Tabla 6.3.

Tabla 6.3. Parámetros de los ajustes al modelo de Carreau (5.5) para las curvas de flujo, leyes potenciales (5.12) y (5.13) para los espectros dinámicos y modelo de Weltmann para la variación de la viscosidad con el tiempo de agitación (5.6). Aglutinantes de *Lefranc et Bourgeois*.

| | Curvas de flujo | | | Módulos viscoelásticos | | | | Mod. Weltmann | |
|-----------------|-----------------|-------------------------------------|------|------------------------|------|-----------------------|------|---------------|---------|
| | η_0 (Pa s) | $\dot{\gamma}_c$ (s ⁻¹) | s | G' ₁ (Pa) | m | G'' ₁ (Pa) | p | A (Pa s) | B(Pa s) |
| Flamenco | 564000 | 0.00044 | 0.44 | 14681 | 0.09 | 2830 | 0.11 | 162.5 | 18.43 |
| Veneciano mod. | 49000 | 0.00021 | 0.39 | 1828 | 0.16 | 920 | 0.16 | 19.6 | 2.30 |
| Veneciano ant. | | | | 410 | 0.14 | 172 | 0.78 | 1.5 | 0.08 |
| Alquídicó | 24000 | 0.0002 | 0.43 | 161 | 0.03 | 28 | 0.12 | 2.7 | 0.08 |
| Xavier Langlais | 1224 | 0.0026 | 0.43 | | | | | 2.1 | 0.22 |

En los análisis de las propiedades viscoelásticas con medidas oscilatorias, se puede ver la zona *plateau* del espectro mecánico en *Flamenco* y *Alquídicó*, propio de sustancias estructuradas, aunque con valores de los módulos muy diferentes (2 órdenes de magnitud). En todos los aglutinantes, los valores de G' están por encima de G'', pero debe destacarse que la relación entre los módulos viscosos y elásticos es diferente en los dos medios antes comentados y los dos Venecianos, como se ve claramente en los valores de los módulos a 1 Hz (G'₁ y G''₁) en la Tabla 6.3. Estos últimos presentan valores de G'' cercanos a G', por lo que tienen una componente viscosa relativamente más importante.

Además, excepto en el caso del *Medium Flamenco*, los valores de G'' no se ajustan bien a funciones potenciales, ya que no se presentan líneas rectas en la escala doblemente logarítmica, sino que aparece un valor mínimo (coeficientes de correlación r = 0.78-0.88) por lo que los ajustes que aparecen en la Figura 6.10 corresponden a ecuaciones empíricas del tipo (6.1).

Al analizar la posible tixotropía de estos aglutinantes, se observa en la Figura 6.11B que cuatro de los aglutinantes de la marca francesa tienen una caída de la viscosidad muy baja, partiendo de consistencias líquidas, pero no es así en el caso del *Medium Flamenco* que es el más viscoso de todos y a la vez es el que presenta mayor caída, con un mayor valor del parámetro B en el modelo de Weltmann (5.6) al que han sido ajustados todos. En el *Medium Veneciano antiguo* la viscosidad no varía con la aplicación de velocidad de cizalla (Tabla 6.3) y coincide con la apariencia líquida que el aglutinante tiene al salir del recipiente en el que está almacenado (Fig. 6.9).

Por otra parte, en los ensayos de la evolución de módulo elástico, G' (Fig. 6.11.A) se observan grandes pérdidas de elasticidad de aproximadamente 1 orden de magnitud en todos los aglutinantes excepto en el *Medium Veneciano moderno*. Los porcentajes de pérdidas y recuperación de elasticidad calculados con las expresiones (5.14) y (5.15) indican unas pérdidas de elasticidad tras la agitación mayores del 85%, excepto en el caso del *Veneciano antiguo* que es de un 23%. Es interesante destacar que los medios más viscosos, el *Flamenco*

y el *Veneciano moderno* recuperan entre el 73-80 % de su elasticidad tras el reposo de 15 minutos posterior a la agitación.

Por lo tanto, se puede decir que esta empresa ofrece una variedad de aglutinantes que barren diferentes escalas de viscosidad y viscoelasticidad. Los dos considerados como de consistencia “líquida” y envasados en botellas, mediums *Alquídico* y *Xavier Langlais*, tienen una pseudoplasticidad importante, sin embargo, a las velocidades de agitación altas su viscosidad es significativamente menor que para los otros medios y se mantiene bastante constante con el tiempo de agitación (valores bajos de los parámetros A y B en la tabla 6.3).

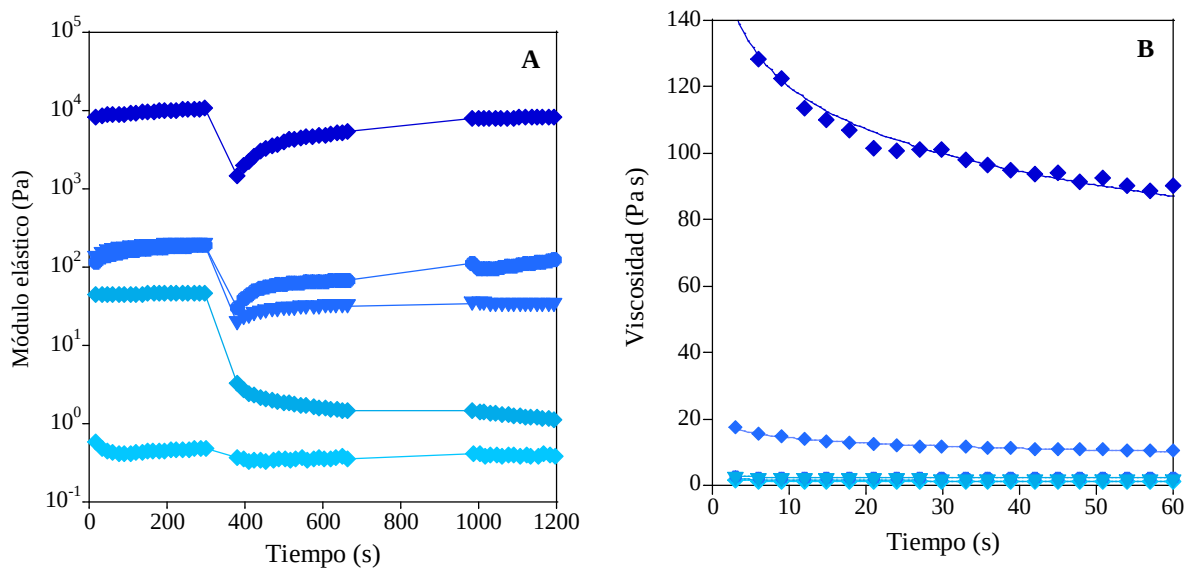


Figura 6.11. Análisis de la tixotropía de los aglutinantes comercializados por *Lefranc et Bourgeois*. **A.** Evolución del módulo elástico tras agitación. **B.** Variación de la viscosidad con el tiempo cuando se agita a velocidad constante de 10 s^{-1} (entre 300 y 360 s). ◆ Flamenco, ◆ Veneciano moderno, ◆ Veneciano antiguo, ● Alquídico, ▼ Xavier Langlais.

6.2.3 Natural Pigments

La empresa americana *Natural Pigments* posee un modelo de producción a menor escala que las analizadas en páginas anteriores, si bien es cierto también que presenta un modelo de negocio diferenciado: por un lado recreando las recetas con los mismos materiales que los originales y, por otro, produciendo aglutinantes con productos modernos basándose en la experiencia práctica de los artistas. Debido a ese carácter más artesanal de fabricación de sus productos, ha resultado complicada la realización del análisis reológico de sus medios. En todas las muestras ha sido difícil la reproducibilidad de los comportamientos durante el procedimiento de ensayo y se obtuvieron resultados con más “ruido”, quizá porque estas sustancias son menos homogéneas.

La marca americana nos presenta cinco aglutinantes de tres tipos diferenciados (Fig. 6.12): dos más estructurados y viscosos, con calcita presente en su composición (*Impasto* y *Velázquez*), otros dos en forma de geles y un último con cera (*Wilson*) (Tablas 5.1 y 5.2.)

En la Figura 6.13.A podemos observar que todos los mediums analizados son fuertemente pseudoplásticos ya que la viscosidad disminuye entre 4 y 6 órdenes de magnitud al aumentar la velocidad de cizalla. Destaca el *Oleoresgel* como el menos viscoso a bajas velocidades de cizalla. En todos ellos se aprecia la meseta newtoniana inicial, cuyo valor puede verse en la Tabla 6.4, donde se recogen los parámetros de los correspondientes ajustes al modelo de Carreau simplificado (5.5). En esta tabla se aprecia que los más viscosos son el *Impasto* y el *Oleogel*. Las pequeñas diferencias en el índice de pseudoplasticidad hacen que las curvas de flujo se aproximen en los valores más altos de la velocidad y que las diferencias en viscosidades se suavicen para velocidades correspondientes a la agitación con el pincel.

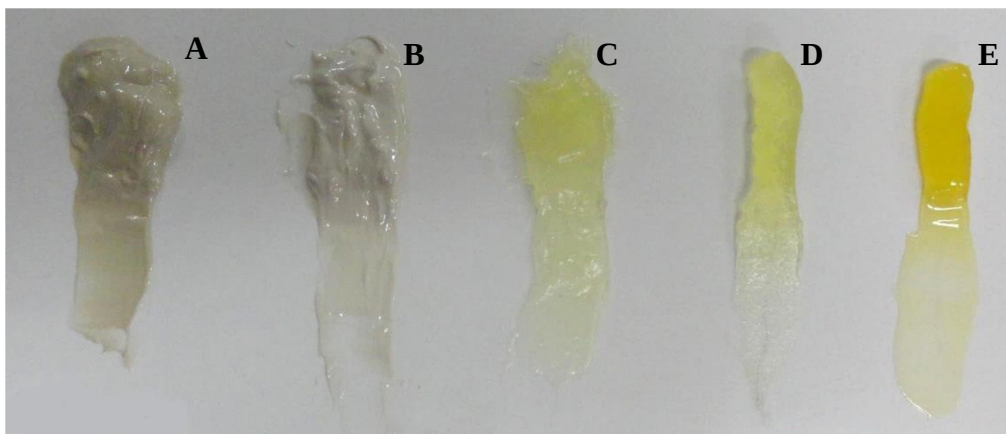


Figura 6.12. Aglutinantes comercializados por *Natural Pigments*: **A** *Impasto*, **B** *Velázquez*, **C** *Wilson*, **D** *Oleogel*, **E** *Oleoresgel*.

En todos los casos, en los ensayos oscilatorios (Fig. 6.13.B), los aglutinantes presentan un componente elástico, G' , mayor que el viscoso, G'' . Los esfuerzos que se han empleado, dentro de la zona lineal, determinada previamente a partir de los barridos de esfuerzos son: *Impasto* 20 Pa, *Oleoresgel* 10 Pa, *Wilson* y *Velázquez* 5 Pa y *Oleogel* 4 Pa. Los ajustes a ecuaciones potenciales (5.12) y (5.13) de ambos módulos se presentan en la Tabla 6.4, a efectos comparativos. Aunque en tres de ellos los ajustes no son muy buenos para los módulos G'' , y la línea que aparece en la Figura 6.13.B corresponde a ecuaciones del tipo (6.1), ya que la dependencia con la frecuencia es diferente que en el resto de los módulos.

En todos los casos, el módulo de almacenamiento, o módulo viscoso es bastante estable con la frecuencia, exceptuando *Oleoresgel* en el que la pendiente es significativa (valores más altos de los exponentes m y p). Destacan los mediums *Impasto* y *Oleogel* con los módulos viscoelásticos menos dependientes de la frecuencia y en concreto el *Impasto* con los valores más altos. Ambos son los que presentan η_0 más altas y velocidades críticas de inicio de flujo más pequeñas, por lo que parecen ser los más estructurados, y por tanto, más firmes y consistentes.

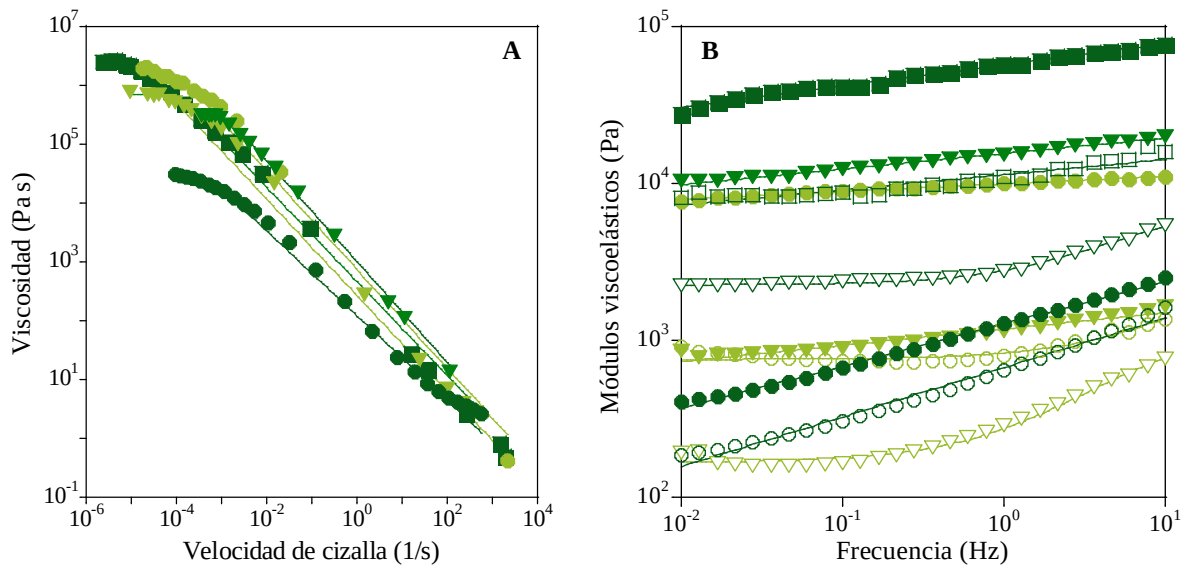


Figura 6.13. Comportamiento reológico de los aglutinantes comercializados por *Natural Pigments*. **A.** Curvas de flujo. **B** Espectros dinámicos, G' (módulo elástico): símbolos llenos, G'' (módulo viscoso): símbolos vacíos. ■ Impasto, ▼ Wilson, ▼ Velázquez, ● Oleoresgel, ● Oleogel.

Tabla 6.4 Parámetros de los ajustes al modelo de Carreau (5.5) para las curvas de flujo, leyes potenciales (5.12) y (5.13) para los espectros dinámicos y modelo de Weltmann para la variación de la viscosidad con el tiempo de agitación (5.6). Aglutinantes de *Natural Pigments*.

| | Curvas de flujo | | | Módulos viscoelásticos | | | | Mod. Weltmann | |
|------------|-----------------|-------------------------------------|------|------------------------|-------|--------------|-------|---------------|----------|
| | η_0 (Pa s) | $\dot{\gamma}_c$ (s ⁻¹) | s | G'_1 (Pa) | m | G''_1 (Pa) | p | A (Pa s) | B (Pa s) |
| Impasto | 2600000 | 0.000014 | 0.41 | 57100 | 0.134 | 11347 | 0.097 | 59.9 | 1.52 |
| Wilson | 714000 | 0.00010 | 0.40 | 1181 | 0.104 | 329 | 0.219 | 63.6 | 4.43 |
| Velázquez | 330000 | 0.0012 | 0.43 | 15511 | 0.098 | 3174 | 0.112 | 36.3 | 2.68 |
| Oleogel | 1900000 | 0.00009 | 0.40 | 9929 | 0.049 | 905 | 0.055 | 59.1 | 8.28 |
| Oleoresgel | 29700 | 0.0005 | 0.36 | 1275 | 0.269 | 671 | 0.315 | 39.9 | 2.98 |

En el estudio de la tixotropía (Fig. 6.14) se observa que el medium que más varía su viscosidad con el tiempo de agitación es el *Oleogel* (con un valor más elevado del parámetro B en el modelo de Weltmann). El resto presentan caídas suaves, y resulta interesante observar dos grupos en cuanto a viscosidades, donde el *Oleogel* tiene un comportamiento intermedio.

Respecto a la evolución del módulo G' , en la Figura 6.14.A se aprecian caídas importantes en el proceso de agitación, con pérdidas de elasticidad (5.14) de entre un 50% para *Wilson* y *Oleoresgel* y un 80% aprox. para el resto. Por otra parte, el medio que más elasticidad recupera tras el reposo es el *Oleoresgel* (más del 80%), mientras que el *Oleogel*, sólo restablece el 29 % de la elasticidad previa a la agitación.

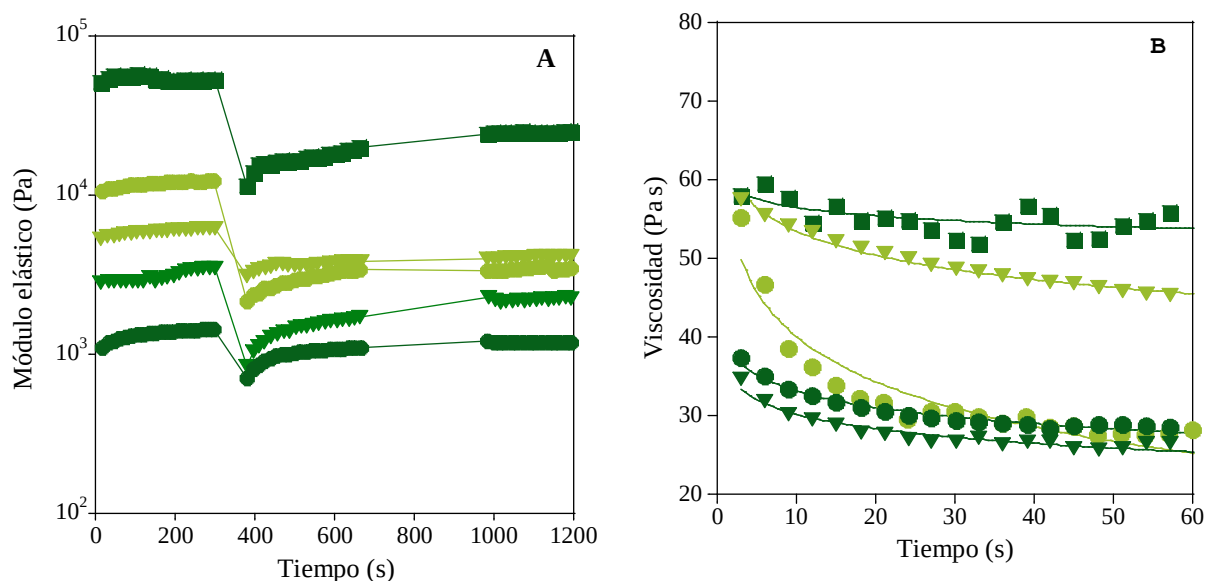


Figura 6.14. Análisis de la tixotropía de los aglutinantes comercializados por *Natural Pigments*. **A.** Evolución del módulo elástico tras agitación. **B.** Variación de la viscosidad con el tiempo cuando se agita a velocidad constante de 10 s^{-1} (entre 300 y 360 s). ■ Impasto, ▼ Wilson, ▼ Velázquez, ● Oleoresgel, ● Oleogel.

6.2.4 Old Masters Maroger y Talens

Los aglutinantes que se proponen en este apartado presentan una naturaleza muy diferente. Por un lado, se muestra un medio de empaste de la marca española *Talens* y de naturaleza sintética. Por otro lado están los aglutinantes de *Old Masters Maroger*, pequeña empresa americana que solamente fabrica dos mediums con materiales tradicionales, manteniendo de forma exacta la manera de ejecución.

En los tres casos, los fabricantes los catalogan como muy viscosos (Tabla 5.1), como se puede observar en la Figura 6.15.

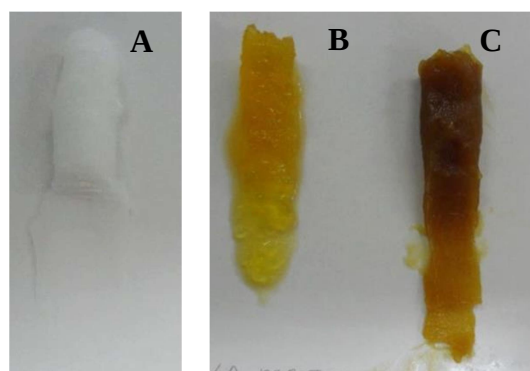


Figura 6.15. Aglutinantes comercializados por *Old Master Maroger* y *Talens*: **A** Painting paste (*Talens*), **B** Italian wax (OMM), **C** Flemish Maroger (OMM).

Como se puede observar en la Figura 6.16.A y en la Tabla 6.5 se obtienen viscosidades muy altas a pequeñas velocidades, lo cual concuerda con el aspecto casi sólido que tienen los

aglutinantes al salir del tubo y que se muestra en la fotografía anterior. Por otra parte, los tres son altamente pseudoplásticos con caídas de viscosidad paralelas, llegando a valores de 0.1-1 Pa s en altas velocidades de agitación (desde 10^5 - 10^7 Pa s en reposo).

El medium *Italian Wax* presenta viscosidades menores que los otros dos aglutinantes, que a su vez resultan ser muy similares entre sí, aunque el medio *Flemish Maroger* alcance viscosidades ligeramente mayores a menores velocidades. El resultado correspondiente a este último medio concuerda, tanto con su percepción visual, como con la caracterización viscoelástica (Fig. 6.16.B) donde se observan valores de los módulos menos dependientes de la frecuencia y con mayor diferencia relativa entre el módulo elástico y viscoso (ángulos de desfase menores, por tanto). Sin embargo, la diferencia en viscosidad no se aprecia en los espectros mecánicos entre *Painting Paste* e *Italian Wax*, con comportamientos casi idénticos.

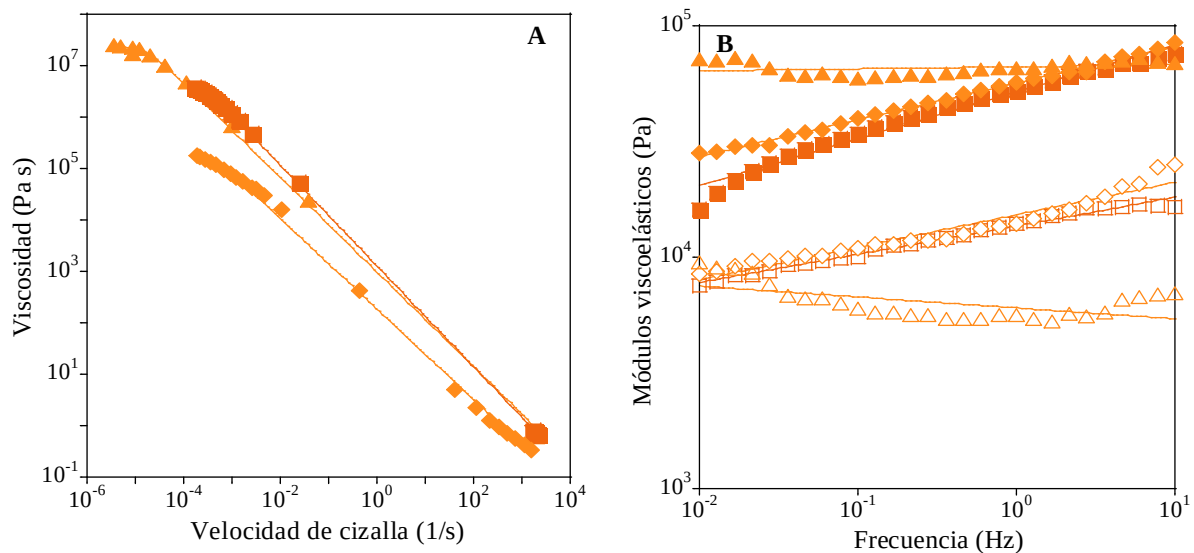


Figura 6.16. Comportamiento reológico de los aglutinantes comercializados por *Old Master Maroger* y *Talens*. **A.** Curvas de flujo. **B** Espectros dinámicos, G' (módulo elástico): símbolos llenos, G'' (módulo viscoso): símbolos vacíos. ■ *Painting paste* (*Talens*), ◆ *Italian wax* (*OMM*), ▲ *Flemish Maroger* (*OMM*).

Tabla 6.5. Parámetros de los ajustes al modelo de Carreau (5.5) para las curvas de flujo, leyes potenciales (5.12) y (5.13) para los espectros dinámicos y modelo de Weltmann para la variación de la viscosidad con el tiempo de agitación (5.6). Aglutinantes de *Old Masters Maroger* y *Talens*.

| | Curvas de flujo | | | Módulos viscoelásticos | | | | Mod. Weltman | |
|-----------------|-----------------|-------------------------------------|------|------------------------|-------|--------------|--------|--------------|----------|
| | η_0 (Pa s) | $\dot{\gamma}_c$ (s ⁻¹) | s | G'_1 (Pa) | m | G''_1 (Pa) | p | A (Pa s) | B (Pa s) |
| Painting paste | 4541000 | 0.00024 | 0.49 | 51849 | 0.20 | 13587 | 0.120 | 72.2 | 11.10 |
| Flemish Maroger | 25000000 | 0.00001 | 0.46 | 66551 | 0.01 | 6482 | -0.012 | 16.0 | 3.06 |
| Italian wax | 186000 | 0.00038 | 0.44 | 56682 | 0.159 | 15264 | 0.140 | 118.5 | 20.05 |

Por otra parte, se observa la existencia de pocos puntos en la caída pseudoplástica de los tres aglutinantes, lo cual indica una disminución brusca de la viscosidad para un valor

determinado del esfuerzo; especialmente importante en el caso del *Painting Paste* y el *Flemish Maroger* (que será analizada en el apartado 6.3).

En el estudio la variación de la viscosidad con el tiempo a una agitación de 10 s^{-1} (Fig. 6.17.B) se observa, contrariamente a lo esperado en las curvas de flujo realizadas variando el esfuerzo, que las máximas viscosidades se obtienen para el medio *Italian Wax*. Este fenómeno puede estar relacionado con ese esfuerzo umbral del que se hablaba que hace que la viscosidad medida sea muy dependiente de la historia de cizalla previa.

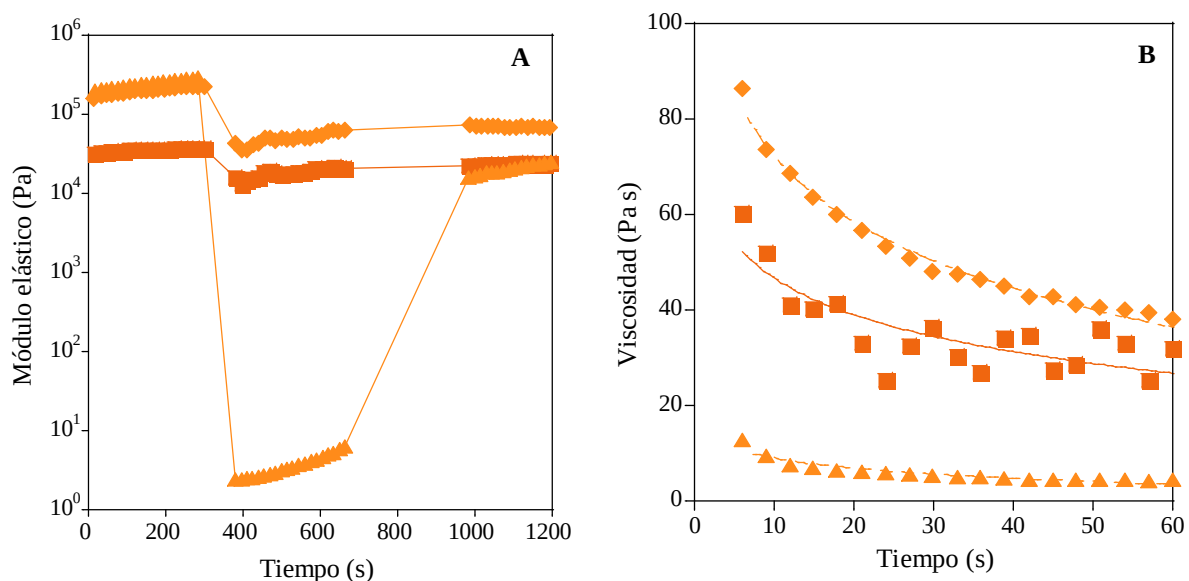


Figura 6.17. Análisis de la tixotropía de los aglutinantes comercializados por *Old Masters Maroger* y *Talens*. **A.** Evolución del módulo elástico tras agitación. **B.** Variación de la viscosidad con el tiempo cuando se agita a velocidad constante de 10 s^{-1} (entre 300 y 360 s). ■ *Painting paste* (Talens), ◆ *Italian wax* (OMM), ▲ *Flemish Maroger* (OMM).

Por otra parte, el medio *Flemish Maroger* experimenta una caída muy abrupta en el módulo elástico tras la agitación (Fig. 6.17.A), mientras que la evolución de su viscosidad es muy suave en la Figura 6.17.B y además desde los valores más pequeños (Tabla 6.5). Esto puede ser debido a las propias condiciones del experimento dado que el reómetro debe funcionar como CR (modo controlado de la velocidad) a través del software, y quizá el esfuerzo inicial aplicado de prueba provoque la gran caída de viscosidad en los instantes iniciales, y los valores no resulten reales.

En cuanto a la recuperación elástica, es mayor en el *Painting Paste* que en los otros casos (aunque presente valores de viscosidad poco estables). La aparente gran recuperación del medio *Flemish Maroger* en la Figura 6.17.A es un efecto de la escala logarítmica, ya que solo se recupera un 10 % del valor inicial del módulo de elasticidad.

6.2.5 Roberson y Schmincke

A continuación se analizan tres aglutinantes de origen sintético que son comercializados por dos empresas diferentes. La primera es *Roberson & Co.*, marca inglesa que vende un medio de empaste y otro medio que es considerado como la interpretación moderna de la receta de Jacques Maroger. La segunda es una empresa alemana que en este caso también recrea una receta de medium inglés muy común durante los siglos XIX y XX y al que ya se ha hecho referencia en el apartado 1.2.1 (Fig. 6.18).

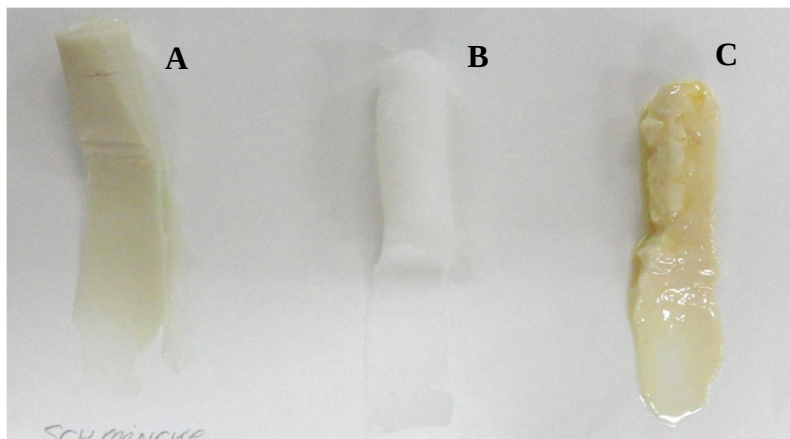


Figura 6.18. Aglutinantes comercializados por *Roberson y Schmincke*. **A** Neomegilp (Schmincke) **B** Impasto Roberson (Roberson), **C** Maroger (Roberson).

Los tres aglutinantes son presentados por sus fabricantes como mediums muy viscosos, peculiaridad que resulta evidente a simple vista, como se aprecia en la fotografía de la Figura 6.18. Sus correspondientes curvas de flujo, que se muestran en la Figura 6.19A y sus los correspondientes ajustes al *modelo de Carreau* (Tabla 6.6) reflejan igualmente esta característica, unida a un comportamiento pseudoplástico. El *Medium Impasto* es el más viscoso de todos y además el que mayor esfuerzo umbral presenta seguido de la receta de *Maroger y Neomegilp*, si bien estos resultados no coinciden exactamente con se observa en las imágenes de la Figura 6.18 en la que *Neomegilp* e *Impasto* presentan una textura similar, mientras que el *Maroger* es más fluido (si bien este aspecto podría deberse al tiempo de almacenaje del producto).

A pesar de las diferencias en sus viscosidades iniciales, los valores para altas velocidades son más similares. Esto se debe a las diferencias existentes en la pendiente de la caída pseudoplástica (índice s) y en el valor de la velocidad en la cual la viscosidad empieza a caer, velocidad de cizalla crítica (Tabla 6.6). Los ensayos oscilatorios han sido realizados a los siguientes esfuerzos: *Impasto Roberson y Maroger* a 15 Pa y *Neomegilp* 10 Pa y en ellos se puede observar el dominio del módulo elástico, G' , sobre el viscoso, G'' , en todos los mediums (Fig. 6.19 B). Del mismo modo, en todos ellos el módulo elástico aumenta significativamente con la frecuencia lo que puede indicar que estamos ante materiales no excesivamente estructurados (Tabla 6.6). Es interesante destacar que el espectro obtenido para

el medium *Neomegilp* sigue la misma tendencia que los medidos por Viguerie et al. [2009] para el melgip preparado según la receta de Templeton.

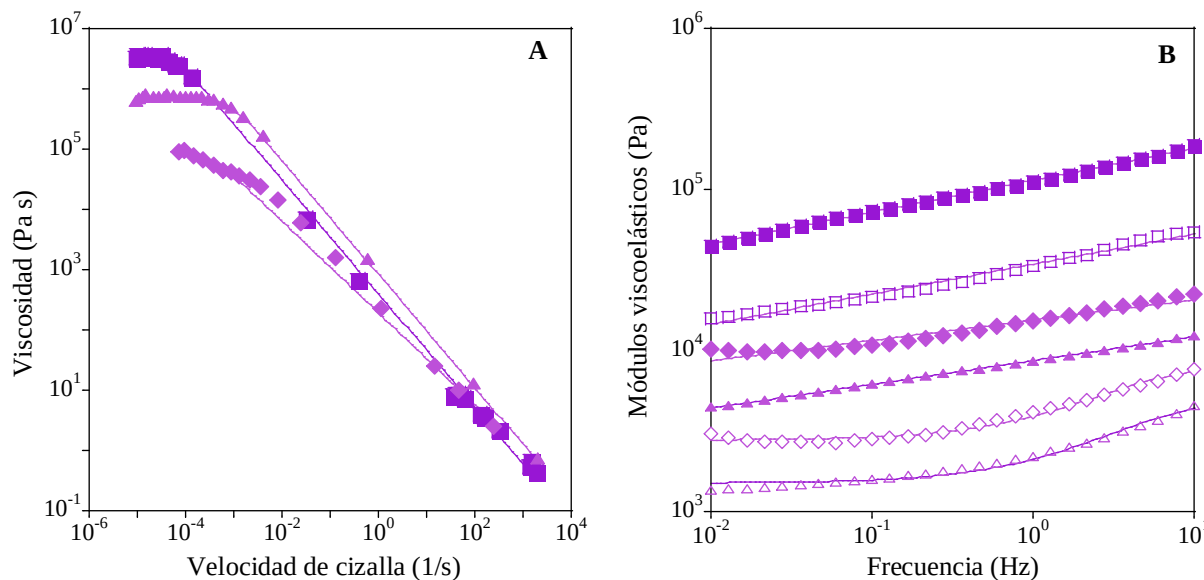


Figura 6.19. Comportamiento reológico de los aglutinantes comercializados por *Roberson and Co.* y *Schmincke*. **A.** Curvas de flujo. **B.** Espectros dinámicos, G' (módulo elástico): símbolos llenos, G'' (módulo viscoso): símbolos vacíos. ■ Impasto Roberson, ▲ Maroger, ◆ Neomegilp.

Tabla 6.6. Parámetros de los ajustes al modelo de Carreau (5.5) para las curvas de flujo, leyes potenciales (5.12) y (5.13) para los espectros dinámicos y modelo de Weltmann para la variación de la viscosidad con el tiempo de agitación (5.6). Aglutinantes de *Roberson and Co.* y *Schmincke*.

| | Curvas de flujo | | | Módulos viscoelásticos | | | | Mod. Weltmann | |
|-----------|-----------------|-------------------------------------|------|------------------------|-------|--------------|-------|---------------|----------|
| | η_0 (Pa s) | $\dot{\gamma}_c$ (s ⁻¹) | s | G'_1 (Pa) | m | G''_1 (Pa) | p | A (Pa s) | B (Pa s) |
| Impasto | 3600000 | 0.00006 | 0.48 | 114420 | 0.199 | 3436 | 0.185 | 74 | 14.28 |
| Maroger | 740000 | 0.00074 | 0.47 | 8655 | 0.147 | 2447 | 0.163 | 50 | 5.17 |
| Neomegilp | 103620 | 0.00021 | 0.38 | 15450 | 0.138 | 4405 | 0.147 | 95 | 11.24 |

Aunque se ha incluido el ajuste potencial para G'' en la Tabla 6.6, el ajuste que presentan los aglutinantes *Impasto* y *Maroger* en la Figura 6.19B es el correspondiente a una ecuación del tipo (6.1) con $p=1$, si bien la potencial también mostraba un ajuste aceptable.

En los análisis de tixotropía (Fig. 6.20.B) se observa que en todos los casos la viscosidad disminuye durante la agitación, especialmente en el *Impasto*. Para este grupo de medios, al igual que en los aglutinantes del apartado anterior, se tienen viscosidades mayores para las velocidades de agitación del ensayo de Weltmann. En el caso del *Impasto*, la importante caída de la viscosidad se produce de forma progresiva.

Respecto al ensayo de pérdida y recuperación (Fig. 6.20.A) se aprecia que en todos los casos se observa una pérdida de la viscosidad, sin embargo, hay diferencias importantes respecto a su recuperación. Esto se debe a la diferente pseudoplasticidad de las muestras. En el caso del *Impasto* se produce una caída del módulo elástico del 50% y una posterior recuperación del 20%. El *Medium Maroger* experimenta una pérdida del 90% y su recuperación es prácticamente del 0%. de recuperación.

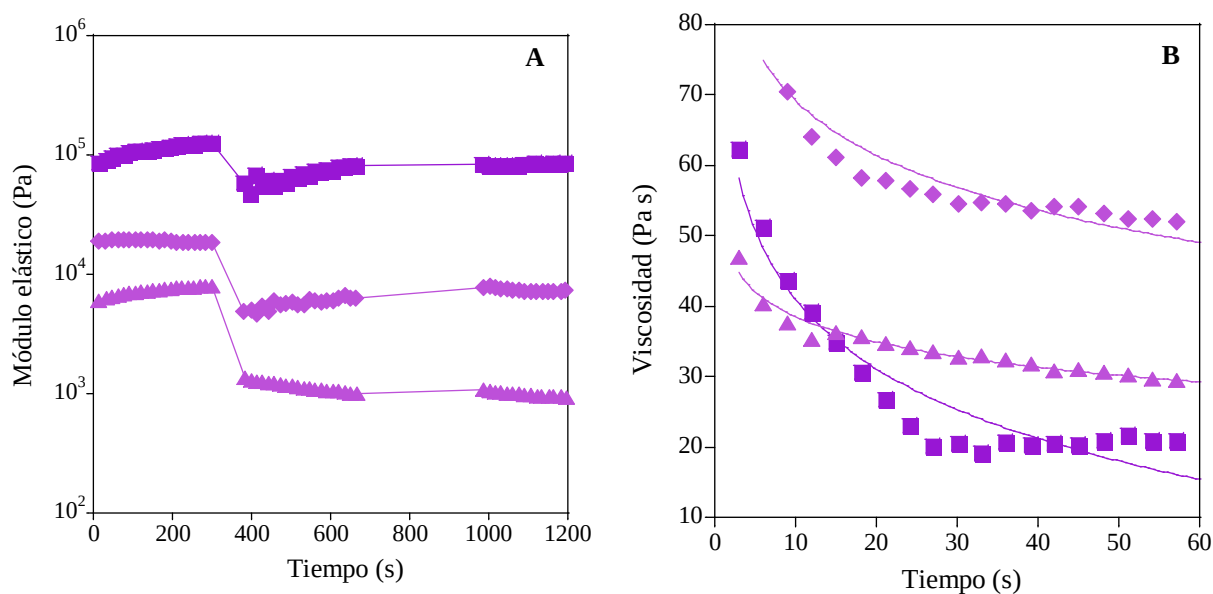


Figura 6.20. Análisis de la tixotropía de los aglutinantes comercializados por *Roberson and Co.* y *Schmincke*. **A.** Evolución del módulo elástico tras agitación. **B.** Variación de la viscosidad con el tiempo cuando se agita a velocidad constante de 10 s^{-1} (entre 300 y 360 s). ■ Impasto Roberson, ▲ Maroger, ◆ Neomegilp.

6.2.6 Sennelier

Este fabricante de origen francés tiene a la venta tres aglutinantes que son interpretaciones modernas de recetas antiguas, y además añade un medio en gel a su catálogo (Fig. 6.21).

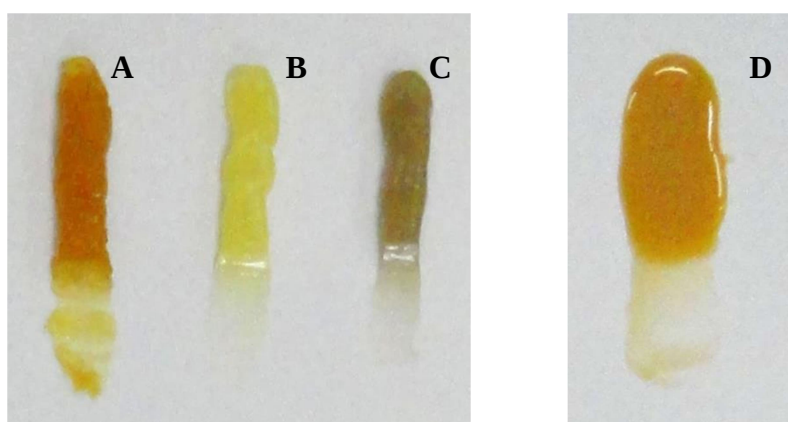


Figura 6.21. Aglutinantes comercializados por *Sennelier*: **A** Van Eyck, **B** Veronese, **C** Gel n'dry, **D** Egg tempera.

Como podemos observar en las imágenes de la Figura 6.21, el medio *Veronese* que, contiene cera entre sus componentes, es el que aparentemente presenta mayor viscosidad. Esta apreciación se ha confirmado mediante la obtención de las curvas de flujo. En la Figura 6.22.A se observa que, efectivamente el medio *Veronese* es el más viscoso y presenta una viscosidad inicial de unos 500000 Pa s. A algo más de un orden de magnitud por debajo se encuentra el *Van Eyck* (contiene resina) y en otro orden de magnitud inferior, el medio *Gel n'dry* (Tabla 6.7): Todos ellos tienen un comportamiento fuertemente pseudoplástico.

En cuanto a los espectros dinámicos, se observa en la Figura 6.22.B que son similares para los tres aglutinantes, con valores crecientes de ambos módulos en el mismo orden que el detectado en las curvas de flujo (Tabla 6.7).

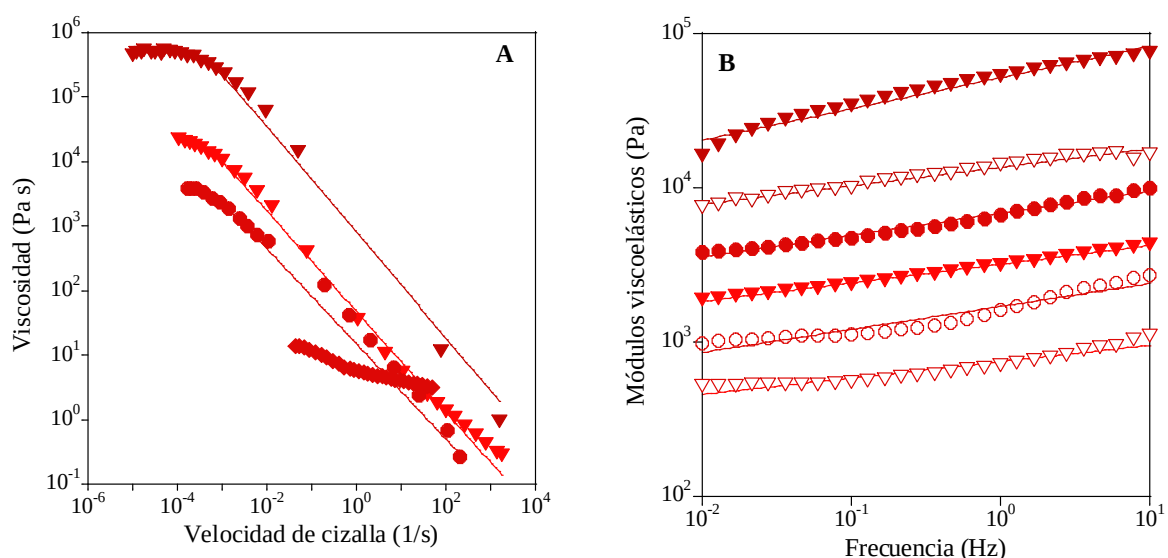


Figura 6.22. Comportamiento reológico de los aglutinantes comercializados por *Sennelier*. **A.** Curvas de flujo. **B** Espectros dinámicos, G' (módulo elástico): símbolos llenos, G'' (módulo viscoso): símbolos vacíos ▼ *Veronese*, ▼ *Van Eyck*, ● *Gel n'dry*, ◆ *Egg tempera*.

Tabla 6.7. Parámetros de los ajustes al modelo de Carreau (5.5) para las curvas de flujo, leyes potenciales (5.12) y (5.13) para los espectros dinámicos y modelo de Weltmann para la variación de la viscosidad con el tiempo de agitación (5.6). Aglutinantes de *Sennelier*.

| | Curvas de flujo | | | Módulos viscoelásticos | | | | Mod. Weltmann | |
|-------------|-----------------|-------------------------------------|------|------------------------|------|--------------|-------|---------------|----------|
| | η_0 (Pa s) | $\dot{\gamma}_c$ (s ⁻¹) | s | G'_1 (Pa) | m | G''_1 (Pa) | p | A (Pa s) | B (Pa s) |
| Veronese | 490000 | 0.00043 | 0.43 | 51849 | 0.20 | 13587 | 0.120 | 152.2 | 18.69 |
| Van Eyck | 21100 | 0.00040 | 0.39 | 3196 | 0.12 | 747 | 0.106 | 37.9 | 4.76 |
| Gel n'dry | 4050 | 0.00051 | 0.37 | 6843 | 0.14 | 1702 | 0.149 | 111.4 | 19.60 |
| Egg tempera | | | | | | | | 1.8 | 0.01 |

El medio *Egg Tempera* tiene un comportamiento diferente. Es mucho más fluido (por lo que no ha sido posible realizar las medidas de los módulos viscoelásticos en la zona lineal) y su

curva de flujo no se ajusta al *modelo de Carreau*, por lo que ha sido ajustada al modelo de Ostwald (5.3)

$$\eta = 6.48 \dot{\gamma}^{-0.22} \quad (6.4)$$

con valores de η_1 (viscosidad para 1 s^{-1}) de 6.48 Pa s , y un alto índice de pseudoplasticidad ($n = 0.78$) que indica un comportamiento más cercano al newtoniano que en el resto de aglutinantes. Esta consistencia más líquida hace que sea envasado en una botella de vidrio (Fig. 5.20).

En el estudio del comportamiento tixotrópico (Fig. 6.23), de nuevo se confirma que el *Egg tempera medium* es el menos pseudoplástico, pues su viscosidad permanece inalterable durante el proceso de agitación, a una velocidad similar a la que correspondería a su aplicación con un pincel, y durante la recuperación. Por el contrario, los otros tres aglutinantes presentan pérdidas altas de elasticidad (en torno al 70-80%) aunque no la recuperan totalmente, siendo los mediums *Veronese* y *Van Eyck* los que más recuperan (60% aproximadamente).

El *Veronese*, es el aglutinante que presenta mayor viscosidad durante el tiempo de agitación seguido del *Gel n'dry*. Ambos mediums presentan en este estudio de la tixotropía un comportamiento similar, pues los dos pierden un 80% de su elasticidad aunque la recuperación es diferente. En el caso del medium *Gel n'dry*, cumple la definición de comportamiento tixotrópico como indica el propio fabricante (*Sennelier*), si bien es cierto que la recuperación de la elasticidad es menor (27%).

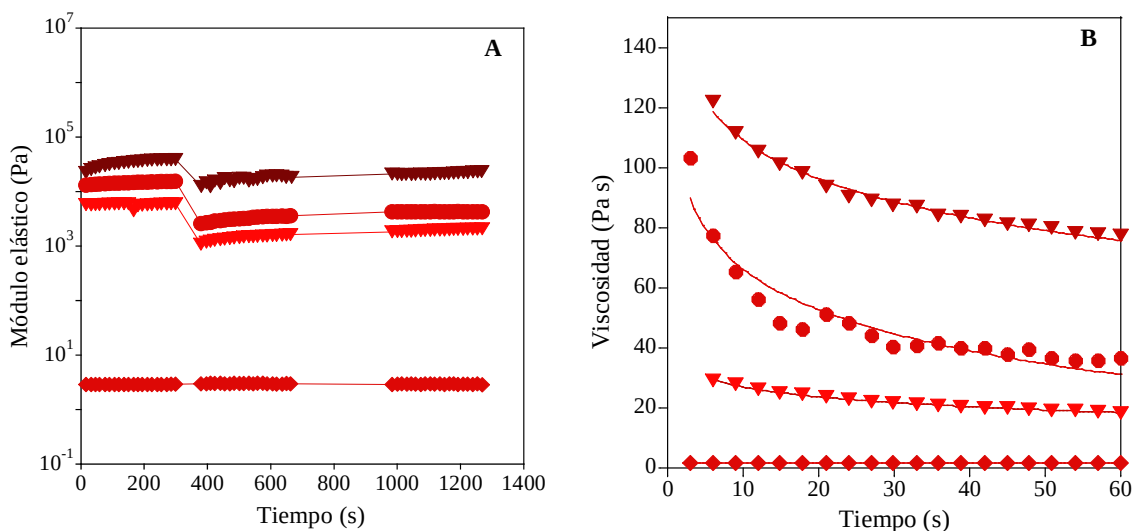


Figura 6.23. Análisis de la tixotropía de los aglutinantes comercializados por *Sennelier*. **A.** Evolución del módulo elástico tras agitación. **B.** Variación de la viscosidad con el tiempo cuando se agita a velocidad constante de 10 s^{-1} (entre 300 y 360 s). ▼ Veronese, ▼ Van Eyck, ● Gel n'dry, ◆ Egg tempera.

6.2.7 Winsor and Newton

La empresa inglesa pone a disposición de sus clientes tres tipos de productos. Dentro de la denominación de *Liquin* incluye tres variedades que de mayor a menor viscosidad son *Liquin Impasto*, *Liquin Original* y *Light Gel*, respectivamente. Esta diversidad permite que el artista pueda elegir según su intencionalidad plástica entre los tres productos. Todos ellos son de rápido secado e incorporan resina alquídica en su composición. *Light Gel*, a pesar de la consistencia que se aprecia en la imagen de la Figura 6.24, se oferta como “muy viscoso” (Tabla 5.1).

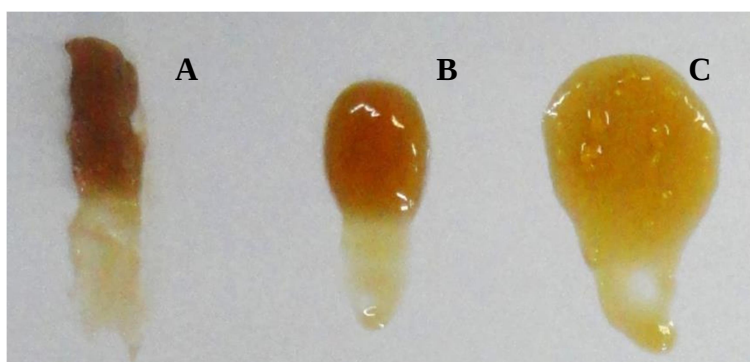


Figura 6.24. Aglutinantes comercializados por *Winsor and Newton*: **A** *Liquin Impasto*, **B** *Liquin Original*, **C** *Liquin Light Gel*.

Sin embargo, como se puede observar en la Figura 6.25.A y en la Tabla 6.8, el más viscoso es el *Liquin Impasto* (sobre los 3 millones de Pa s), que presenta una notable diferencia de 3 órdenes de magnitud del valor de su viscosidad con respecto al más líquido, el *Liquin Light Gel* (sobre los 2000 Pa s), mientras que el *Liquin Original* tiene una viscosidad intermedia. A pesar de esta diferencia, estos dos últimos en velocidades de cizalla de 10 s^{-1} (50 rpm) que son las de agitación del pincel, tienen una viscosidad en torno a los 70 Pa s. Los tres aglutinantes muestran un comportamiento altamente pseudoplástico, pues la viscosidad cae entre 4 y 6 órdenes de magnitud en el intervalo de velocidades de cizalla analizado.

Las medidas oscilatorias (Fig. 6.25.B) se han realizado con esfuerzos de 1 Pa en *Liquin Light Gel*, 6 Pa en *Liquin Original* y 10 Pa para *Liquin Impasto*, correspondiendo el menor esfuerzo al producto menos viscoso (*Liquin Light Gel*) y el mayor esfuerzo al de más viscosidad (*Liquin Impasto*).

La respuesta dinámica se corresponde con la zona *plateau* del espectro mecánico, con valores de G' por encima de G'' en todos los aglutinantes, con una baja dependencia del módulo de almacenamiento o elástico, G' , con la frecuencia. En el caso de *Liquin Original* y *Liquin Light Gel*, el módulo viscoso o de pérdida, G'' , al aumentar la frecuencia asciende hasta casi alcanzar G' , por lo que se trataría de geles débiles con una estructura interna similar. Aunque el *Liquin Light Gel* presenta valores menores de los módulos y mayor dependencia con la frecuencia (Tabla 6.8).

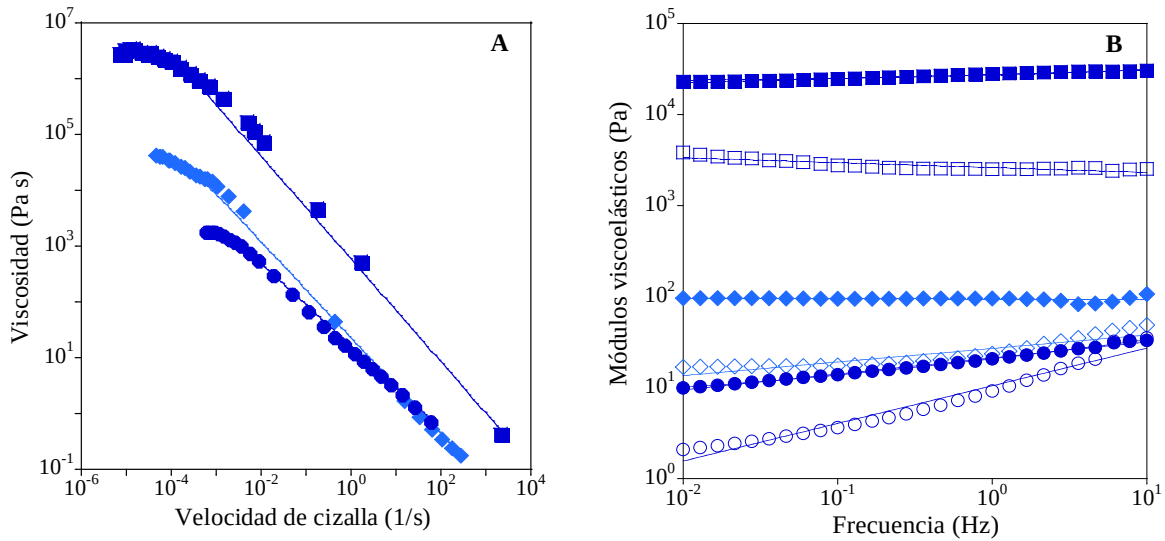


Figura 6.25. Comportamiento reológico de los aglutinantes comercializados por Winsor and Newton. **A** Curvas de flujo. **B.** Espectros dinámicos, G' (módulo elástico): símbolos llenos, G'' (módulo viscoso): símbolos vacíos ■ Liquin Impasto, ◆ Liquin Original, ● Liquin Light Gel.

La aparición de esta zona *plateau* en *Liquin Impasto* evidencia la existencia de un sistema con una estructura estable; además es el aglutinante más elástico, más firme y con un comportamiento reológico más tipo gel [Lapasin y Pricl, 1995]. De la observación de la Figura 6.25B, se deduce que la estructura de *Liquin Original* y *Liquin Light Gel* es similar mientras que el *Impasto*, a pesar de ser un medium más viscoso, como se observa en la Figura 6.24 y, por tanto más compacto, tiene una estructura diferente. Esta diferencia, posiblemente, sea debida a la presencia de algún aditivo que lo diferencia del resto pues todos ellos poseen una misma composición a base de aceite de linaza y resina alquídica.

Tabla 6.8. Parámetros de los ajustes al modelo de Carreau (5.5) para las curvas de flujo, leyes potenciales (5.12) y (5.13) para los espectros dinámicos y modelo de Weltmann para la variación de la viscosidad con el tiempo de agitación (5.6). Aglutinantes de Winsor and Newton.

| | Curvas de flujo | | | Módulos viscoelásticos | | | | Mod. Weltmann | |
|------------------|-----------------|-------------------------------------|------|------------------------|-------|--------------|--------|---------------|---------|
| | η_0 (Pa s) | $\dot{\gamma}_c$ (s ⁻¹) | s | G'_1 (Pa) | m | G''_1 (Pa) | p | A (Pa s) | B(Pa s) |
| Liquin Impasto | 3100000 | 0.00009 | 0.46 | 27700 | 0.046 | 2615 | -0.054 | 128.98 | 24.04 |
| Liquin Original | 40240 | 0.00017 | 0.43 | 93.7 | 0.006 | 26.9 | 0.149 | 19.65 | 2.30 |
| Liquin Light Gel | 1930 | 0.00156 | 0.37 | 21.2 | 0.175 | 10.5 | 0.413 | 2.21 | 0.14 |

En relación a los ensayos de tixotropía (Fig. 6.26), el *Liquin Impasto* presenta una pérdida de estructura (75%) y es el que menor recuperación presenta (30%). También este aglutinante utilizado para empastar es el que muestra una mayor caída de la viscosidad con el tiempo de agitación, ya que se reduce hasta un 50%. El *Liquin Original* es el que más estructura pierde (85%), mientras que el *Liquin Light Gel* es el que más recupera (71%). Este último

aglutinante, por tanto, cumpliría la función que le atribuye el fabricante (Capítulo 5.1 Materiales) al ser realmente tixotrópico, aunque de nuevo las marcas relacionan esta característica principalmente con el carácter de gel, siguiendo la antigua definición del término.

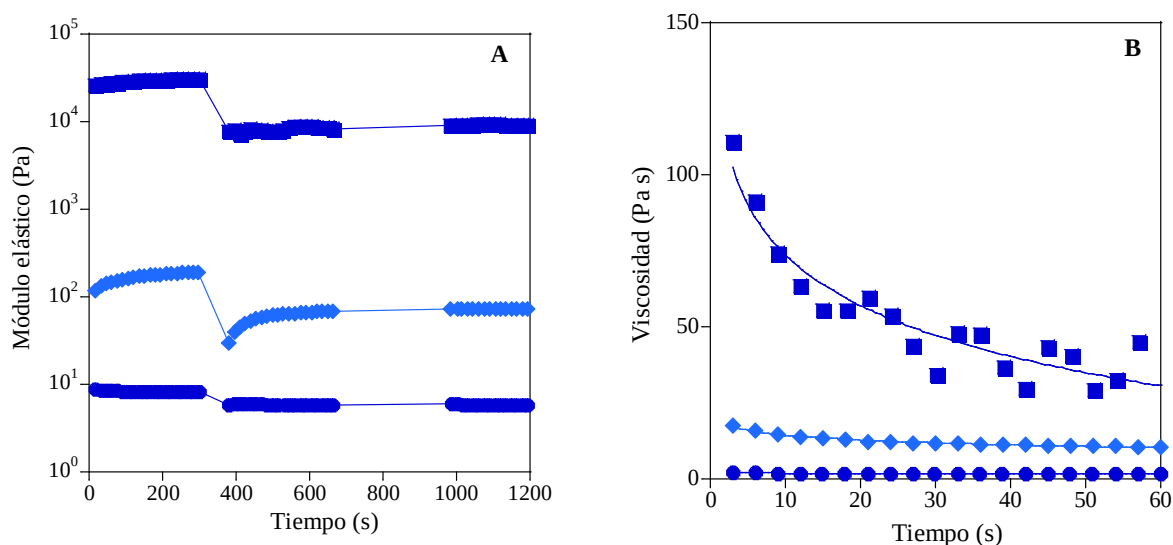


Figura 6.26. Análisis de la tixotropía de los aglutinantes comercializados por *Winsor and Newton*. **A.** Evolución del módulo elástico tras la carga y tras agitación. **B.** Variación de la viscosidad con el tiempo cuando se agita a velocidad constante de 10 s^{-1} (entre 300 y 360 s). ■ Liquin Impasto, ◆ Liquin Original, ● Liquin Light Gel.

En los ensayos de Weltmann (Fig. 6.26B) en los que se ha medido la viscosidad a la velocidad constante de 5 rpm (10 s^{-1}) todos los mediums muestran una caída de la viscosidad dependiente del tiempo de agitación que es más fuerte en el *Liquin Impasto* como se puede observar en la Tabla 6.8. Éste presenta más viscosidad inicial pero durante la agitación con el tiempo, su valor se aproxima a los valores de los otros aglutinantes.

6.3. Estudio comparativo de grupos de aglutinantes con características comunes

Una vez analizados los mediums atendiendo a su división en marcas comerciales, se procede a su estudio comparativo, basándonos en los siguientes criterios de agrupación:

- en relación a su consistencia (viscosidad) se han establecido tres categorías: impastos, geles y temperas (temples)
- en recetas atribuidas a ciertas escuelas y/o a artistas
- por la presencia de los mismos materiales en su composición

La razón de establecer este criterio comparativo se ha fundamentado en que éstas suelen ser las razones que pueden llevar a los artistas a la adquisición de unos u otros aglutinantes.

En cada apartado se volverán a presentar las imágenes de la consistencia visual que ofrecen estos aglutinantes al extruirlos de tubo o ser extraídos del recipiente en el que se suministran, con el fin de facilitar su comparación y la discusión de sus características.

En cuanto a las propiedades reológicas, se presentarán las curvas de flujo en función del esfuerzo de cizalla. Estas figuras permiten visualizar el esfuerzo umbral (como se indicó en la Figura 6.3), parámetro reológico que resulta muy interesante y diferenciador entre mediums. Por otra parte, para comparar su comportamiento viscoelástico se representan los ángulos de desfase en función de la frecuencia, lo cual permitirá obtener conclusiones sobre el predominio del comportamiento elástico o viscoso (Fig 5.6) y la estructuración interna del material, que estará a su vez relacionado con el esfuerzo umbral y la viscosidad inicial de las muestras.

Una vez mostradas estas gráficas generales, se ha considerado interesante establecer unos parámetros reológicos determinados para hacer un estudio comparativo de los aglutinantes desde un punto de vista eminentemente práctico. Para ello, se han elaborado diagramas de barras referidos a los valores del esfuerzo umbral calculado, el ángulo de desfase para 1 Hz, y los valores de viscosidad para condiciones de reposo (viscosidad inicial) y la viscosidad a la velocidad de agitación del pincel (viscosidad a 50 s^{-1}). Estas gráficas permiten hacer un “retrato” rápido de las características de los mediums y establecer de un golpe de vista similitudes y diferencias en su comportamiento.

Como conclusión, y con el fin de analizar la tixotropía, fin último de este trabajo, se muestran diagramas de barras con los porcentajes de pérdida de viscosidad (calculados mediante la ecuación 5.7) correspondiente a las medidas mostradas, como por ejemplo en la Figura 6.5.B, así como los porcentajes de pérdida y recuperación de elasticidad (5.14) y (5.15) correspondientes a los ensayos mostrados en la Figura 6.5.A. Estos diagramas de barras nos han permitido también ver de una forma muy gráfica y comparativa los patrones de comportamiento en cuanto a las características tixotrópicas de los aglutinantes.

Además, en algunos casos se muestran los ciclos de histéresis y los ensayos de “creep-recovery” realizados, los cuales son analizados de forma cualitativa. Aunque se han calculado numéricamente las áreas tixotrópicas relativas y se han ajustado los creeps al modelo de Burger, hay que señalar que los resultados numéricos no aportan claridad y no son significativos por problemas experimentales de reproducibilidad. Sin embargo, se ha considerado que es interesante mostrar algunos ejemplos para visualizar el comportamiento de estos sistemas.

A continuación se presenta una tabla resumen que facilita la visualización de la posición de los aglutinantes estudiados en las categorías asignadas en los apartados siguientes (Tabla 6.9). En ella se indican los colores que se han utilizado para representar las diferentes marcas (Apartado 6.2). Se observa que algunos de los aglutinantes aparecen en varias categorías ya que comparten características comunes según el criterio que se utilice para su clasificación.

AGLUTINANTES TIXOTRÓPICOS. REVISIÓN HISTÓRICA Y ESTUDIO REOLÓGICO DE AGLUTINANTES COMERCIALES

Tabla 6.9. Clasificación de los aglutinantes según las características comunes que se mostrarán en los apartados siguientes.

| Marca | Nombre | Según consistencia | | | Recetas escuelas/artistas | | | | | Composición | | |
|--------------------------------|------------------------|--------------------|-----|----------|---------------------------|------------|-----------|----------|------|-------------|-------|-------------|
| | | Im-pasto | Gel | Tem-pera | Italia-nos | Flamen-cos | Maes-tros | Ma-roger | S XX | Me-gilps | Ce-ra | Alqui-dicos |
| Kremer Pigmente | Temperone | | | | | | | | | | | |
| | Feldmann's egg tempera | | | | | | | | | | | |
| | Medium Claude Yvel | | | | | | | | | | | |
| Lefranc & Bourgeois | Veneciano antiguo | | | | | | | | | | | |
| | Veneciano moderno | | | | | | | | | | | |
| | Medium flamenco | | | | | | | | | | | |
| | Medium alquídico | | | | | | | | | | | |
| | Med. Xavie Langlais | | | | | | | | | | | |
| Natural Pigments | Medium Velázquez | | | | | | | | | | | |
| | Oleogel | | | | | | | | | | | |
| | Oleoresgel | | | | | | | | | | | |
| | Impasto medium | | | | | | | | | | | |
| Old Masters Maroger | Medium Wilson | | | | | | | | | | | |
| | Flemish Maroger | | | | | | | | | | | |
| Roberson & Co. | Italian Wax | | | | | | | | | | | |
| | Maroger moderno | | | | | | | | | | | |
| Schmincke | Impasto medium | | | | | | | | | | | |
| | Neo-megilp /Malbutter | | | | | | | | | | | |
| Sennelier | Medium Veronese | | | | | | | | | | | |
| | Medium Van Eyck | | | | | | | | | | | |
| | Gel n'dry | | | | | | | | | | | |
| | Medium a | | | | | | | | | | | |
| Talens | Painting Paste | | | | | | | | | | | |
| Winsor and Newton | Liquin Impasto | | | | | | | | | | | |
| | Liquin Original | | | | | | | | | | | |
| | Liquin Light Gel | | | | | | | | | | | |

6.3.1 En relación a su consistencia

6.3.1.1. Impastos

Es común que los diferentes fabricantes creen aglutinantes con gran viscosidad con el objetivo de dotar a la pincelada de una mayor estructura, lo que se conoce como “empaste”; este efecto se aprecia claramente en la Figura 6.27.

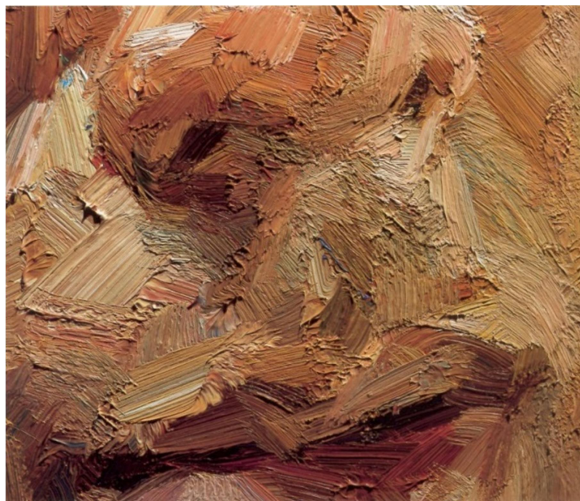


Figura 6.27. Detalle de los empastes de pintura presentes en la obra “Autorretrato” (2008), Tai-Shan Schierenberg. Óleo sobre lienzo. Colección privada⁹⁴.

Cuatro de las nueve empresas estudiadas presentan en su catálogo un aglutinante llamado “impasto” o con el calificativo de “paste” y todos ellos son descritos como “muy viscosos” (Tabla 5.1). Por tanto, es de suponer que deben tener características similares en cuanto a su comportamiento reológico, a pesar de su diferente composición (Tabla 5.2). Esta alta viscosidad se aprecia en la consistencia visual mostrada en las imágenes de la Figura 6.28, donde se ven los aglutinantes tras extraerlos del tubo o extraerlos de la lata con una espátula.

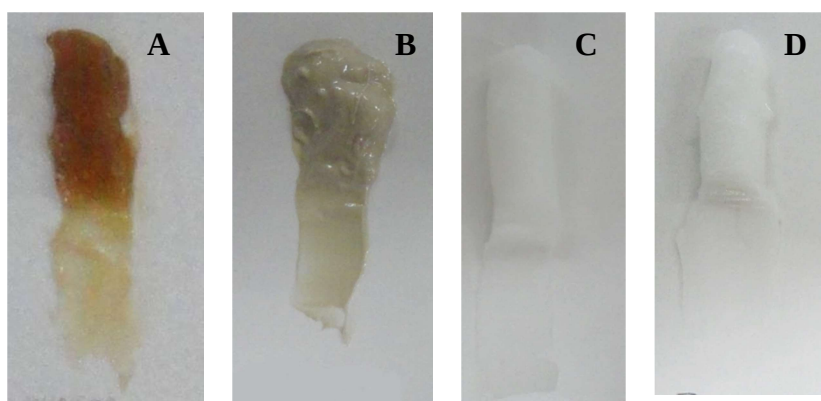


Figura 6.28. Apariencia visual de los aglutinantes clasificados como *Impastos*. **A** Liquin Impasto (*Winsor and Newton*), **B** Impasto (*Natural Pigments*), **C** Impasto (*Roberson and Co.*), **D** Painting paste (*Talens*).

⁹⁴ Imagen tomada de Pinterest: <https://es.pinterest.com/aisling0424/tai-shan-schierenberg/> [acceso on line 17-12-16]

Como se puede observar en las curvas de viscosidad en función del esfuerzo de cizalla (Fig. 6.29A), las viscosidades en la paleta o a la salida del tubo son similares, y en todos los casos muy elevadas, superior a un millón de Pa s, lo cual significa 1000 millones de veces la viscosidad del agua, o sea 100 millones de veces la viscosidad del aceite de linaza. Destaca el *Painting Paste* de *Talens* con una viscosidad inicial superior al resto.

Es interesante ver que la viscosidad cae bruscamente a un valor determinado del esfuerzo de cizalla (Fig. 6.29.A), por lo que se puede decir que el esfuerzo umbral en estos mediums está bien definido, y además, corresponde a valores altos en todos los casos, entre 200 y 1000 Pa (Fig. 6.30).

Estos altos valores de viscosidad inicial y de esfuerzo umbral son coherentes con los bajos valores de ángulos de desfase que se aprecian en la Figura 6.29.B, entre 5 y 25°, y con poca variación con la frecuencia, lo cual indica que se trata de medio muy estructurados y con una predominancia del comportamiento elástico.

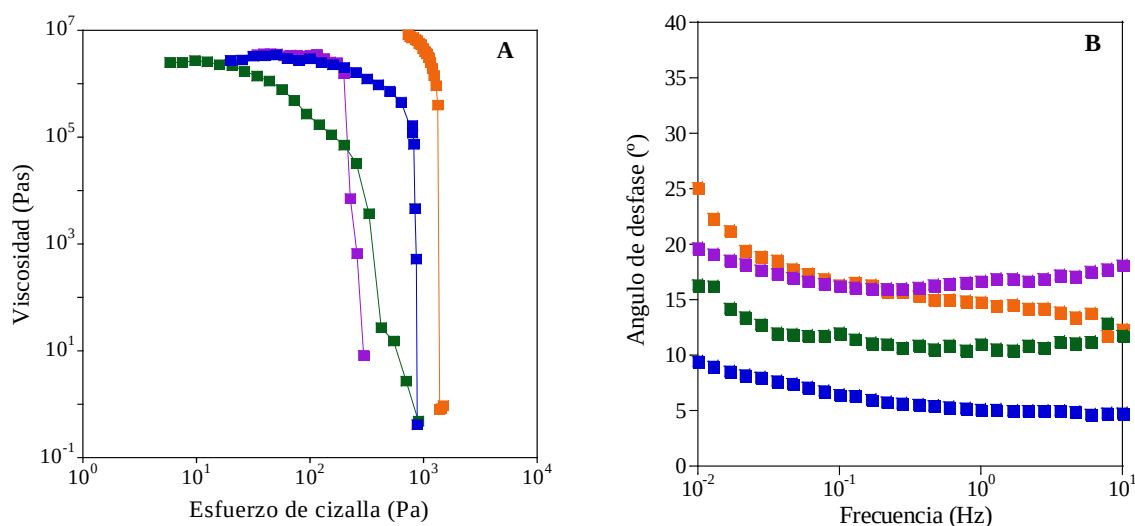


Figura 6.29. Propiedades reológicas de los aglutinantes calificados como *Impastos*. **A.** Curvas de viscosidad en función del esfuerzo de cizalla. **B** Ángulo de desfase en función de la frecuencia. ■ Liquin Impasto (Winsor and Newton), ■ Impasto (Natural Pigments), ■ Impasto (Roberson and Co.), ■ Painting paste (Talens).

Todo lo comentado anteriormente, puede visualizarse en el diagrama de barras de la Figura 6.30 donde se observa un patrón general común en el comportamiento de estos cuatro aglutinantes caracterizados como “impastos”. Se constata que presentan valores de viscosidad inicial muy altos, pseudoplasticidades importantes (caída de la viscosidad a velocidad alta), esfuerzos umbrales elevados y ángulos de desfase pequeños. Estas características concuerdan con las medidas reológicas realizadas por Salvant et al. [2014] en los estudios de los posibles impastos utilizados por Van Gogh.

Todo lo comentado anteriormente, puede visualizarse en el diagrama de barras de la Figura 6.30 donde se observa un patrón general común en el comportamiento de estos cuatro aglutinantes caracterizados como “impastos”. Se constata que presentan valores de viscosidad

inicial muy altos, pseudoplasticidades importantes (caída de la viscosidad a velocidad alta), esfuerzos umbrales elevados y ángulos de desfase pequeños.

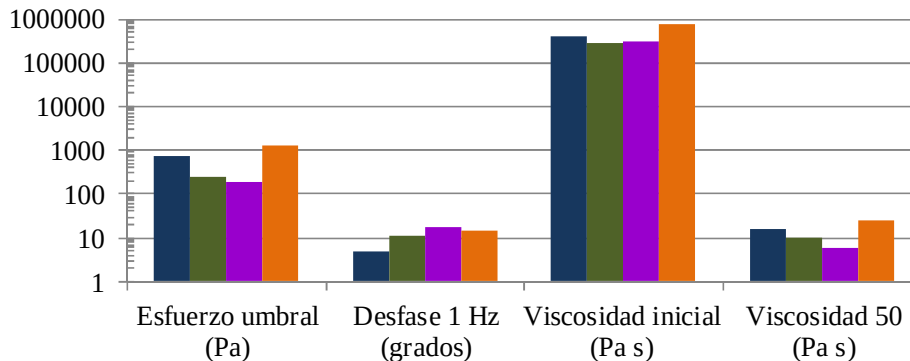


Figura 6.30. Parámetros reológicos característicos de los aglutinantes calificados como *Impastos*. ■ Liquin Impasto (Winsor and Newton), ■ Impasto (Natural Pigments), ■ Impasto (Roberson and Co.), ■ Painting paste (Talens).

Al analizar la Figura 6.31 destacan los patrones similares de los medios de *Roberson* y *Talens*, con un comportamiento similar en cuanto a pérdida de viscosidad y elasticidad y recuperación elástica. Por otro lado tenemos los productos de *Winsor & Newton* y *Natural Pigments*, con comportamientos más diferentes y una recuperación elástica menor que los anteriores.

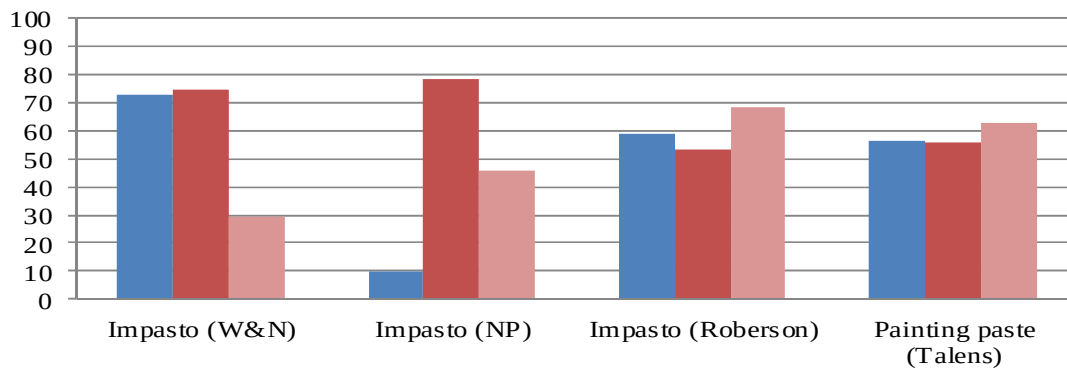


Figura 6.31. Porcentajes obtenidos comparando viscosidad y módulo elástico antes y después de 1 min de agitación a 10 s^{-1} de los aglutinantes calificados como *Impastos*. ■ Pérdida de viscosidad, ■ Pérdida de elasticidad ■ Recuperación de elasticidad tras reposo.

El *Impasto* de *Natural Pigments* muestra una pérdida de viscosidad aparentemente menor. Sin embargo, la pérdida de elasticidad es la más alta. Esto hace pensar en un desmoronamiento de la estructura de la bentonita, uno de sus componentes. La bentonita es una arcilla, por tanto pertenece al grupo de los filosilicatos y su estructura es laminar (estructura interna en forma de “caja de huevos”). Esta disgregación es típica de esta arcilla y tiene lugar de forma casi inmediata, por lo que al aumentar el tiempo de agitación no se apreciaría una disminución significativa de la viscosidad (Fig. 6.14.A).

Como ejemplo de comportamiento en ciclos tixotrópicos y ensayos de “creep-recovery”, en la Figura 6.32 se muestran los resultados para *Liquin Impasto* de *Winsor and Newton*. Se

observa que los resultados están en concordancia con la alta estructuración indicada anteriormente y la importante tixotropía de estos aglutinantes.

Se aprecia un área tixotrópica importante, ya que la curva de descenso aparece bastante por debajo de la de ascenso (Fig. 6.32.A). Por otro lado, también se constata que disminuye la pseudoplasticidad tras la agitación, ya que la curva de descenso tiene un comportamiento más newtoniano, con valores de n superiores.

En cuanto al “creep”, se observa un comportamiento típico de sustancias muy estructuradas, con un comportamiento cercano al “sólido”, ya que la respuesta instantánea inicial es relativamente grande, y no hay mucha pendiente en la zona viscosa terminal. En la zona de “recovery” se observa también este comportamiento predominantemente elástico, con una recuperación instantánea muy alta y una deformación residual pequeña.

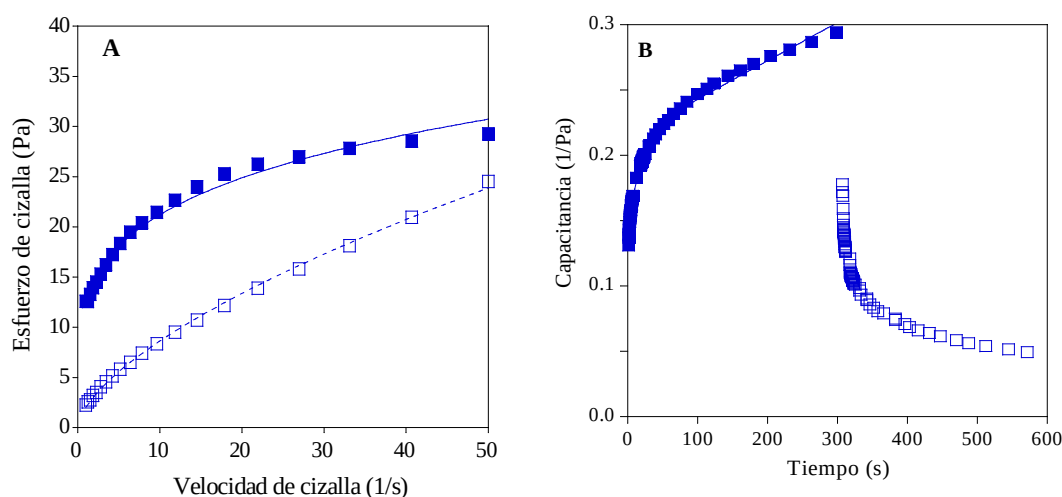


Figura 6.32. Ensayos reológicos relacionados con la respuesta temporal para *Liquin Impasto* (Winsor and Newton). **A.** Ciclos de histéresis tixotrópica (1 min de agitación a velocidad máxima). **B.** Ensayo de “creep-recovery”.

6.3.1.2 Geles

Del mismo modo que las marcas comerciales producen aglutinantes para empastar, también ponen a disposición de los pintores medios más líquidos y gelificados para realizar veladuras o trabajos que requieren más detalle como lo son las carnaciones (Fig. 6.33).

Los aglutinantes de *Sennelier*, *Winsor and Newton* y *Oleoresgel* son medios creados a base de resina alquídica mientras que *Oleogel* de *Natural Pigments* incluye productos naturales (Tabla 5.2). Sus fabricantes destacan en todos ellos el término “gel”, y sus acabados en brillo o satinados en el caso de los productos de *Natural Pigments* (Tabla 5.1). Estas características se observan en la Figura 6.34, donde destaca esa transparencia de lo que comúnmente se identifica como un “gel”.



Figura 6.33. Detalle de las veladuras presentes en la obra “Retrato del Emperador Francisco I de Austria” (1790), Heinrich Friedrich Füger. Aguada de pigmentos opacos sobre marfil. Museo Nacional del Prado (Madrid)⁹⁵

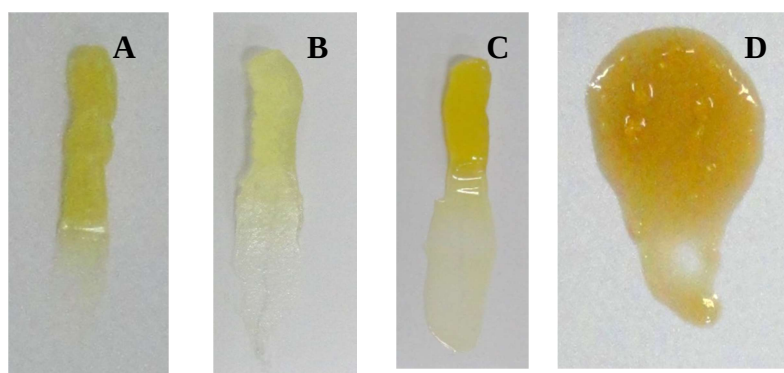


Figura 6.34. Apariencia visual de los aglutinantes clasificados como *Geles*: **A** Gel n'dry (Sennelier), **B** Oleogel (Natural Pigments), **C** Oleoresgel (Natural Pigments), **D** Liquin Light Gel (Winsor & Newton).

En la Figura 6.35, se observa que los comportamientos de flujo son muy variados, por lo que la textura común que se les atribuye tiene un carácter más sensorial que de propiedades mecánicas. Así, en la Figura 6.36, no se aprecia un patrón común de comportamiento y son evidentes diferencias importantes en todos los parámetros reológicos considerados.

Destaca la mayor viscosidad inicial del *Oleogel* de *Natural Pigments* con una diferencia de casi 3 órdenes de magnitud respecto a *Liquin Light Gel*. De hecho, *Natural Pigments* recomienda el *Oleogel* para realizar empastes (apartado 5.1.1), por lo que es lógico que tenga valores de viscosidad inicial elevados y caídas bruscas a esfuerzos altos, características de los “impastos” considerados en el apartado anterior.

Es interesante comentar que se puede considerar un gel como estado de la materia intermedio entre sólido y líquido, con una cierta rigidez mecánica. Normalmente se relaciona con sistemas poliméricos cuyas moléculas se entrelazan para formar una red tridimensional inmersa en un medio líquido. Sin embargo, desde el punto de vista reológico, un gel es un sistema viscoelástico con un módulo de almacenamiento mayor que el de pérdida [Saha y Bhattacharya, 2010]. Esta condición se cumple en todos los casos, como se observa en la Figura 6.35.B, ya que los desfases son menores de 40° (y por tanto $G' > G''$). Sin embargo, los

⁹⁵ Imagen tomada del Museo del Prado: <https://www.museodelprado.es/aprende/investigacion/estudios-y-restauraciones/recurso/la-coleccion-de-miniaturas-del-museo-del-prado/e8b31ab8-746e-46d7-a031-329d808a4b4e> [acceso on line 10-03-17]

cuatro mediums son bastante diferentes en cuanto a viscoelasticidad. Destaca el *Liquin Light Gel*, con valores del desfase más dependientes de la frecuencia y los valores más altos para altas frecuencias. También es el que menor viscosidad inicial presenta, haciendo honor a su nombre, ya que es descrito como un “gel ligero” y su consistencia visual es menor que en el resto, como se aprecia en la imagen de la Figura 6.34. Aunque su esfuerzo umbral sea similar al del *Oleogel*, éste último es mucho más viscoso y con una estructuración mucho mayor (desfases de unos 5°, y casi constantes en la Figura 6.35.B).

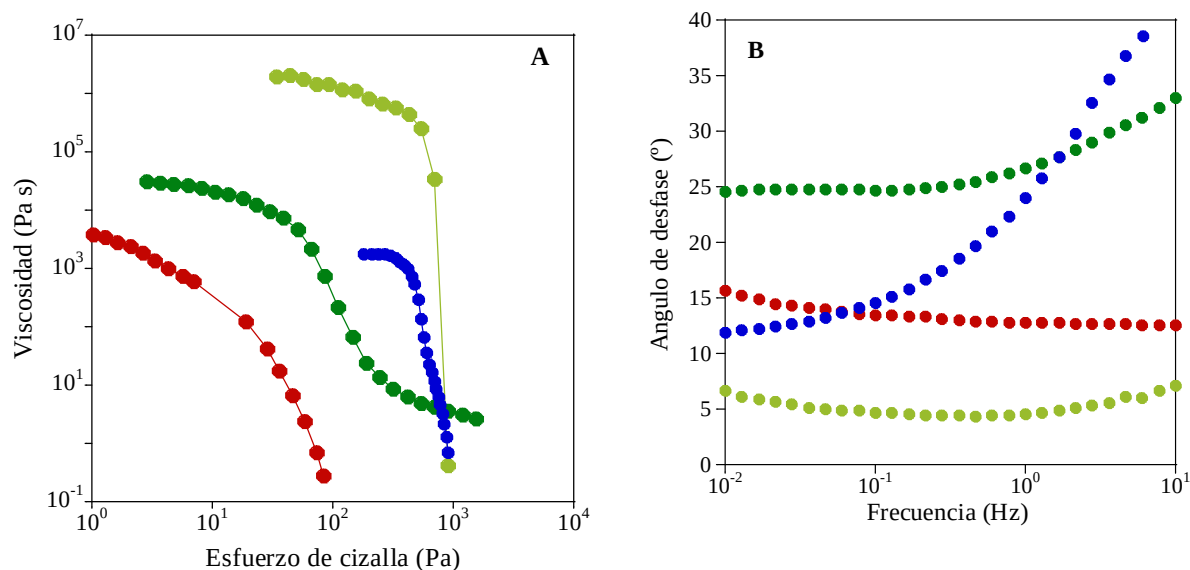


Figura 6.35. Propiedades reológicas de los aglutinantes calificados como *Geles*. **A.** Curvas de viscosidad en función del esfuerzo de cizalla. **B** Ángulo de desfase en función de la frecuencia. ● Gel n’dry (Sennelier), ● Oleogel (Natural Pigments), ● Oleoresgel (Natural Pigments), ● Liquin Light Gel (Winsor & Newton).

Los otros dos geles estudiados presentan comportamientos intermedios, tanto en viscoelasticidad como en esfuerzo umbral, pero sus esfuerzos umbrales son menores, es decir, fluyen más fácilmente.

En la Figura 6.37 se muestran los resultados de los ensayos relacionados con la pérdida de viscosidad con el tiempo de agitación y la posible recuperación, que nos permitirían caracterizar ese comportamiento tixotrópico descrito específicamente en tres de los geles presentados (apartado 5.1.1). Se observan dos patrones diferenciados en cuanto a las pérdidas de viscosidad y elasticidad y recuperación. Por un lado tenemos al *Oleogel*, similar al gel de *Sennelier*, y por otro el *Oleoresgel*, que tiene un patrón de comportamiento más similar que el gel de *Winsor and Newton*, aunque los valores sean diferentes.

La gran recuperación de *Liquin Light Gel* coincide con la descripción del fabricante, que destaca como característica interesante de este aglutinante que permite “el brillo sin goteo” (apartado 5.1.1), lo cual corresponde a esa recuperación tixotrópica característica.

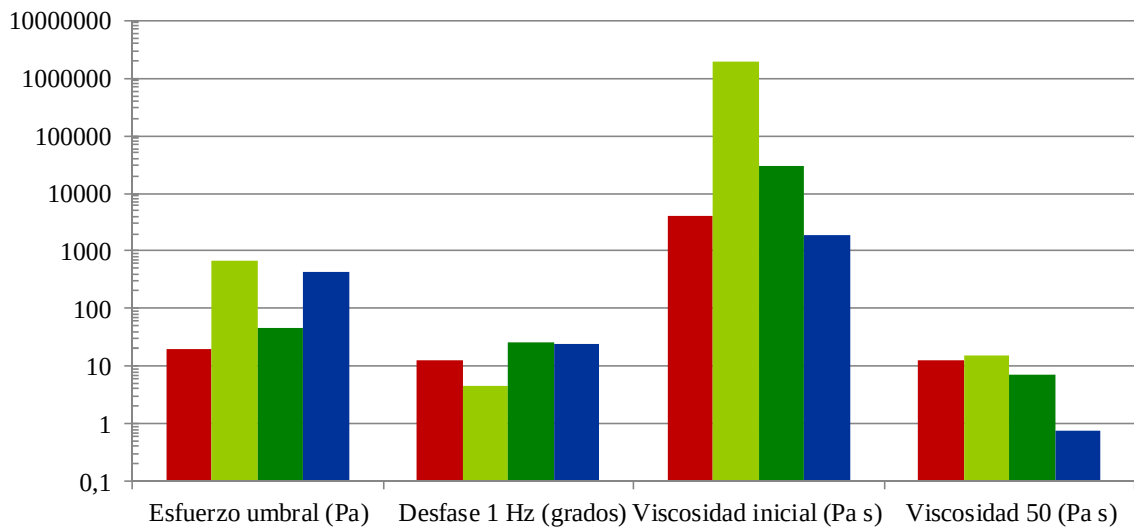


Figura 6.36. Parámetros reológicos característicos de los aglutinantes calificados como *Geles*. ● Gel n'dry (Sennelier), ● Oleogel (Natural Pigments), ● Oleoresgel (Natural Pigments), ● Liquin Light Gel (Winsor & Newton).

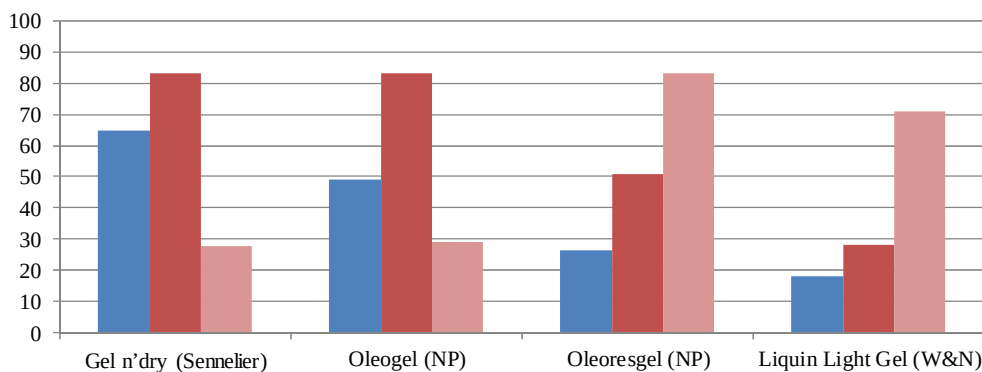


Figura 6.37. Porcentajes obtenidos comparando viscosidad y módulo elástico antes y después de 1 min de agitación a 10 s^{-1} en aglutinantes calificados como *Geles*. ■ Pérdida de viscosidad, ■ Pérdida de elasticidad ■ Recuperación de elasticidad tras reposo.

A continuación (Figura 6.38) se muestran los ciclos de histéresis y los “creep-recovery” de los dos geles de *Natural Pigments* (*Oleogel* y *Oleoresgel*), que mostraban comportamientos tan diferentes.

Se observa que *Oleogel* presenta valores de capacitancia un orden de magnitud menor que *Oleoresgel*, (Figura 6.38B), lo cual significa que las deformaciones ante el mismo esfuerzo aplicado son mucho menores. Esto está en consonancia con los resultados anteriores, ya que el *Oleogel* tiene valores de viscosidades iniciales mucho mayores, así como elevados esfuerzos umbrales y son los más elásticos; con valores similares a los Impastos. Por otra parte, la empresa *Natural Pigments* oferta otro gel, con los valores más bajos de todos los parámetros reológicos.

En los ciclos de histéresis se aprecia la tixotropía de los sistemas, ya que se ven claramente las áreas tixotrópicas encerradas por las curvas de ascenso y descenso (Figura 6.38A). En el caso del *Oleogel* se aprecia el denominado “overshoot”, que es típico de sustancias muy estructuradas, altamente elásticas [Lapasin y Pricl, 1995], lo cual dificulta el cálculo de estas áreas tixotrópicas.

Por otra parte, se aprecia en ambos casos los esfuerzos umbrales experimentales de unos 100-200 Pa que hacen que las curvas ajusten a modelos de Herschel-Bulkey (leyes de la potencia con valores de esfuerzo no nulos para velocidad cero) [Barnes, 2000; Mezger, 2014]. También se aprecia que las curvas de descenso, tras 1 minuto de agitación son bastante rectas, lo cual corresponde a los llamados sistemas plásticos o de Bingham [Bingham, 1922; Mezger, 2014].

En cuanto la tendencia de la respuesta, se observan comportamientos relativos similares en el creep y la recuperación, ya que las dependencias con el tiempo son del mismo tipo, aunque los valores de capacitancia sean diferentes.

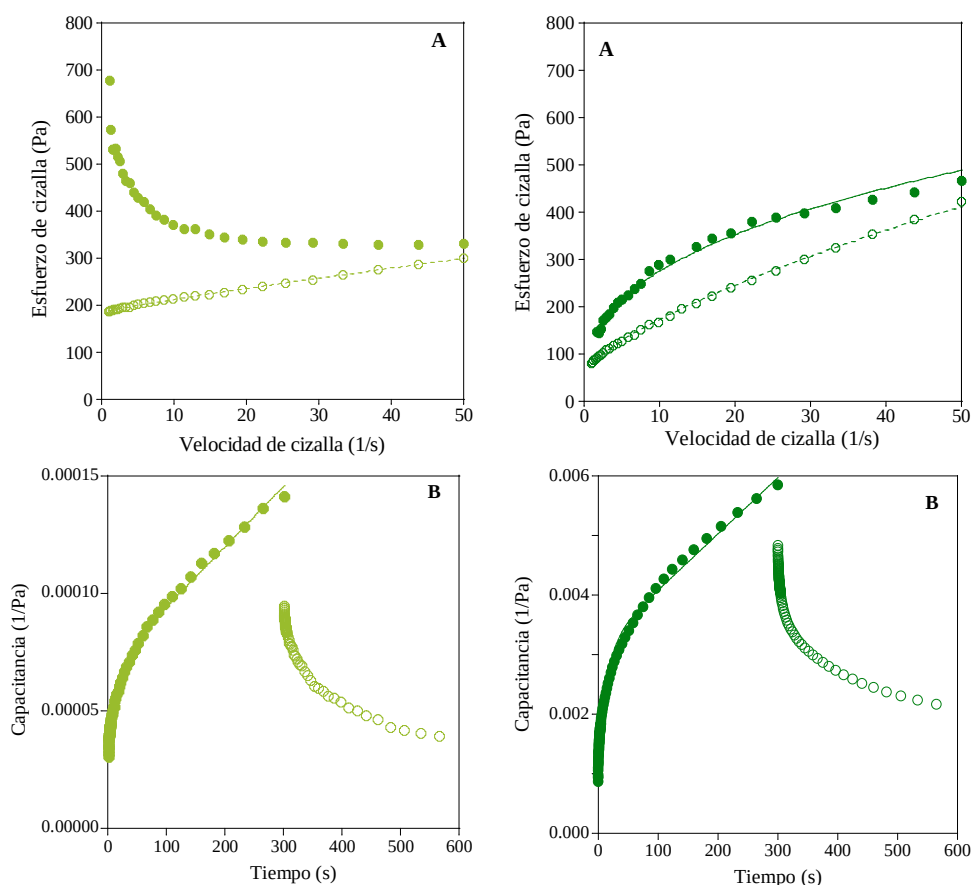


Figura 6.38. Ensayos reológicos relacionados con la respuesta temporal para los aglutinantes calificados como *Geles*. **A.** Ciclos de histéresis tixotrópica (1 min de agitación a velocidad máxima). **B.** Ensayos de “creep-recovery”. ● Oleogel (Natural Pigments), ● Oleoresgel (Natural Pigments).

6.3.1.3 Medios de tempera

Los aglutinantes de tempera (Figura 6.39) recrean las emulsiones antiguas de aceite y huevo, sustituyendo este último elemento por huevo pasteurizado por su mayor duración. En la actualidad, *Kremer Pigmente* y *Sennelier* realizan aglutinantes con estos componentes.

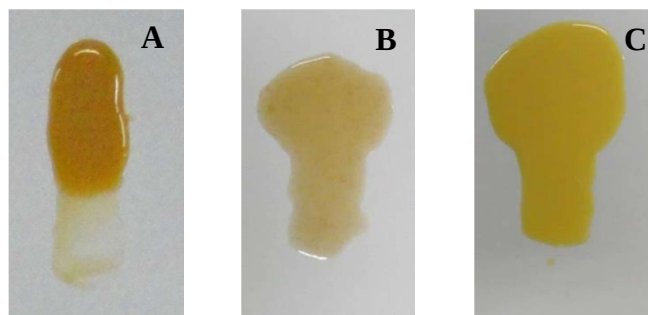


Figura 6.39. Apariencia visual de los aglutinantes calificados como *Temperas*: **A** Egg tempera (Sennelier), **B** Temperone (Kremer Pigmente), **C** Feldmann's Egg tempera (Kremer Pigmente).

Las emulsiones de aceite y huevo han sido consideradas históricamente como las primeras emulsiones, especialmente a partir de la época primitiva en la que se incorpora de forma progresiva el óleo como técnica pictórica. Las emulsiones tienen un secado intermedio si se comparan con la rapidez de la yema de huevo y la lentitud del aceite. Además, permiten trabajar con una pintura translúcida válida para aplicar veladuras y a la vez líquida, técnica que fue recuperada por el pintor alemán Otto Dix (Figura 6.40).



Figura 6.40. Detalle del trabajo al temple de huevo en la obra “Hugo Erfuth con perro” (1926). Otto Dix. Temple y óleo sobre tabla. Museo Thyssen-Bornemisza (Madrid)⁹⁶.

Como se puede observar en las curvas de flujo, los valores de viscosidad son muy bajos, comparados con el resto de aglutinantes estudiados. Por ello todos ellos son descritos por sus fabricantes como de textura “líquida” y son envasados en botellas (apartado 5.1.1).

En la Figura 6.41.A. se aprecian tres niveles de viscosidad diferentes, desde el *Fiedmann's egg tempera*, con viscosidades similares a las del aceite de linaza (0.2 mPas) hasta el *Egg tempera* de Sennelier con viscosidades de unos 10 Pa s (casi tres órdenes de magnitud de diferencia). Ambos aglutinantes son bastante newtonianos, mientras que el *Temperone*

⁹⁶ Imagen tomada de: http://www.museothyssen.org/microsites/otto_dix/accesible/detalles_ing.html [acceso on line 17-12-17].

presenta viscosidades intermedias y es el más dependiente de la velocidad de cizalla, con una pseudoplasticidad apreciable.

En cuanto a la variación de la viscosidad con la velocidad de cizalla, se observa que es prácticamente nula (Figura 6.41.B), no solo en los más newtonianos, sino también en el medio *Temperone* de Sennelier.

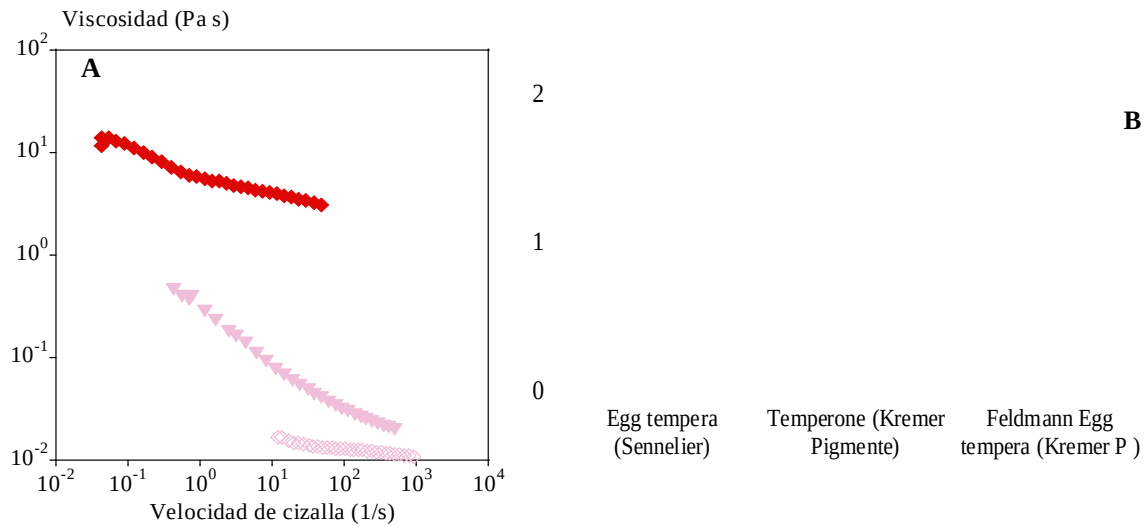


Figura 6.41. A. Curvas de flujo de los aglutinantes calificados como *Temperas*: \blacklozenge Egg tempera (Sennelier), \blacktriangledown Temperone (Kremer Pigmente), \blacklozenge Feldmann's Egg tempera (Kremer Pigmente). **B.** Viscosidad inicial (\blacksquare) y viscosidad final (\blacksquare) en agitación a 10 s^{-1} (rojo oscuro y claro, respectivamente).

6.3.2. Recetas atribuidas a escuelas/artistas

6.3.2.1. Recetas italianas

Los aglutinantes que se analizan a continuación son versiones comerciales de recetas atribuidas a pintores de origen italiano, especialmente a los venecianos, como Paolo Veronese (Figura 6.42).

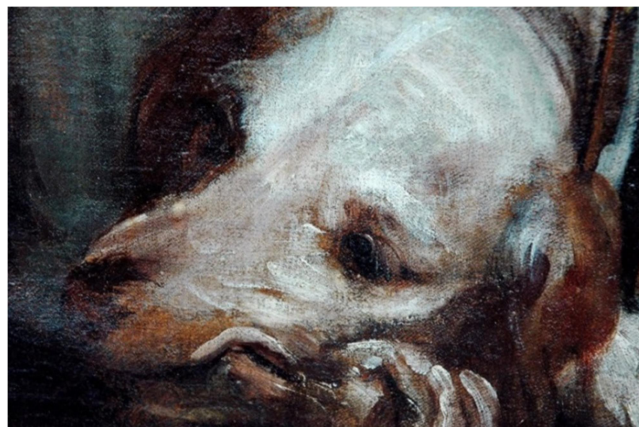


Figura 6.42. Detalle de “Las bodas de Caná” (1653), Paolo Veronese. Óleo sobre lienzo. Mus. Louvre, Paris ⁹⁷.

En la Figura 6.43 se muestran estos cuatro medios, los cuales, como se indicó en el apartado 5.1, están formulados con aceite secante y cera. Sin embargo, mientras que *Veronese* de *Sennelier* y *Veneciano moderno* de *Lefranc et Bourgeois* obedecen a recetas actuales, el *Veneciano antiguo* de esta última marca y el *Italian wax* de *Old Masters Maroger* se elaboraron siguiendo las instrucciones de las recetas tradicionales consideradas originales.

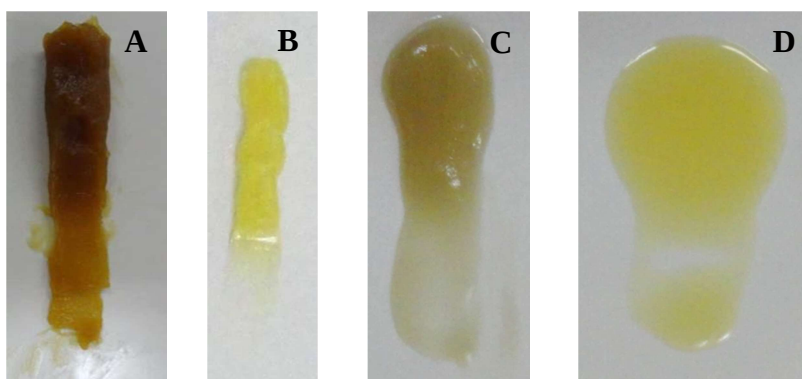


Figura 6.43. Apariencia visual de los aglutinantes clasificados como *Recetas italianas*: **A** Italian wax (Old Masters Maroger), **B** Veronese (Sennelier), **C** Veneciano moderno (LFB), **D** Veneciano antiguo (LFB).

En la Figura 6.44 se observa la caída de la viscosidad en relación al esfuerzo de cizalla, donde destaca el *Veneciano antiguo*, con un comportamiento mucho más líquido, que ya se aprecia en la fotografía de la Figura 6.43 y es indicado por el fabricante (Tabla 5.1). El resto de los mediums tienen una tendencia de comportamiento similar, aunque en diferentes escalas de valores en cuanto a viscosidad inicial, esfuerzo umbral y pseudoplasticidad (Fig. 6.45).

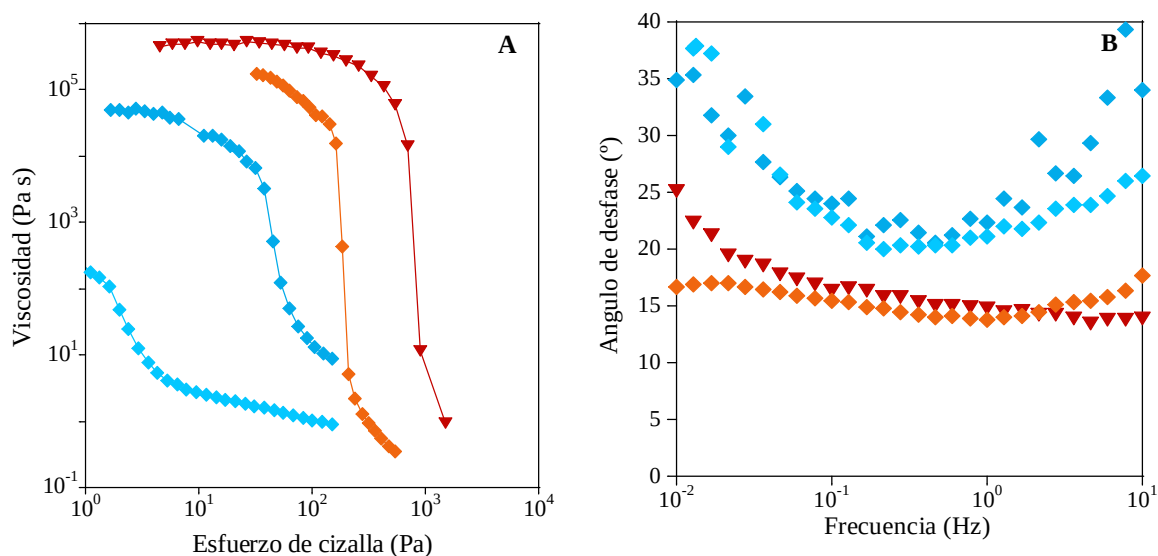


Figura 6.44. Propiedades reológicas de los aglutinantes calificados como *Recetas italianas*. **A.** Curvas de viscosidad en función del esfuerzo de cizalla. **B.** Ángulo de desfase en función de la frecuencia. ♦ Italian wax (Old Masters Maroger), ▼ Veronese (Sennelier), ◆ Veneciano moderno (LFB), ◆ Veneciano antiguo (LFB).

⁹⁷ Imagen tomada de: <http://www.tuttartpitturasculturaepoesiamusica.com/2016/03/Paolo-Veronese.2.html> [acceso on line 17-02-17]

Sin embargo, en cuanto a la viscoelasticidad, tenemos dos comportamientos diferenciados, de forma que los dos mediums venecianos presentan desfases similares, aunque los valores de viscosidad sean tan diferentes. Los aglutinantes de *Lefranc* tienen ángulos más altos y con mayor dependencia con la frecuencia (entre 20 y 40°), mientras que los otros dos son más estables, alrededor de 15°.

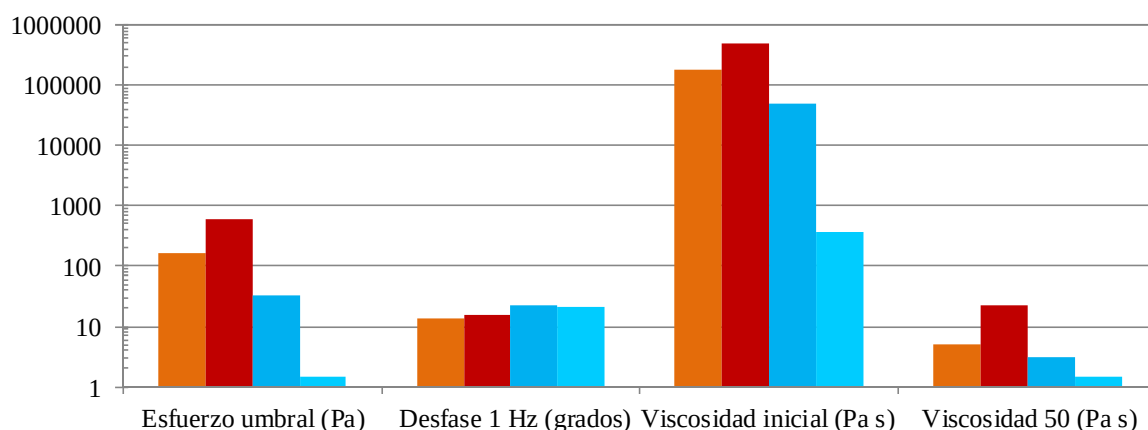


Figura 6.45. Parámetros reológicos característicos de los aglutinantes clasificados como *Recetas italianas*. ♦ Italian wax (Old Masters Maroger), ▼ Veronese (Sennelier), ◆ Veneciano moderno (LFB), ◆ Veneciano antiguo (LFB).

En los ensayos de pérdida y recuperación de módulo elástico realizados tras la agitación muestran patrones similares, con recuperaciones importantes en las marcas de *Lefranc et Bourgeois* (*Veneciano moderno* y *Veneciano antiguo*) y *Sennelier*, mientras que el que menos recupera es el *Italian wax*. Destaca de nuevo el comportamiento del *Veneciano antiguo*, que es el que menos viscosidad y elasticidad pierde en la agitación, pero presenta una alta recuperación elástica.

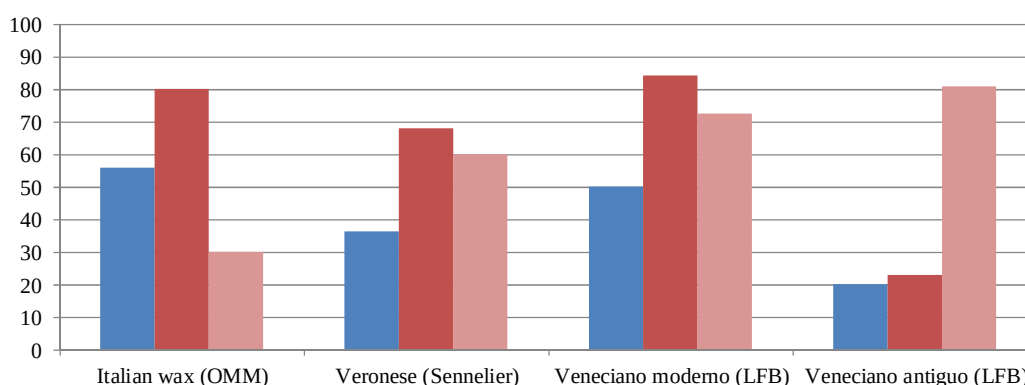


Figura 6.46. Porcentajes obtenidos comparando viscosidad y módulo elástico antes y después de 1 min de agitación a 10 s^{-1} de los aglutinantes clasificados como *Recetas italianas* ■ Pérdida de viscosidad, ■ Pérdida de elasticidad ■ Recuperación de elasticidad tras reposo.

6.3.2.2 Recetas flamencas

Estos medios son versiones comerciales de recetas atribuidas a pintores de origen flamenco como lo es Jan Van Eyck (Fig. 6.47), al que podríamos considerar el artista principal de este

estudio por haber sido considerado históricamente como el iniciador de la pintura al óleo (apartados 1.1 y 2.1).



Figura 6.47. Detalle del “Políptico de Gante” (1432), Jan Van Eyck. Óleo sobre tabla. Catedral de San Bavón (Gante)⁹⁸.

En la Figura 6.48 se presenta el aspecto al salir del tubo de los dos medios llamados “flamencos” y el del denominado “Van Eyck”. Todos ellos tienen una composición común basada en una oleorresina (Tabla 5.2), sin embargo, mientras que *Van Eyck* de *Sennelier* y Flamenco de *Lefranc et Bourgeois* se han preparado con recetas actuales, el medio *Flemish Maroger* de *Old Masters Maroger* es el único elaborado siguiendo recetas antiguas y de forma artesana tal y como indica la marca (apartado 5.1).

Con estas aportaciones se seguiría, de este modo, la teoría de Eastlake y de Doerner de que el pintor flamenco utilizaría este medio como vehículo principal, lo que será el germen de las recetas posteriores conocidas como *megilp* y *gumption*. Recordemos que, según afirmaba Ziloty el deseo de Van Eyck de ejecutar detalles con gran finura sólo podía cumplirse “variando la fluidez del vehículo, haciéndolo en concreto más viscoso” [Ziloty, 1941: 141-150].

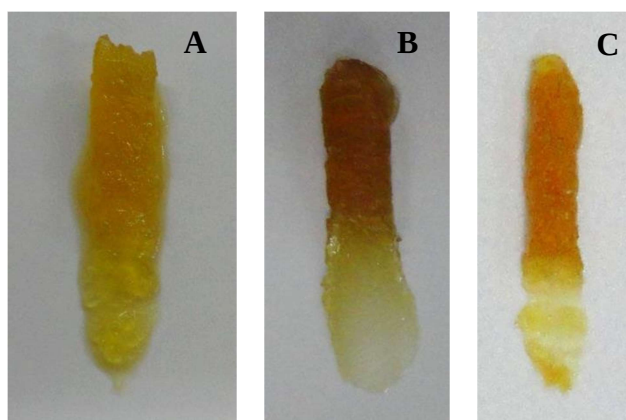


Figura 6.48. Apariencia visual de los aglutinantes clasificados como *Recetas flamencas*: **A** Flemish Maroger (Old Masters Maroger), **B** Medium flamenco (Lefranc et Bourgeois), **C** Van Eyck (Sennelier).

⁹⁸ Imagen tomada de Closer to Van Eyck: <http://clostertovaneyck.kikirpa.be/> [acceso on line 17-02-17]

En relación a los ensayos encaminados a analizar su comportamiento reológico, como se puede observar en las Figuras 6.49 y 6.50, los ángulos de desfase son muy similares, ya que los valores están entre 10-15° (ángulos muy pequeños) y presentan poca variación con la frecuencia. No obstante, los valores de viscosidad son bastante diferentes entre sí, aunque el *Flemish Maroger* y el *Van Eyck* coinciden en tener una abrupta caída de viscosidad a esfuerzos umbrales del mismo orden.

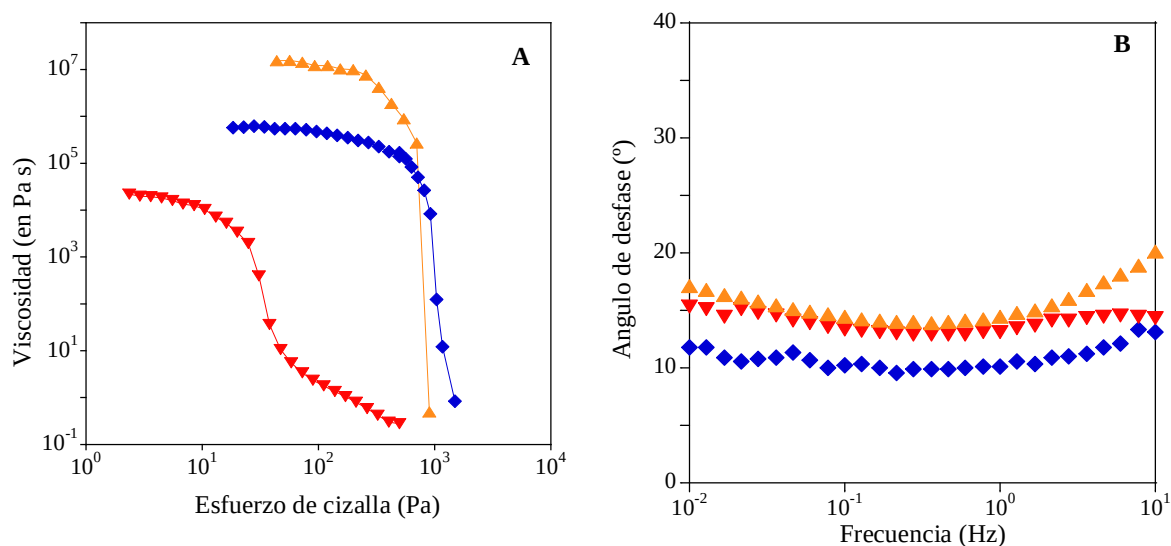


Figura 6.49. Propiedades reológicas de los aglutinantes calificados como *Recetas flamencas*. **A.** Curvas de viscosidad en función del esfuerzo de cizalla. **B** Ángulo de desfase en función de la frecuencia. ▲ *Flemish Maroger* (Old Masters Maroger), ◆ *Medium flamenco* (Lefranc et Bourgeois), ▼ *Van Eyck* (Sennelier).

En los tres medios se indica que contienen aceite de lino y resina almáciga. Estas combinaciones han sido estudiadas reológicamente por De Viguerie et al. [2009], y han obtenido sistemas con comportamiento newtoniano o ligeramente pseudoplástico, indicando que el comportamiento tixotrópico del medio flamenco preparado es debido al litargirio de su receta, el cual no es declarado en los aglutinantes comerciales estudiados.

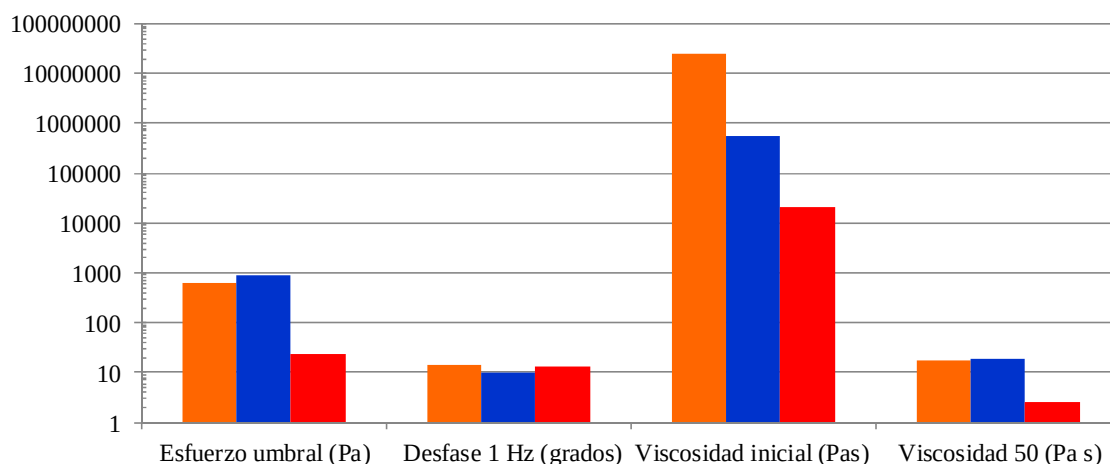


Figura 6.50. Parámetros reológicos característicos de los aglutinantes clasificados como *Recetas Flamencas*. ▲ *Flemish Maroger* (Old Masters Maroger), ◆ *Medium flamenco* (Lefranc et Bourgeois), ▼ *Van Eyck* (Sennelier).

En relación a los ensayos de pérdida y recuperación de estructura, no se observa ningún patrón común: las respuestas de estos tres aglutinantes son muy diferentes. Destaca el medio *Flemish Maroger* por su gran caída en el módulo de elasticidad que apenas se recupera. En el otro extremo tenemos al medium *Flamenco* con el porcentaje de recuperación más alto.

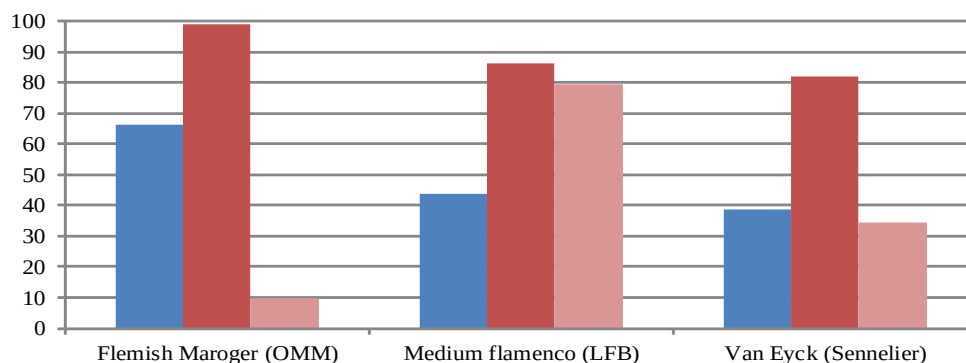


Figura 6.51. Porcentajes obtenidos comparando viscosidad y módulo elástico antes y después de 1 min de agitación a 10 s^{-1} de los aglutinantes clasificados como Recetas Flamencas ■ Pérdida de viscosidad, ■ Pérdida de elasticidad ■ Recuperación de elasticidad tras reposo.

6.3.2.3 Maroger

Jacques Maroger (1884-1962) fue un pintor y director del laboratorio del Museo del Louvre que desarrolló su propia teoría sobre el uso de aglutinantes tixotrópicos en pintura. Creó su propio medium formado por aceite de linaza, secativo y resina que actualmente es comercializado siguiendo las indicaciones del autor por *Old Masters Maroger*, bajo el nombre de *Flemish Maroger* o con recetas modernas como es el caso del medio *Maroger* realizado por *Roberson and Co.* (Fig. 6.52A) ..

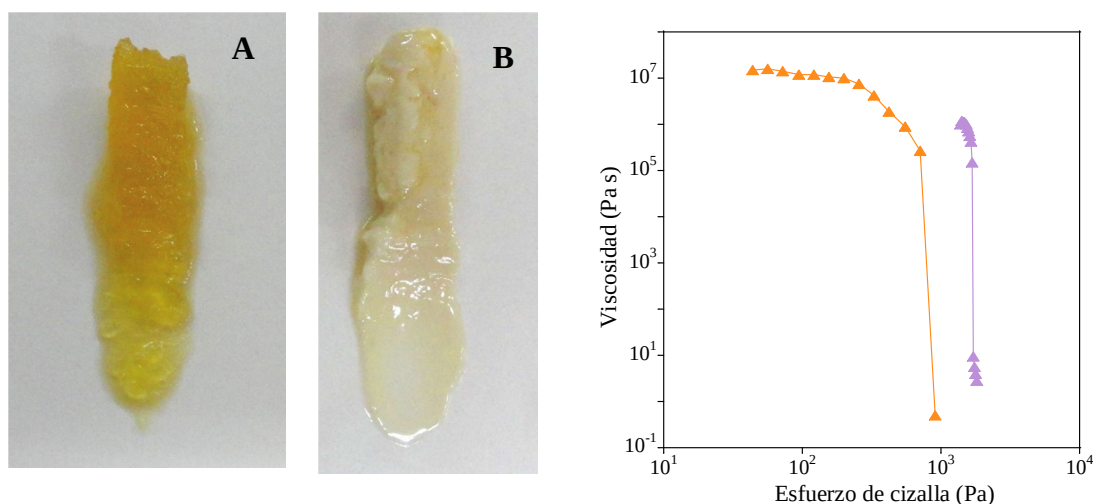


Figura 6.52. Aspecto visual y curvas de flujo en función del esfuerzo de cizalla de los aglutinantes comercializados como *Maroger*. ▲ A *Flemish Maroger* (Old Masters Maroger), ▲ B *Maroger* (Roberson).

Debemos tener en cuenta que en el medio de *Roberson and Co.*, a la composición habitual de aceite y resina se le ha añadido goma arábiga como propone la receta de Vytlačil y Turnbull: “La emulsión resultante es a la vez permanente y transparente. Además, esta solidez y

firmeza permite superponer pinceladas sin que éstas se resbalen, lo que no puede lograrse de manera exitosa con ninguno de los procesos actualmente en uso” [Vytlačil y Turnbull, 1935: 67]. Aunque el aspecto es muy diferente en cuanto a color y otros atributos relacionados con la textura (el de *Old Masters Maroger* es más amarillo y su consistencia en términos visuales es similar a la de un gel mientras que el de *Roberson* es blanco y oleoso), su consistencia visual es parecida, y responde a las características de “viscoso” y “muy viscoso” que les dan sus fabricantes (Tabla 5.1). Se aprecia la diferencia en el acabado, más brillante y con una presencia más abundante de aceite en el medio *Maroger* de Roberson, como hemos mencionado con anterioridad y en el análisis realizado en el apartado 6.2.

En la Figura 6.53.A se ponen de manifiesto las características relacionadas con unas viscosidades iniciales muy altas, incluso superior a la de los “impastos”, así como la caída abrupta a esfuerzos de cizalla muy elevados de unos 1000 Pa y que son típicas propiedades reológicas de emulsiones [Tadros, 2004].

Por otra parte, en los ensayos relacionados con el tiempo de agitación (Fig. 6.53.B) sí se observa claramente un patrón de comportamiento similar, si bien es cierto que existen diferencias cuantitativas. Respecto a las similitudes, podemos ver cómo *Flemish Maroger* presenta una pérdida de elasticidad mayor que *Maroger* según Roberson, si bien los dos muestran una pérdida de elasticidad superior a la pérdida de viscosidad y una escasa recuperación de la elasticidad tras el reposo.

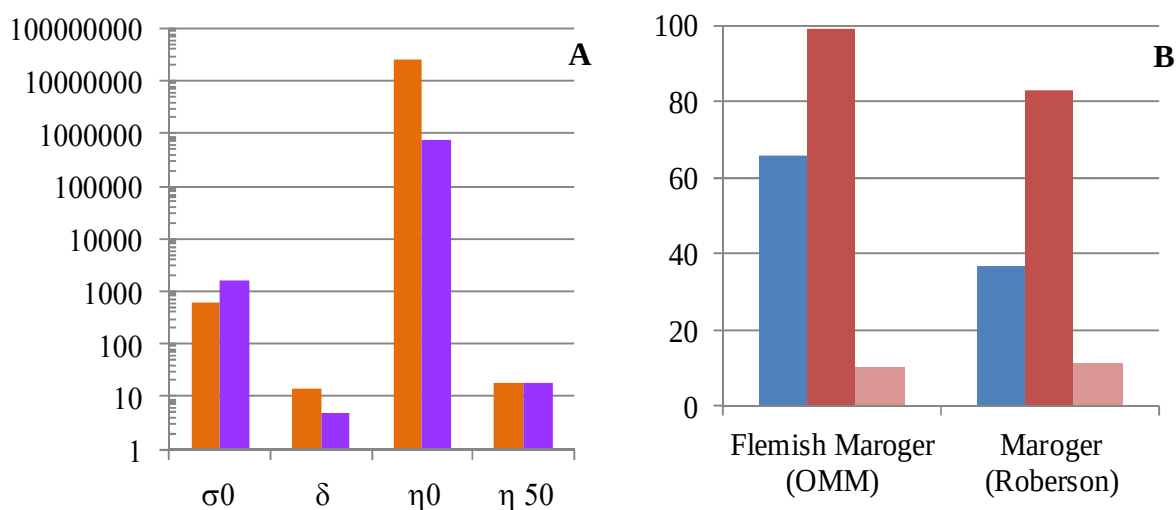


Figura 6.53. A. Parámetros reológicos característicos (σ_0 en Pa, δ en grados, η en Pa s) de los aglutinantes *Maroger*: ▲ Flemish Maroger (Old Masters Maroger), ▲ Maroger (Roberson). **B** Porcentajes obtenidos comparando viscosidad y módulo elástico antes y después de 1 min de agitación a 10 s^{-1} : ■ Pérdida de viscosidad, ■ Pérdida de elasticidad ■ Recuperación de elasticidad tras reposo.

6.3.2.4 Recetas de grandes maestros

Los fabricantes de materiales para las Bellas Artes se sienten atraídos por la idea de reproducir recetas antiguas y más aún si se trata de fórmulas atribuidas a los grandes maestros por el reclamo comercial que esto supone. A continuación se estudian tres recetas de autores

distinta procedencia: italiana (*Veronese*), flamenca (*Van Eyck*) y española (*Velázquez*, en la Fig. 6.54). La primera es una receta de aceite y cera, la segunda una oleorresina y, la tercera, está compuesta por la mezcla de aceite y calcita. En la práctica pictórica los tres aglutinantes tienen un comportamiento diferente, especialmente en tiempos de secado, sobre todo el medio flamenco.

Los dos aglutinantes mencionados en primer lugar ya se han estudiado con anterioridad y, en este punto, se añade el medium de Velázquez. Respecto a sus componentes, se han considerado los resultados de los estudios elaborados por el Museo Nacional del Prado en el que se detectó la presencia de carbonato de calcio en el aglutinante del maestro español [Garrido, 1983 y 1986; Brown y Garrido, 1992] para dar cuerpo a las lacas especialmente y, según algunos estudiosos, para modificar la viscosidad del aglutinante como también hizo Rembrandt [Groen, 2000]



Figura 6.54. Detalle de “Las Meninas” (1656), Diego Velázquez. Óleo sobre lienzo. Museo Nacional del Prado (Madrid).⁹⁹

Así mismo, es importante indicar que los dos primeros aglutinantes han sido elaborados con recetas modernas, mientras que para la elaboración del último se ha recreado una receta tradicional. Como se observa en la Figura 6.55 cada uno de ellos presenta una apariencia estética diferente, más oscura en el caso del flamenco y más clara en el veneciano.

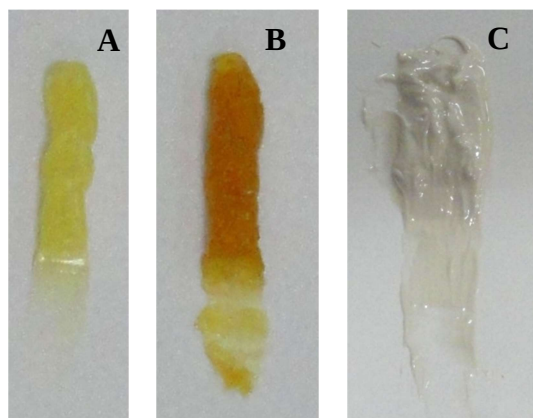


Figura 6.55. Apariencia visual de los aglutinantes clasificados de los *Recetas de grandes maestros*: **A** Veronese (Sennelier), **B** Van Eyck (Sennelier), **C** Velázquez (Natural Pigments).

Esta diferencia también se da en la consistencia desde el punto de vista visual pues los dos primeros (*Veronese* y *Van Eyck*) parecen más gelificados y el último (*Velázquez*) más

⁹⁹ Imagen tomada de: <https://fvisedo.files.wordpress.com/2015/01/detalle-infanta-margarita.jpg> [acceso on line 10-03-17]

gomoso; si bien los tres son descritos como “muy viscosos” por las propias marcas comerciales (Tabla 5.1).

En las Figuras 6.56 y 6.57, destaca el hecho de que los medium *Veronese* y *Velázquez* presentan un comportamiento muy similar, con las mismas viscosidades y mismo esfuerzo necesario para fluir. Sin embargo, el *Van Eyck* tiene una respuesta diferente, con valores menores de viscosidad inicial y una caída más suave.

Respecto al ángulo de desfase mantienen las similitudes en su comportamiento viscoelástico, con ángulos de desfase alrededor de 15° y con poca variación con la frecuencia.

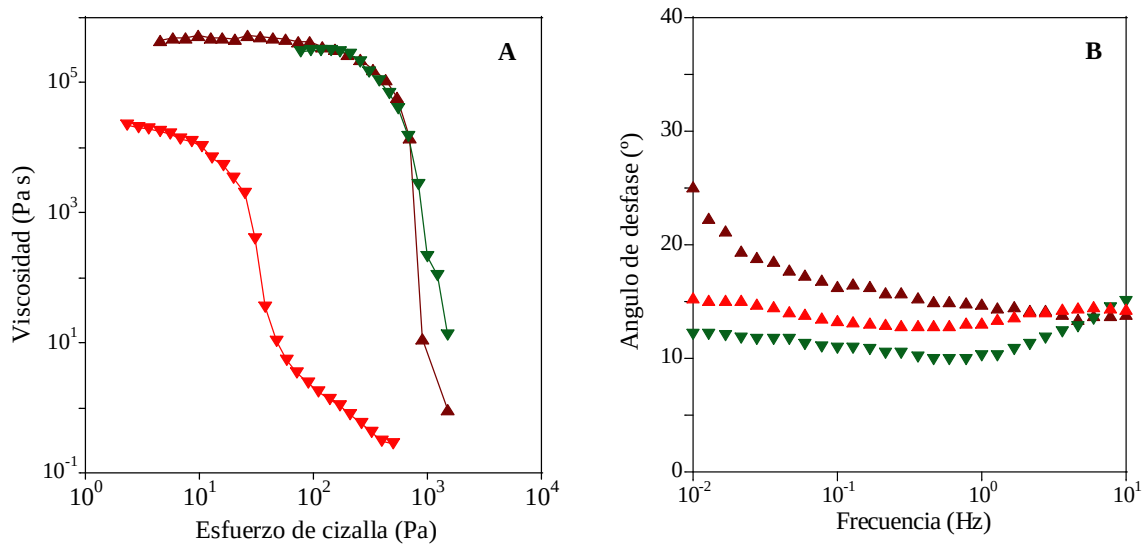


Figura 6.56. Propiedades reológicas de los aglutinantes calificados como *Recetas de grandes maestros*. **A.** Curvas de viscosidad en función del esfuerzo de cizalla. **B** Ángulo de desfase en función de la frecuencia. ▼ Veronese (Sennelier), ▼ Van Eyck (Sennelier), ▼ Velázquez (Natural Pigments).

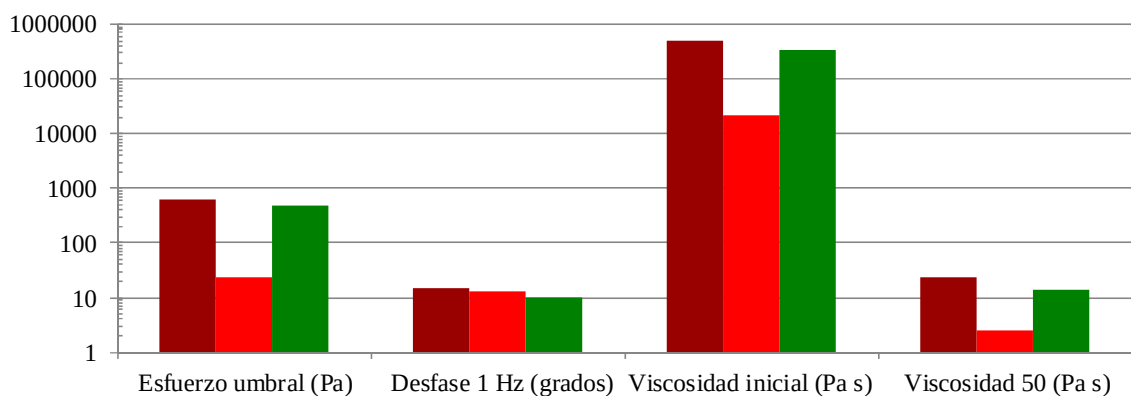


Figura 6.57. Parámetros reológicos característicos de los aglutinantes clasificados como *Recetas de grandes maestros*. ▼ Veronese (Sennelier), ▼ Van Eyck (Sennelier), ▼ Velázquez (Natural Pigments).

En los ensayos pérdida y recuperación, se aprecia un patrón similar en los mediums *Veronese* y *Velázquez*, con una recuperación elástica importante. El medium *Van Eyck* por el contrario recupera menos que los otros dos pues ambos pierden estructura, pero *Veronese* recupera más que *Van Eyck* (Fig. 6.58).

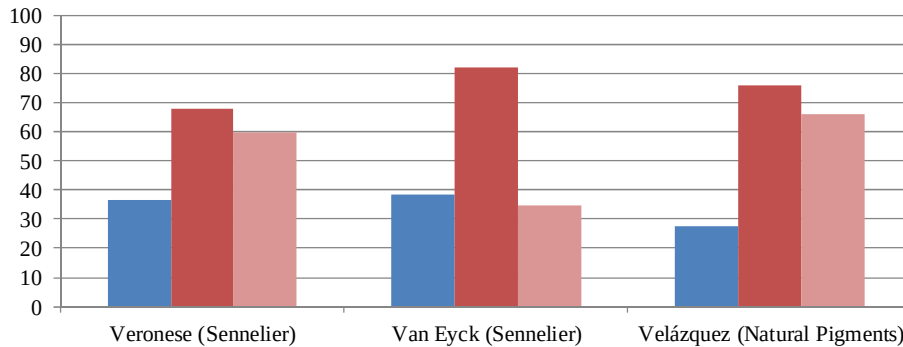


Figura 6.58. Porcentajes obtenidos comparando viscosidad y módulo elástico antes y después de 1 min de agitación a 10 s^{-1} de los aglutinantes clasificados *Recetas de grandes maestros*. ■ Pérdida de viscosidad, ■ Pérdida de elasticidad ■ Recuperación de elasticidad tras reposo.

A continuación se muestran el ciclo de histéris y el *ensayo de creep-recovery* para el medio *Velázquez* (Fig. 6.59). Destaca un esfuerzo umbral significativo en los reogramas de la figura de la izquierda, con una pequeña área tixotrópica y una ligera disminución de la pseudoplasticidad tras la agitación (curva de flujo con una tendencia más lineal). En cuanto a la figura de la derecha, se aprecia que la recuperación no es muy importante, aunque el creep sí tiene una forma más curvada, que está relacionada con una mayor estructuración elástica, como corresponde a los desfases medidos. Este comportamiento podría deberse a la presencia de calcita en su composición (Tabla 5.2).

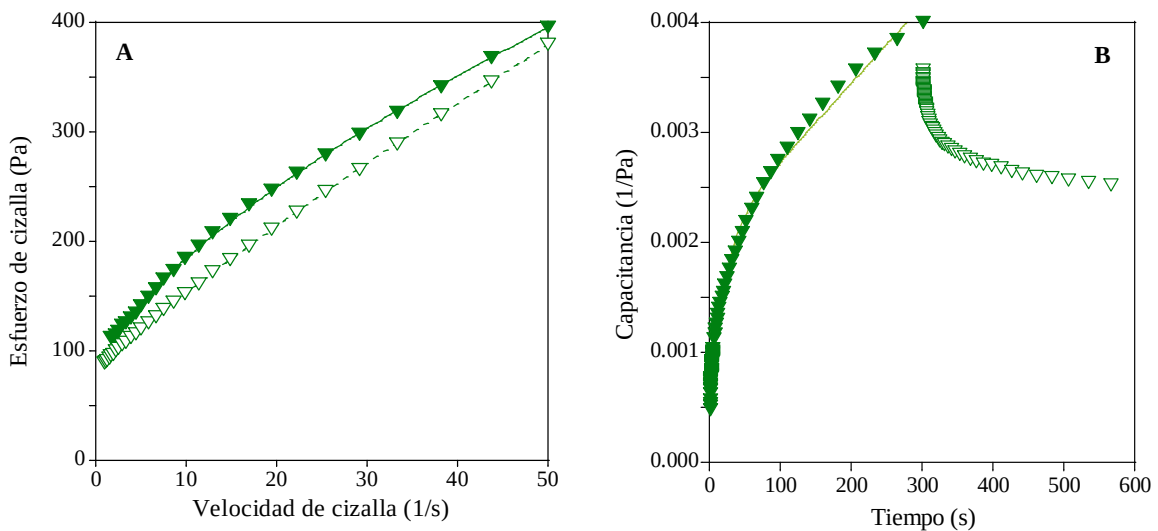


Figura 6.59. Ensayos reológicos relacionados con la respuesta temporal para el medio *Velázquez* de Natural Pigments. **A.** Ciclos de histéresis tixotrópica (1 min de agitación a velocidad máxima) **B.** Ensayos de “creep-recovery”.

6.3.2.5 Recetas de artistas del siglo XX

A continuación se realiza el estudio de tres aglutinantes de artistas de la edad moderna, que han sido reproducidos por tres marcas comerciales diferentes, respetando las recetas originales y empleando materiales tradicionales en todos los casos. Los dos primeros, *Wilson*

(*Natural Pigments*) y *Claude Yvel (Kremer Pigmente)*, presentan un aspecto visual similar, siendo los dos viscosos y de color amarillo claro, mientras que el tercero *Xavier Langlais (Lefranc et Bourgeois)* tiene un aspecto blanquecino y su textura es líquida (Fig. 6.60).

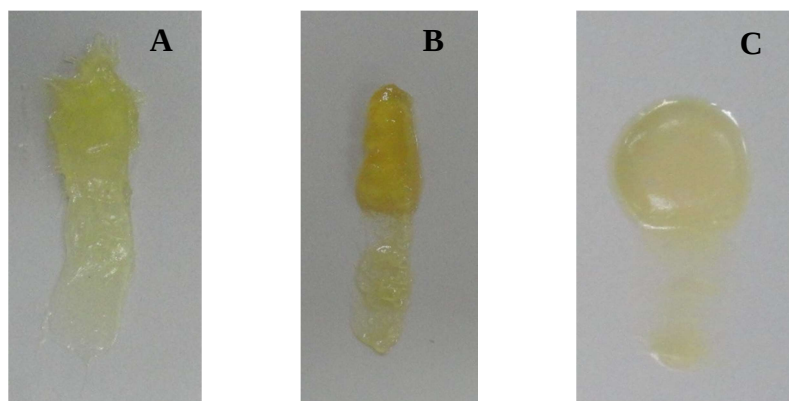


Figura 6.60. Apariencia visual de los aglutinantes clasificados como *Recetas de artistas del siglo XX*. **A** Wilson (*Natural Pigments*), **B** Claude Yvel (*Kremer Pigmente*), **C** Xavier Langlais (*Lefranc et Bourgeois*).

En los ensayos de viscosidad en función del esfuerzo de cizalla (Fig. 6.61A) observamos que el aglutinante *Wilson* es el más viscoso y soporta esfuerzos de cizalla más altos. Por otra parte, a los medios *Xavier Langlais* y *Claude Yvel* le corresponden viscosidades iniciales y esfuerzos umbrales que son tres órdenes de magnitud inferior (Figura 6.62). Sin embargo, los ángulos de desfase de los medios de *Natural Pigments* y *Kremer Pigmente* son similares (Fig. 6.61.B)¹⁰⁰.

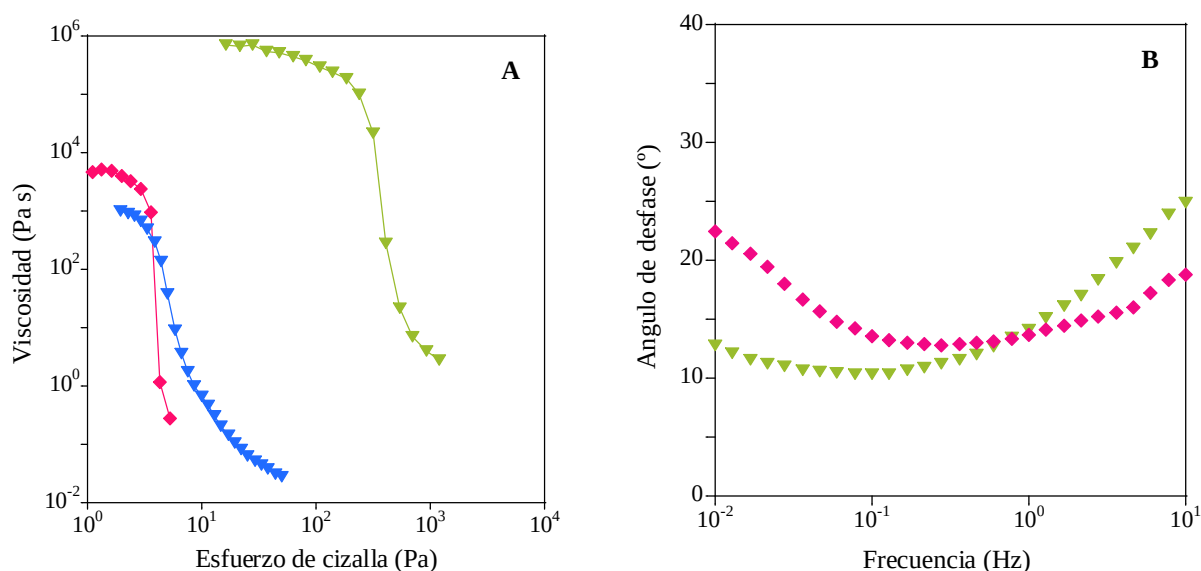


Figura 6.61. Propiedades reológicas de los aglutinantes calificados como *Recetas de artistas del Siglo XX*. **A.** Curvas de viscosidad en función del esfuerzo de cizalla. **B.** Ángulo de desfase en función de la frecuencia. \blacktriangledown Wilson (*Natural Pigments*), \blacklozenge Claude Yvel (*Kremer Pigmente*), \blacktriangledown Xavier Langlais (*Lefranc et Bourgeois*).

¹⁰⁰ Como ya se indicó en el apartado 6.2.2, las medidas oscilatorias del medium Xavier Langlais no pudieron realizarse, ya que no se detectaba correctamente la zona lineal en el reómetro utilizado.

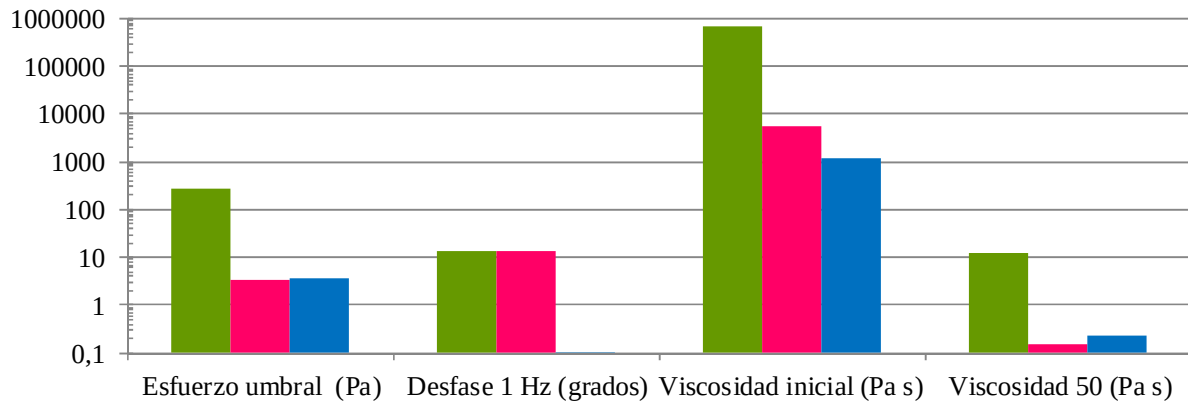


Figura 6.62. Parámetros reológicos característicos de los aglutinantes clasificados como *Recetas de Artistas del Siglo XX* ▼ Wilson (Natural Pigments), ◆ Claude Yvel (Kremer Pigmente), ▼ Xavier Langlais (Lefranc et Bourgeois).

En cuanto a los ensayos de respuesta temporal (Fig. 6.63), se vuelve a observar una gran diferencia de comportamiento del medio *Wilson* con respecto a los otros dos; se constata que este medio presenta una gran recuperación elástica tras una pérdida de un 50%. Sin embargo los otros dos medios pierden más de un 90% del módulo elástico en la agitación y no presentan ninguna recuperación tras el reposo.

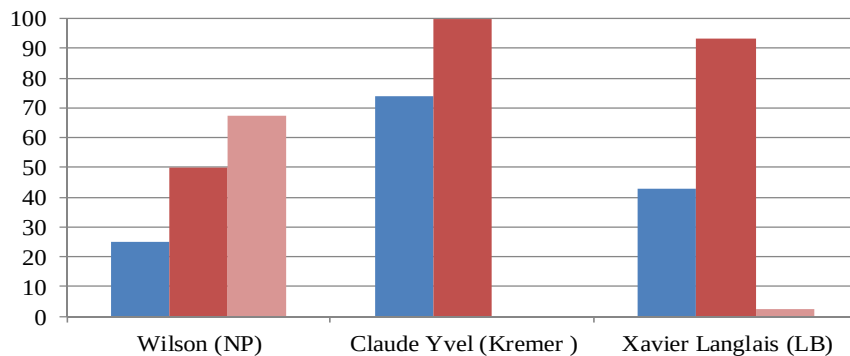


Figura 6.63. Porcentajes obtenidos comparando viscosidad y módulo elástico antes y después de 1 min de agitación a 10 s^{-1} de los aglutinantes clasificados como *Recetas de Artistas del Siglo XX* ■ Pérdida de viscosidad, ■ Pérdida de elasticidad ■ Recuperación de elasticidad tras reposo.

A continuación (Fig. 6.64) se exponen los ensayos de ciclos y creep-recovery para el medio *Claude Yvel*, que son particularmente interesantes, ya que muestran un *overshoot* importante, relacionado con la elasticidad de la muestra [Mewis y Wagner, 2009], y una apreciable área tixotrópica, que está en concordancia con la gran pérdida de viscosidad sufrida en la agitación. Hay que destacar que tras la agitación, la curva de descenso es totalmente newtoniana, llegando hasta esfuerzos cero.

Por otra parte, el ensayo de *creep* corresponde al de un líquido típicamente viscoso, que responde al modelo de Maxwell de un amortiguador [Mezger, 2014; Hernández, 2017], como se indicó en la Figura 4.9. Esto explica la nula recuperación elástica indicada en la Figura 6.63.

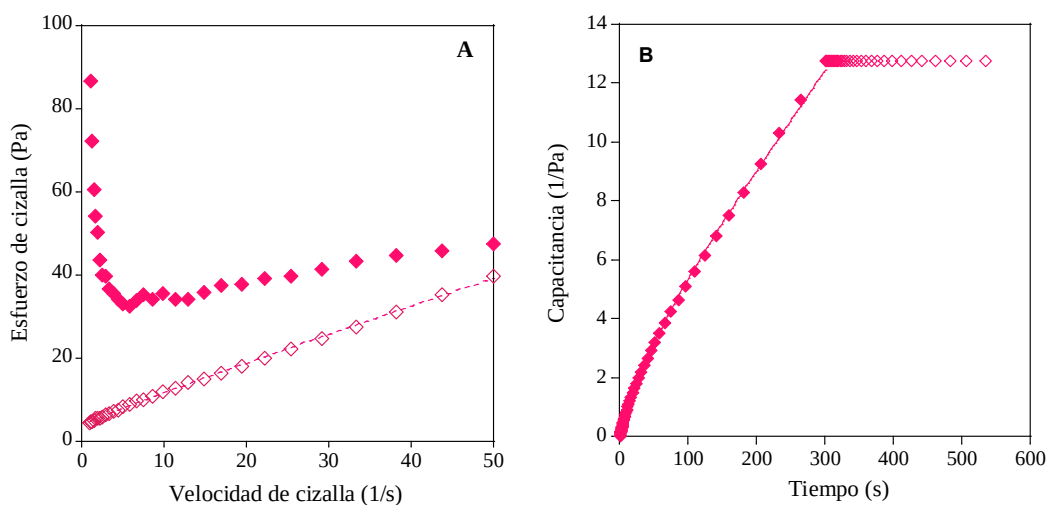


Figura 6.64. Ensayos reológicos relacionados con la respuesta temporal para el medio *Claude Yvel* de Kremer Pigmente. **A.** Ciclos de histéresis tixotrópica (1 min de agitación a velocidad máxima). **B** ensayos de “creep-recovery”.

6.3.3 En relación a su composición

6.3.3.1 Megilps/Combinaciones de aceite y resina

Como hemos expuesto en el apartado 1.2.1, el medium *megilp* era un aglutinante creado en el siglo XIX a base de aceite y resinas con el objetivo de reconstruir la supuesta receta perdida de los grandes maestros. Bajo esta denominación general se incluyen los aglutinantes que se analizan a continuación, todos ellos realizados con recetas actuales, con materiales sintéticos exceptuando *Flemish Maroger* para cuya preparación se sigue una receta tradicional. Como se puede ver en la Figura 6.65 todos ellos difieren en su apariencia, aunque su consistencia es parecida.

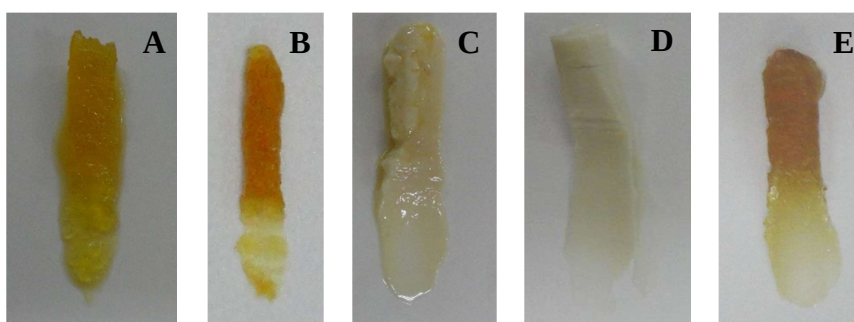


Figura 6.65. Apariencia visual de los aglutinantes clasificados como *Megilps / Combinaciones de aceite y resinas*: **A** Flemish Maroger (Old Masters Maroger), **B** Van Eyck (Sennelier), **C** Maroger (Roberson), **D** Neomegilp (Schmincke), **E** Flamenco (Lefranc et Bourgeois).

Como se puede observar en las Figuras 6.66 y 6.67, existen características comunes entre la mayoría de ellos, aunque difiere de forma significativa, en cuanto a viscosidades iniciales y esfuerzo umbral, el medio *Van Eyck*. Esta diferencia llevar a pensar en una composición

diferente, cualitativa o cuantitativa; no obstante, esta deducción no deja de ser una hipótesis puesto que no conocemos las cantidades empleadas de cada uno de los ingredientes.

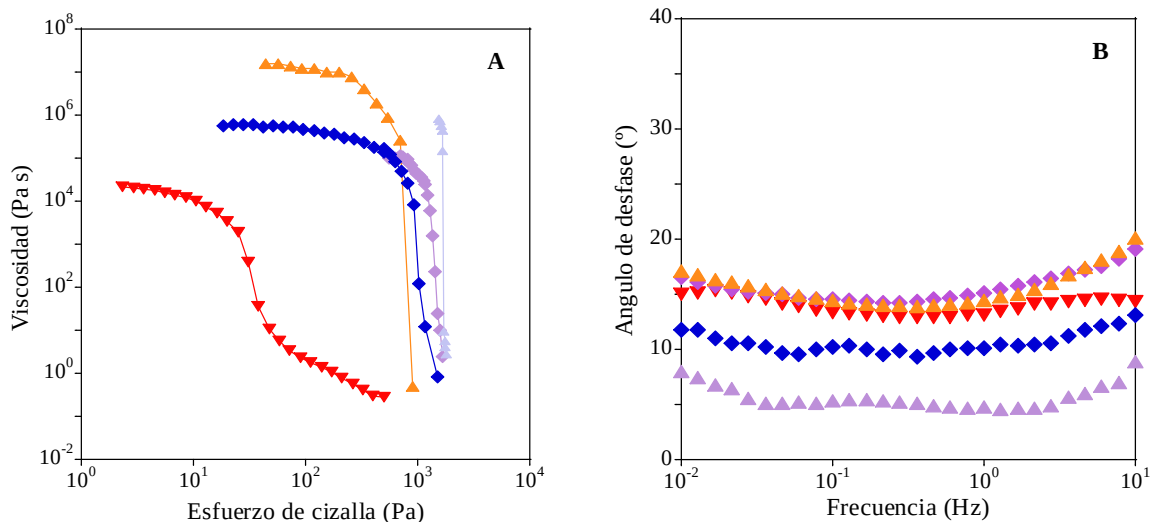


Figura 6.66. Propiedades reológicas de los aglutinantes clasificados como *Megilps / Combinaciones de aceite y resinas*. **A.** Curvas de viscosidad en función del esfuerzo de cizalla. **B** Ángulo de desfase en función de la frecuencia. ▲ Flemish Maroger (Old Masters Maroger), ▼ Van Eyck (Sennelier), ▲ Maroger (Roberson), ◆ Neomegilp (Schmincke), ◆ Flamenco (Lefranc et Bourgeois).

Por otra parte, las viscosidades en agitación sí son similares en todos lo medios (Fig. 6.67), o sea que se comportarían de la misma forma al ser aplicados con el pincel.

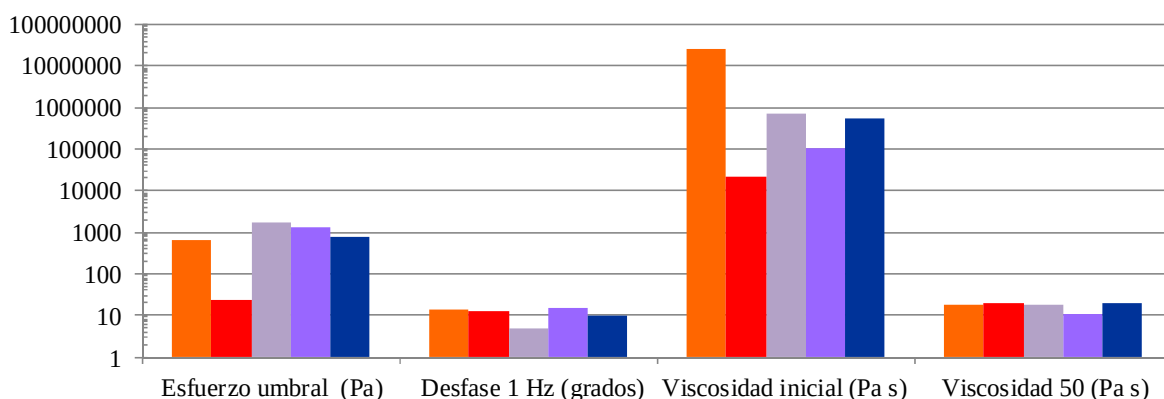


Figura 6.67. Parámetros reológicos característicos de los aglutinantes clasificados como *Melgips / Combinaciones de aceite y resinas* ▲ Flemish Maroger (Old Masters Maroger), ▼ Van Eyck (Sennelier), ▲ Maroger (Roberson), ◆ Neomegilp (Schmincke), ◆ Flamenco (Lefranc et Bourgeois).

En los estudios de pérdida y recuperación se observa cómo los mediums *melgip* no recuperan apenas tras el reposo, mientras que el medium *Flamenco* recupera un 80%. En un punto intermedio se encuentran el medium *Van Eyck* y *Neomegilp*. Por otra parte, en todos ellos se produce un decaimiento de la viscosidad con el tiempo, de más del 40% en casi todos ellos.

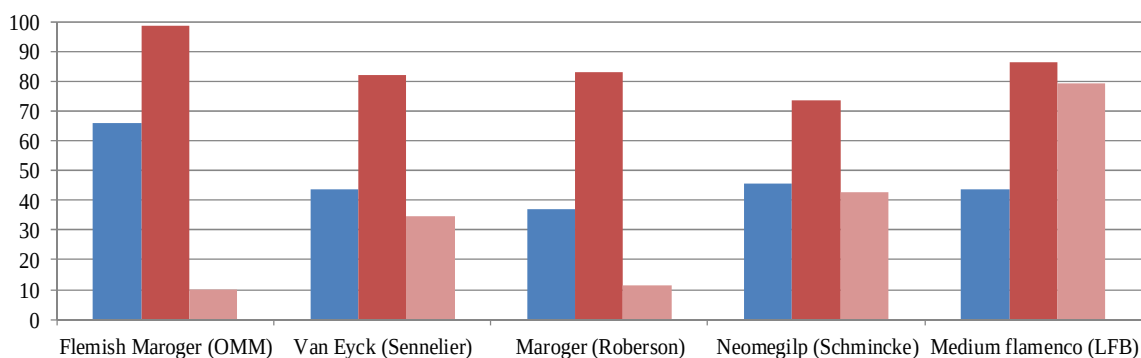


Figura 6.68. Porcentajes obtenidos comparando viscosidad y módulo elástico antes y después de 1 min de agitación a 10 s^{-1} de los aglutinantes calificados como *Melgips* / Combinaciones de aceite y resinas ■ Pérdida de viscosidad, ■ Pérdida de elasticidad ■ Recuperación de elasticidad tras reposo.

En la Figura 6.69 se comparan los ciclos de histéresis tixotrópica y los creep-recovery obtenidos para los medios *Van Eyck* de Sennelier y *Neomegilp* de Schmincke.

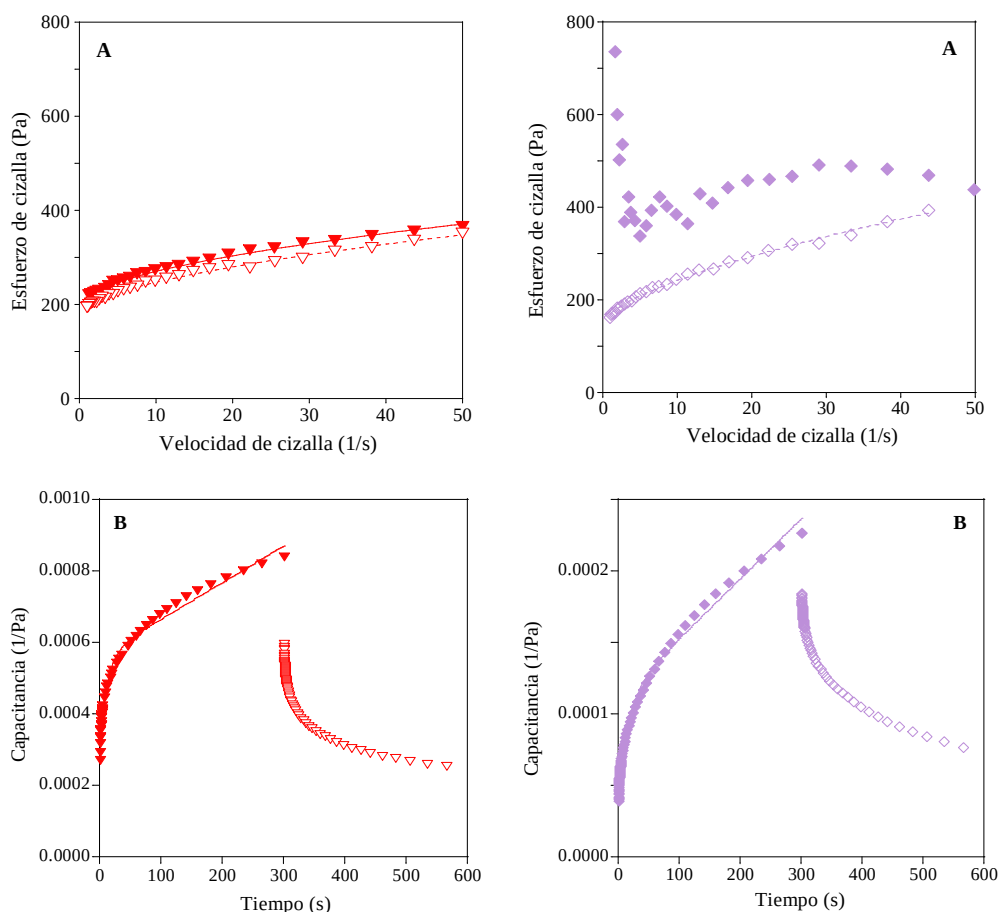


Figura 6.69. Ensayos reológicos relacionados con la respuesta temporal para medios *Melgips*. **A.** Ciclos de histéresis tixotrópica (1 min de agitación a velocidad máxima). **B.** Ensayos de "creep-recovery" ▼ Van Eyck (Sennelier). ◆ Neomegilp (Schmincke).

Se observa en ambos que las curvas de bajada son muy similares. Sin embargo, mientras que el medium *Van Eyck* tiene una curva de ascenso suave y que hace que casi no se aprecie el

área tixotrópica, el medio *Neomelgip* ofrece un *overshoot* importante y una curva de subida con mucho “ruido”.

Este comportamiento puede relacionarse con las curvas de creep-recovery, ya que en la del medio *Neomelgip* corresponde a un comportamiento más tipo viscoso, y por tanto con menor estructuración.

6.3.3.2 Medios de aceite y cera

Como se comentó en el apartado 6.3.2.1., todos los aglutinantes que responden a “recetas italianas” tienen cera en su composición. Atendiendo a lo mencionado en el Capítulo 1, esta adición podría tener relación con la información recogida en diferentes fuentes bibliográficas. Recordemos que Laurie en su estudio histórico menciona la presencia de cera en los iconos griegos del siglo VI a.C. y el uso extendido de la misma hasta los siglos XIV y XV; mientras que Maroger cuando habla de los aglutinantes de la escuela veneciana (Giorgione, Tiziano y Tintoretto) hace referencia a la importancia de la cera por diferentes motivos: mantiene la pureza del color y permite dar cuerpo a la pincelada.

Como se comentó en el apartado 6.3.2.1, todos los aglutinantes que responden a “recetas italianas” tienen cera en su composición. Atendiendo a lo mencionado en el Capítulo 1, esta adición podría deberse a las siguientes fuentes: recordemos que Laurie en su estudio histórico menciona la presencia de cera en los iconos griegos del siglo VI a.C. y el uso extendido de la misma hasta los siglos XIV y XV; mientras que Maroger cuando habla de los aglutinantes de la escuela veneciana (Giorgione, Tiziano y Tintoretto) lo hace indicando la importancia de la cera por diferentes motivos: mantiene la pureza del color y permite dar cuerpo a la pincelada.

Debemos atender también, desde el punto de vista de la práctica pictórica, que además de las cualidades descritas anteriormente, el aglutinante a la cera seca con mayor rapidez y permite un trabajo *alla prima*, propio de la conocida como *pintura directa*.

Del mismo modo, se debe tener precaución con la afirmación del fabricante de que el color de la cera no altera al del pigmento original pues, la cera no clarificada como la empleada en *Italian wax* por *Old Masters Maroger* oscurece los colores con una gran probabilidad si bien es cierto también que ese oscurecimiento podría recordar al de las pinturas al óleo envejecidas naturalmente y este efecto resultaría especialmente atractivo a pintores del siglo XIX.

Siguiendo el camino iniciado por las mezclas de aceite y resina, a lo largo del siglo XX se crearon una serie de recetas que sustituían a esta última con el objetivo de mejorar el secado de las mismas y aumentar su opacidad. Actualmente en el mercado se encuentran por un lado los sintéticos elaborados por *Sennelier*, *Lefranc et Bourgeois* y *Roberson* con ceras minerales y por otro lado los creados con materiales tradicionales (aceite y cera de abejas) como *Old Masters Maroger* y *Natural Pigments* (Figura 6.70).

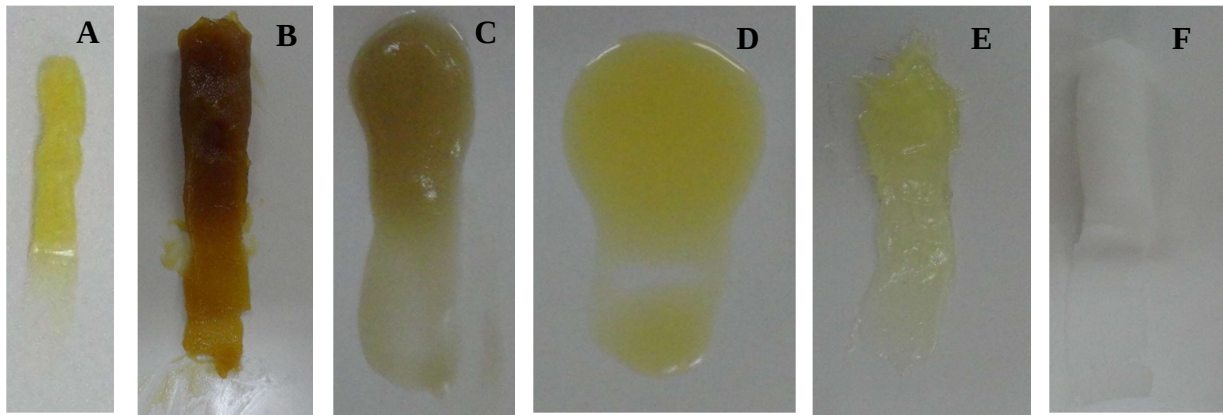


Figura 6.70. Apariencia visual de los aglutinantes clasificados como *Medios de aceite y cera*: **A** Veronese (Sennelier), **B** Italian wax (Old Masters Maroger), **C** Veneciano moderno (Lefranc et Bourgeois), **D** Veneciano antiguo (Lefranc et Bourgeois), **E** Wilson (Natural Pigments), **F** Impasto (Roberson).

En la Figura 6.71 se observa la caída de la viscosidad en relación al esfuerzo de cizalla. Como vemos, el *Medium Impasto* es el que mayor viscosidad tiene de los cuatro aunque es el *Veronese* el que mayor esfuerzo necesita para fluir. Tanto *Impasto* como *Italian Wax* presentan un alto esfuerzo umbral, especialmente el primero que muestra una caída de 6 órdenes de magnitud. Destaca el medio *Veneciano antiguo* por su baja viscosidad como ya se ha comentado anteriormente.

Por tanto, se puede decir que no se observa ningún patrón común entre estos medios (Fig. 6.71 y 6.72), ya que existe una gran variabilidad de características reológicas, seguramente debida a la diferente tipo y cantidad de cera empleada.

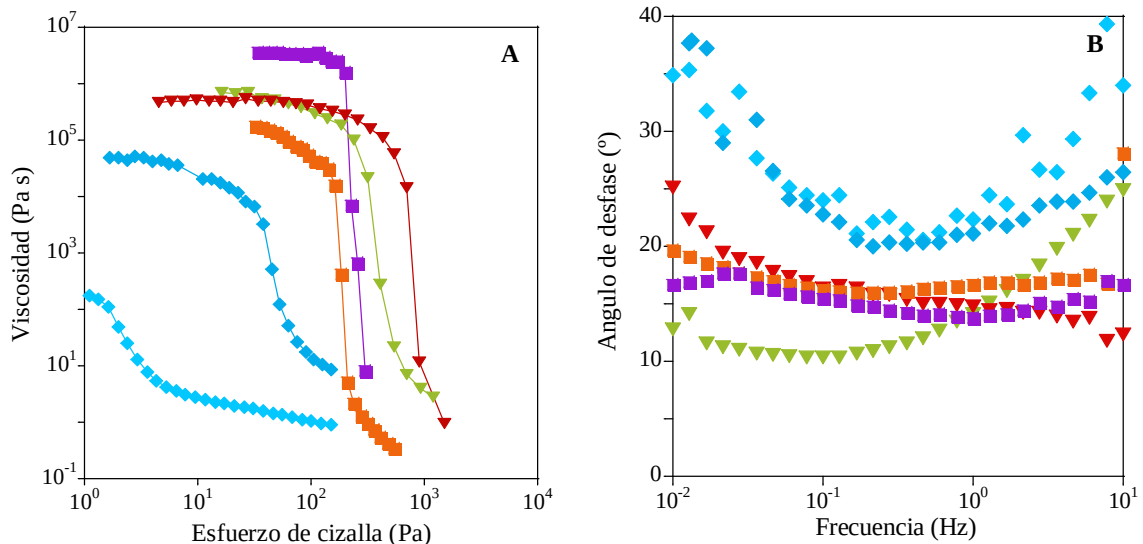


Figura 6.71. Propiedades reológicas de los aglutinantes clasificados como *Medios de aceite y cera* / *Combinaciones de aceite y resinas*. **A.** Curvas de viscosidad en función del esfuerzo de cizalla. **B** Ángulo de desfase en función de la frecuencia. ▼ Veronese (Sennelier), ■ Italian wax (Old Masters Maroger), ◆ Veneciano moderno (Lefranc et Bourgeois), ◇ Veneciano antiguo (Lefranc et Bourgeois), ▼ Wilson (Natural Pigments), ■ Impasto (Roberson).

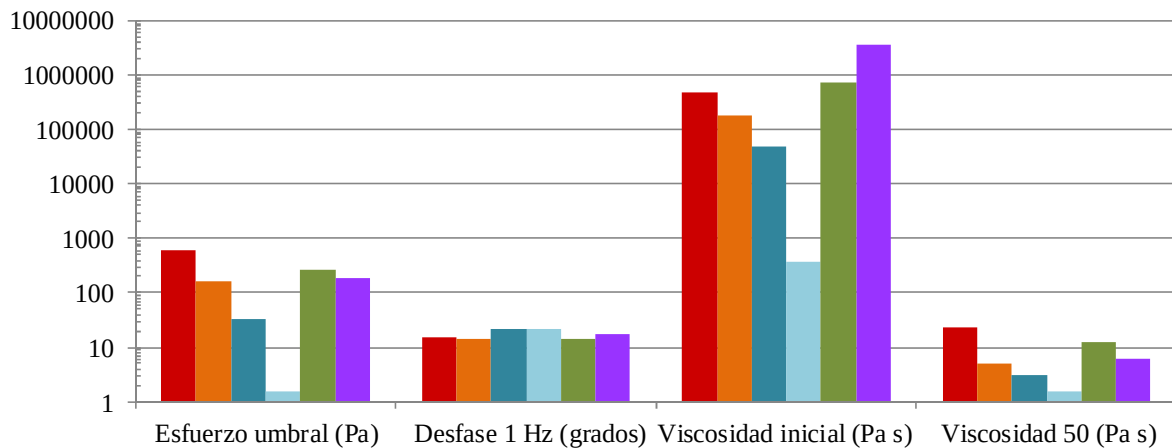


Figura 6.72. Parámetros reológicos característicos de los aglutinantes clasificados como *Medios de aceite y cera* ▲ Veronese (Sennelier), ■ Italian wax (Old Masters Maroger), ◆ Veneciano moderno (Lefranc et Bourgeois), ◆ Veneciano antiguo (Lefranc et Bourgeois), ▼ Wilson (Natural Pigments), ■ Impasto (Roberson).

En los ensayos de pérdida y recuperación de la estructura que hemos realizado (Fig. 6.73), las características individuales ya han sido analizadas de forma pormenorizada en los apartados anteriores. En este caso se debe indicar que tampoco se observa ningún patrón común, aunque sí se observan altas recuperaciones (excepto en el caso del medio *Italian wax*).

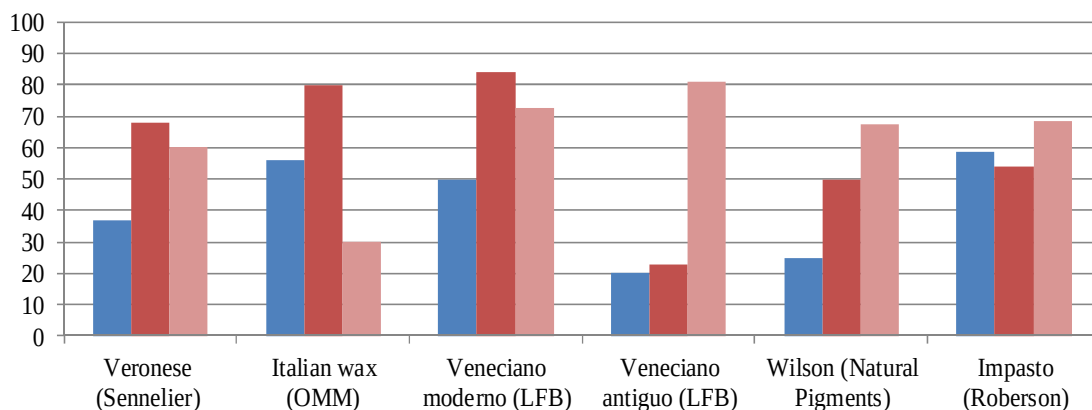


Figura 6.73. Porcentajes obtenidos comparando viscosidad y módulo elástico antes y después de 1 min de agitación a 10 s^{-1} de los aglutinantes clasificados como *Medios de aceite y cera* ■ Pérdida de viscosidad, ■ Pérdida de elasticidad ■ Recuperación de elasticidad tras reposo.

Estas diferencias de comportamientos quedan patentes también en los ensayos de ciclos y creep-recovery (Fig. 6.74). Los mayores valores de esfuerzos se corresponden con las deformaciones menores para el medio *Van Eyck*, que presenta un *overshoot* en la curva de subida y un alto esfuerzo umbral en la curva de descenso. Por otra parte, el medio *Veneciano moderno* es el que muestra los valores más altos de deformación y no presenta esfuerzos umbrales en los reogramas de ascenso y descenso [Aguilar, 2009]. El medio *Veronese* ofrece deformaciones intermedias, con una tendencia con algo más de componente elástica y ofrece un área tixotrópica clara, con esfuerzos umbrales tanto en el reograma de ascenso como en el de descenso.

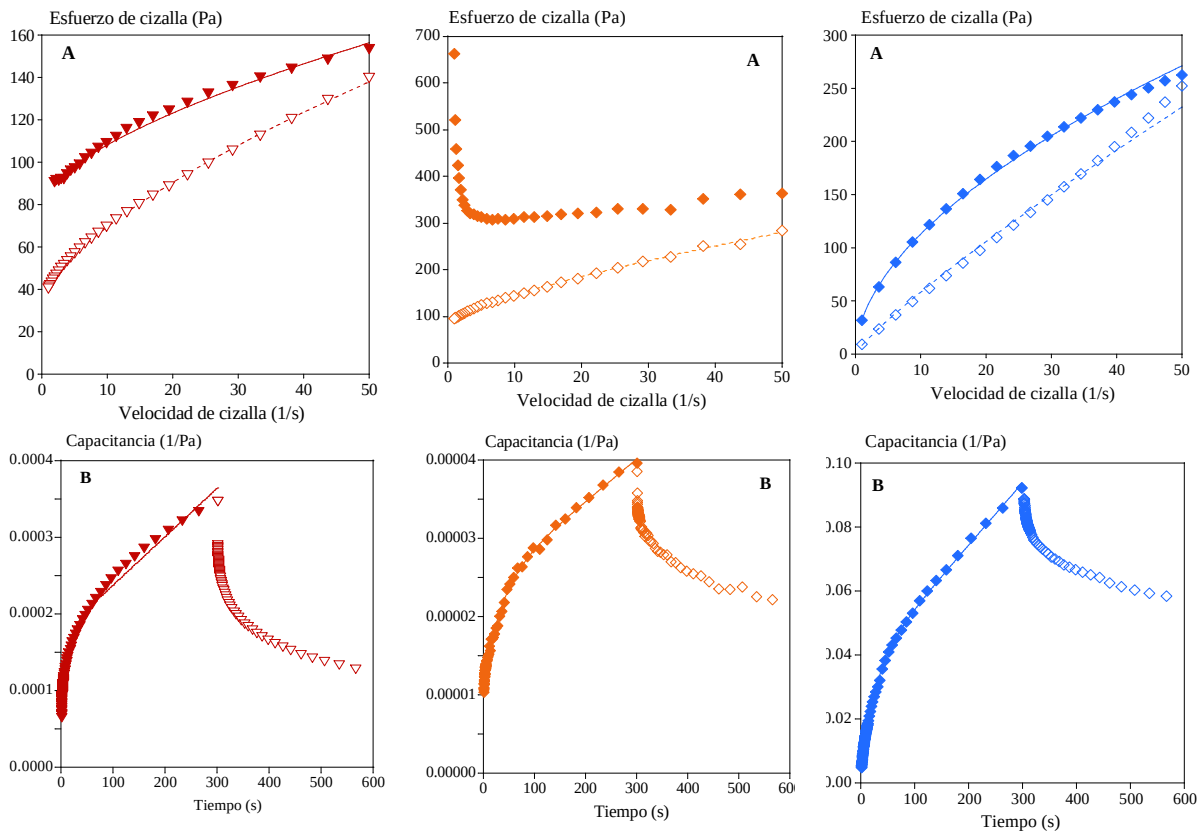


Figura 6.74. Aglutinantes calificados como *Medios de aceite y cera* atendiendo a su composición **A**. Ciclos de histéresis tixotrópica (1 min de agitación a velocidad máxima). **B** Ensayos de “creep-recovery”. ▼ Veronese (Sennelier), ◆ Italian wax (Old Masters Maroger), ◆ Veneciano moderno (Lefranc et Bourgeois).

6.3.3.3. Medios alquídicos

Las grandes marcas comerciales han realizado una gran apuesta en estos últimos años por los aglutinantes alquídicos (Fig. 6.75) que mantienen las mismas propiedades estéticas que los óleos tradicionales a base de aceites secantes pero con la notable ventaja de un secado mucho más rápido que estos.

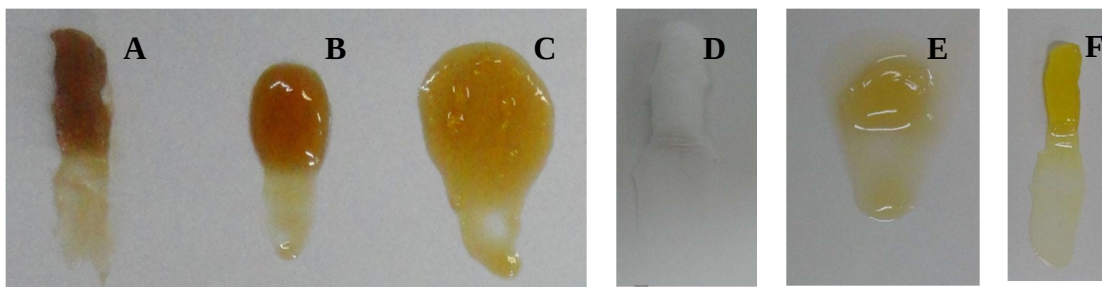


Figura 6.75. Apariencia visual de los aglutinantes clasificados *Medios alquídicos*: **A** Liquin Impasto (Winsor and Newton), **B** Liquin Original (Winsor and Newton), **C** Liquin Light Gel (Winsor and Newton), **D** Painting paste (Talens), **E** Alquídico (Lefranc et Bourgeois), **F** Oleoresgel (Natural Pigments).

En este caso observamos mediums con diferentes viscosidades (Figura 6.76.A): por un lado se encuentran los *Impasto* de *Winsor and Newton* y *Talens*, ambos con un esfuerzo umbral muy elevado con una viscosidad que cae a 10^3 Pa; en un punto intermedio se encuentran

Oleoresgel, *Liquin Original* y *Alquídico* con una viscosidad de 10^5 Pa s aproximadamente y, por último, *Liquin Light Gel*.

Por otra parte, el medio de *Natural Pigments* y *Liquin Light Gel* son los que mayor ángulo de desfase presentan y además con más variación con la frecuencia (Figura 6.76.B). El resto tienen valores menores, presentando por tanto, un predominio de la componente elástica, como se ha comentado anteriormente.

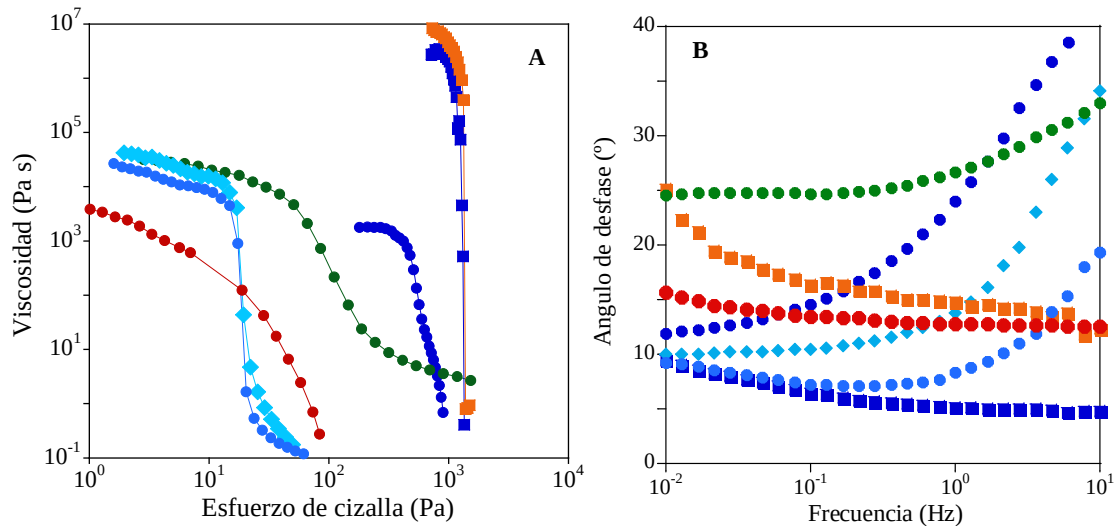


Figura 6.76. Propiedades reológicas de los aglutinantes calificados como *Medios alquídicos* **A.** Curvas de viscosidad en función del esfuerzo de cizalla. **B.** Ángulo de desfase en función de la frecuencia. ■ Liquin Impasto (Winsor and Newton), ◆ Liquin Original (Winsor and Newton), ● Liquin Light Gel (Winsor and Newton), ■ Painting paste (Talens), ● Alquídico (Lefranc et Bourgeois), ● Oleoresgel (Natural Pigments), ● Gel n'dry (Sennelier).

En la Figura 6.77 ya queda claro que no existe un patrón de comportamiento común, como ya se aprecia en la fotografía de la Figura 6.75 por las diferentes consistencias visuales. Por tanto, como ocurría en los apartados anteriores, el hecho de tener ingredientes comunes en su composición no da lugar a texturas o comportamientos reológicos similares, ya que depende mucho de la concentración de cada uno de ellos y el resto de ingredientes que pudieran estar presentes y cuyos datos no han facilitado sus fabricantes.

En cuanto a la respuesta temporal de los aglutinantes, se aprecia claramente en la Figura 6.78 que tampoco hay un patrón claro en el comportamiento de estos mediums. El único medio de este grupo que no ha sido analizado también en otra de las categorías discutidas anteriormente, es el *Medium Alquídico* de Lefranc et Bourgeois, en el cual se observa una gran caída de elasticidad en la agitación y una muy baja recuperación.

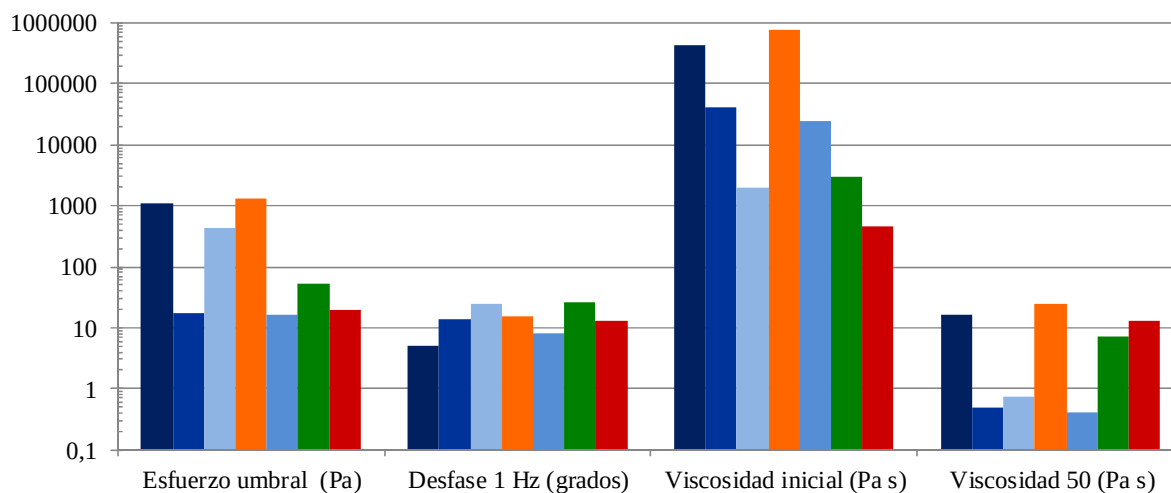


Figura 6.77. Parámetros reológicos característicos de los aglutinantes calificados como *Medios alquídicos* ▲ Veronese (Sennelier), ■ Italian wax (Old Masters Maroger), ■ Liquin Impasto (Winsor and Newton), ◆ Liquin Original (Winsor and Newton), ● Liquin Light Gel (Winsor and Newton), ■ Painting paste (Talens), ● Alquídico (Lefranc et Bourgeois), ● Oleoresgel (Natural Pigments), ● Gel n'dry (Sennelier).

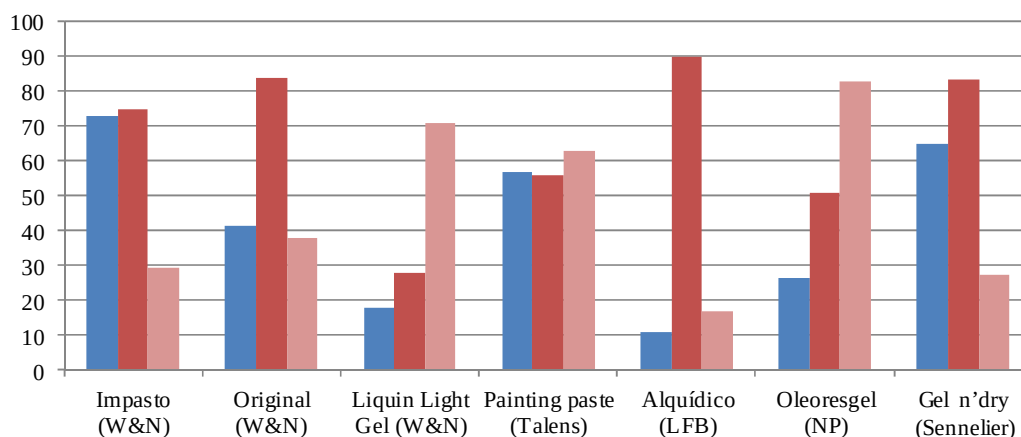


Figura 6.78. Porcentajes obtenidos comparando viscosidad y módulo elástico antes y después de 1 min de agitación a 10 s^{-1} de los aglutinantes clasificados como *Medios alquídicos* ■ Pérdida de viscosidad, ■ Pérdida de elasticidad ■ Recuperación de elasticidad tras reposo.

Por último, en la Figura 6.79 se muestran tres comportamientos diferentes en los ciclos de histéresis y los ensayos de *creep-recovery*. Los reogramas de ascenso y descenso de *Liquin Original* y *Alquídico* encierran un área de tixotropía similar y poco apreciable, y con valores de esfuerzos umbrales similares para ambas curvas. Estos resultados concuerdan con las similares curvas de flujo de la Figura 6.77 y con los valores más bajos de pérdida de viscosidad registrados en la Figura 6.78. Por otro lado, los ensayos de *creep-recovery* muestran diferencias interesantes entre los tres medios. *Liquin Original* y *Alquídico* presentan muy poca recuperación, aunque hay que destacar que las deformaciones del medio *Alquídico* son dos órdenes de magnitud menores.

Sin embargo, el medio *Liquin Impasto* es completamente diferente, con mayor pseudoplasticidad mostrada en los reogramas y una importante área tixotrópica, en

concordancia con la pérdida de viscosidad mostrada en la Figura 6.78. Las curvas de *creep-recovery* de este aglutinante son las características de un medio altamente elástico (Fig. 4.10) y muy estructurado, con un valor alto de la deformación instantánea inicial y una gran recuperación, lo cual concuerda con los valores más bajos mostrados para el ángulo de desfase en la Figura 6.76.B, y constante en todo el rango de frecuencias estudiado.

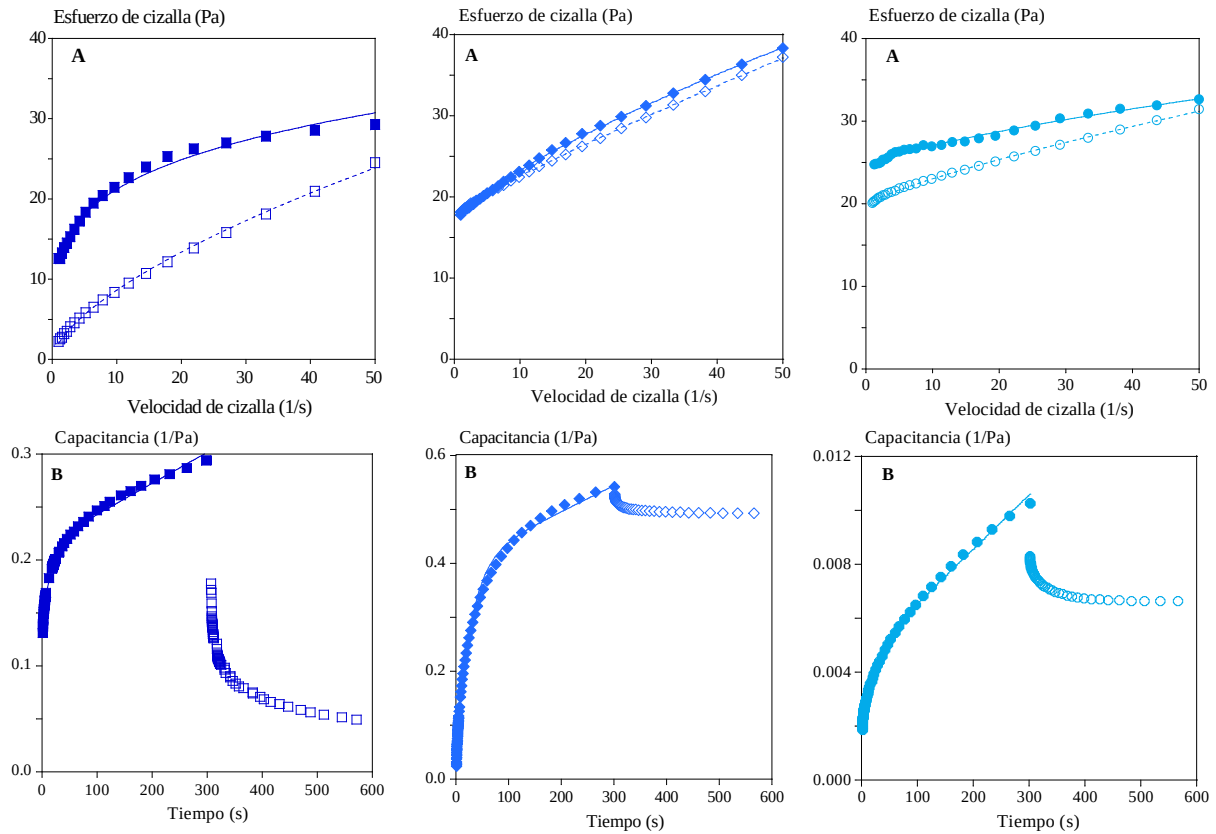


Figura 6.79. Aglutinantes calificados como *Medios alquídicos* atendiendo a su composición. **A** Ciclos de histéresis tixotrópica (1 min de agitación a velocidad máxima). **B**. Ensayos de “creep-recovery” ■ Liquin Impasto (Winsor and Newton), ◆ Liquin Original (Winsor and Newton), ● Alquídic (Lefranc et Bourgeois).

CONCLUSIONES

La investigación realizada en esta Tesis Doctoral ha estado centrada en el estudio de los aglutinantes grasos a los que se les atribuye un comportamiento tixotrópico en la literatura artística (manuales, tratados, etc), desde el siglo XV hasta el XX, y en el análisis de los herederos de estas antiguas recetas que actualmente son distribuidos por diferentes marcas comerciales.

El detallado estudio bibliográfico realizado junto con el desarrollo experimental llevado a cabo en esta investigación ha arrojado una serie de resultados, cuya interpretación ha llevado a las siguientes conclusiones:

1. Los tratados de los siglos XV y XVI evidencian el uso de diferentes combinaciones del aceite con distintos, desde el huevo, hasta las resinas. En estos textos se afirma el carácter especial de dichas combinaciones, pero sin concretar de forma exacta el porqué de esta afirmación.

El uso de combinaciones formadas por resinas es mencionado en textos correspondientes a todas las épocas consultadas, tenían por finalidad modificar propiedades físicas como el brillo, el secado, la textura, la viscosidad. Sin embargo, hay que indicar que la modificación de la viscosidad no es un factor determinante en la naturaleza tixotrópica del aglutinante.

2. Según los textos consultados, los materiales que forman los aglutinantes calificados tradicionalmente como tixotrópicos presentaban una composición común basada generalmente en la combinación de diferentes sustancias. Obviamente, en todos los casos, el componente fundamental es un aceite secante (aceite de linaza o de nuez) al que se añadían otros productos con diferentes funciones. Algunos aportan resistencia y rigidez (resina dammar, almáciga o sandaraca y/o goma arábiga), otros actúan como plastificantes o modificadores de la rigidez de los anteriores (cera de abejas y/o huevo), disolventes (esencia de trementina o espliego) y, opcionalmente, se añadían secativos (litargirio u óxido de plomo). Actualmente, debido a su toxicidad, los secativos de plomo han sido sustituidos por el secativo de cobalto y zirconio.

Hay que señalar que en las recetas consultadas se exponen los ingredientes y sus proporciones, sin embargo, en ningún caso se especifica su proceso de preparación y aplicación.

3. El libro de Ibbetson *An Accidenc or Gamut of Painting in Oil and Water* publicado en el año 1803, es el primer texto en el que se muestra claramente una receta de aglutinante graso al que se le atribuye el comportamiento del utilizado por los grandes maestros. El aglutinante así preparado se dio a conocer comercialmente como *gumption* y este producto, junto con el *megilp* también referenciado en el texto de Ibbetson, continuará siendo utilizado hasta bien entrado el siglo XX.
4. Tanto el texto de Eastlake (1847) como el de Maroger (1948) han sido tomados como libros de referencia y, a este respecto, buena parte de los manuales de pintura publicados

con posterioridad recogen las recetas descritas por estos autores a modo de argumento de autoridad, pero sin haber sido contrastadas con estudios científicos.

5. Hay escasas evidencias científicas que confirmen la combinación de diferentes materiales en los aglutinantes utilizados por pintores antiguos como Van Eyck, Rubens, Van Dyck, Tiziano...etc. En los casos en los que se ha detectado de la presencia de otros materiales ésta lo es de forma puntual.

Por otra parte, es posible que la identificación de estos otros materiales pueda deberse a las migraciones de diferentes compuestos empleados en procesos de restauración.

6. Sin embargo, y en relación con el punto anterior, sí hay evidencias científicas y literarias de que el uso de aglutinantes grasos formados por la combinación de diferentes materiales, ha sido una práctica común durante los siglos XIX y XX. Artistas como Reynolds y Turner, los han empleado y, además, han sido preparados por los propios artistas y, por tanto, también han sido comercializados. No obstante, no se puede afirmar que estas combinaciones de aglutinantes fueran de naturaleza tixotrópica.

7. El uso del término "tixotropía" en la literatura artística parece no sólo haber sido usado de forma incorrecta sino que también ha sido introducido por algunos autores contemporáneos como Van de Wetering, para justificar la introducción de la leyenda de la tixotropía en la pintura antigua.

Siguiendo con este planteamiento, actualmente algunas conocidas marcas comerciales fabrican aglutinantes a los que les atribuyen un comportamiento tixotrópico, sin ningún tipo de demostración científica en la que apoye esta afirmación. Asimismo, y por motivos puramente comerciales, son declarados como herederos de las antiguas recetas supuestamente empleadas por los grandes maestros de la pintura.

8. Los textos artísticos, manuales, etc. elaborados a partir de 1927, (año en que Péterfi aporta la primera definición de tixotropía, dos años antes de la consolidación de la Reología como disciplina científica) que atribuyen esta propiedad a ciertos aglutinantes o bien describen su comportamiento como *“una masa que secaba al estar en reposo y que recuperaba su estructura al entrar en contacto con el pincel”* hacen un uso incorrecto del término físico. La razón de esta confusión es que el comportamiento descrito, en la actualidad corresponde a la definición de otra propiedad reológica, la *pseudoplasticidad*. Actualmente, la Reología afirma que la tixotropía se refiere a una disminución de la viscosidad del fluido al aumentar el tiempo de cizalla, a una velocidad constante, con una posterior recuperación de la viscosidad inicial tras un tiempo de reposo. Esta recuperación se relaciona con la *viscoelasticidad* de las muestras.

9. Se ha llevado a cabo la caracterización reológica básica de un total de 26 aglutinantes ofertados por 9 marcas comerciales tanto europeas como americanas. Para ello se han realizado medidas de flujo (viscosidad) y viscoelasticidad lineal y se ha diseñado un protocolo para analizar la tixotropía y la recuperación elástica de las muestras. Ante la

dificultad de obtener resultados aceptables y reproducibles por la complejidad en la composición de las muestras se han debido ajustar las condiciones y protocolos de medida para caracterizar las muestras de manera eficaz.

10. La mayoría de los aglutinantes ensayados han resultado ser altamente pseudoplásticos, con una meseta de viscosidad inicial constante de valores muy elevados, que se corresponde con la consistencia semisólida apreciada visualmente. A excepción de los aglutinantes de tempera, que son mucho más líquidos, las caídas de viscosidad son de entre 4 y 6 órdenes de magnitud generalmente, de forma que la viscosidad correspondiente a las velocidades de agitación del pincel son de 1-10 Pa s (la viscosidad del aceite de linaza cocido, base de los aglutinantes, es de 0.02 Pa s).
11. Los ensayos realizados para analizar la viscoelasticidad de los aglutinantes revelan que se trata de sistemas estructurados, clasificados reológicamente como geles débiles, con un claro predominio de la componente elástica sobre la viscosa.
12. En general, la viscosidad de los aglutinantes medida a velocidad constante, disminuye al aumentar el tiempo de agitación, y presentan una cierta recuperación del módulo elástico tras 15 minutos de reposo; por lo cual se puede hablar de existencia de tixotropía en la mayoría de las muestras (excepto los medios de tempera).
13. Los reogramas realizados en función del esfuerzo de cizalla revelan la existencia de un determinado valor del esfuerzo para el cual se produce un desmoronamiento del sistema, con caídas muy abruptas de viscosidad. Este fenómeno es particularmente visible en aquellos aglutinantes calificados por los fabricantes como muy viscosos, y se relaciona con el comportamiento descrito en los manuales.
14. Se ha comprobado que las propiedades reológicas medidas responden en general al comportamiento descrito por los fabricantes en la variedad de aglutinantes ofertada; en cuanto a las diferencias indicadas en *textura* y la descripción de su comportamiento físico, aunque existen confusiones terminológicas relacionadas con la práctica intuitiva y que no son rigurosamente científicas.
15. El análisis realizado agrupando los aglutinantes atendiendo a sus características comunes pone de manifiesto la existencia de unos comportamientos similares en los integrantes de cada grupo, que provienen de marcas comerciales diferentes. Obviamente, este patrón común es más patente en la agrupación realizada en relación a la consistencia, mientras que en la agrupación según la composición, se observa una tendencia común en los *melgip*, pero se aprecia variabilidad en los medios con cera y alquídicos, ya que deben existir importantes diferencias en la concentración de sus componentes.

Nuevas líneas de investigación abiertas

Aunque esta investigación ha permitido ampliar el conocimiento sobre los aglutinantes clasificados como tixotrópicos en la literatura artística y por las marcas comercializadas actualmente, son muchas las vías de investigación que han quedado abiertas.

Entre otras, estaría llevar a cabo la identificación de los componentes de los aglutinantes pictóricos investigados, con el fin de confirmar la información aportada por el fabricante y poder obtener conclusiones sobre el origen de las diferencias observadas en sus propiedades reológicas.

También sería de interés estudiar la posible interacción entre los diferentes pigmentos (especialmente los derivados del plomo) y aglutinantes que dan origen a diferentes comportamientos físicos y, consecuentemente, de envejecimiento.

Otra posible línea de trabajo sería reproducir a escala de laboratorio las recetas recogidas en los textos y manuales en los que se describen este tipo de aglutinantes y estudiar su comportamiento reológico.

BIBLIOGRAFÍA

- Abendschein, A. (1909) *The secret of the old masters*. New York: D.Appleton and company.
- Aguilar, M.P. (2009) *Mito y realidad. Estudio de los aglutinantes históricos calificados como tixotrópicos*. Tesis de Máster, Universidad Politécnica de Valencia.
- Alarcó, P. and Sedano, U. (2008) *Otto Dix. Retrato de Hugo Erfurth. Técnicas y secretos*. 1ª ed. Madrid: Museo Thyssen- Bornemisza.
- Alonso, J.V. (2013) *Pinturas, barnices y afines: composición, formulación y caracterización*. Tesis de Máster, Universidad Politécnica de Madrid.
- Armelin, E., Marti M., Rudé, E., Labanda, J. Llorens J.y Alemán, C. (2008) A simple model to describe the thixotropic behavior of paints. *Progress of organic coatings*, Vol. 57, I.3, pp. 229-235.
- Asbeck, W.K. Laiderman, M. y Van Loo, M. (1952) A high shear method of rating brushability of paints. *Journal of Colloid Science*, Vol.7, I. 3, pp. 306–315.
- Baeten, J., Romanus, K., Degryse, P., De Clerq, W., Poelman, H., Verbeke, K., Luypaerts, A., Walton, M., Jacobs, P., De Vos, D. and Waelkens, M. (2010) Application of a multi-analytical toolset to a 16th century ointment: identification as lead plaster mixed with beeswax. *Microchemical Journal*, Vol. 96, pp.227-234.
- Barnes, H.A. (1997) Thixotropy, a review. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, Vol. 70, I.1-2, pp. 1-33.
- Barnes, H.A. (1999) The yield stress a review or everything flows? *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, Vol. 81, pp. 133-178.
- Barnes, H.A. (2000) *A handbook of elementary rheology*. 1ª ed. Wales: The University of Wales Institute of Non-Newtonian Fluid.
- Barnes, H.A, Hutton, J.F. y Walters, K. (1993) *An introduction to Rheology*. 1ª ed. Amsterdam, Elsevier.
- Barros, J.M. (2001) Limpieza y técnicas pictóricas: transgresiones y experimentación con aglutinantes del siglo XIX. *Pátina*, Vol. 10-11, pp.188-197.
- Barros, J.M. (2001) Limpieza y técnicas pictóricas: transgresiones y experimentación con aglutinantes del siglo XIX. *Conservación y restauración de pintura II: textos*, Valencia: Editorial Universidad Politécnica de Valencia, pp.59-82.
- Barry J.R. y Cray M.S. (1965) Low shear viscometry in relation to brushing. *Rheologica Acta*, Vol. 4, I.4, pp.262-265.
- Bazzi, M. (1965) *Enciclopedia de las técnicas pictóricas*. Barcelona: Noguer.

Belchezt-Swenson, S. y Dent, P. (2007) Technical art history and archeometry III: an exploration of Rembrandt's painting and drawing techniques. *Revista Brasileira de Arqueometria, Restauração e Conservação*, Vol I, pp. 326-331.

Berger, G. (1904) *Beiträge zur Entwicklungsgeschichte der Maltechnik*, Munich: G.D.W Callwey.

Berry J.R. (1965) Low shear viscometry in relation to brushing. *Rheologica Acta*, Vol. 4, I. 4. pp 262-265.

Bingham, E.C. (1922) *Fluidity and plasticity*. New York: MacGraw-Hill.

Boger, D.V. y Walters, K (1993) *Rheological phenomena in focus*. Amsterdam: Elsevier.

Bomford, D., Brown, C. y Roy, A. (1996) *Rembrandt. Materiales, métodos y procedimientos del arte*, 1ª ed. Barcelona, Ediciones del Serbal.

Bomford, D., Kirby, J., Roy, A., Ruger, A. y White, R. (2006) *Art in the making. Rembrandt*, 2ª ed. London: National Gallery Company.

Bonaducce, I., Carlyle, L., Colombini, M.P., Duce, C., Ferrari, C., Ribechini, E., Selleri, P. y Tiné, M.R. (2012) New insights into the ageing of linseed oil paint binder: a qualitative and quantitative analytical study. *PLoS ONE*, Vol. 7, I.11.

Bouwman, E. y Van Gorkum, R. (2005) Alkyd paints and paint driers. *Coordination Chemistry Reviews*, Vol. 249, pp. 1709-1728.

Bouwman, E. y Van Gorkum, R. (2007) A study of new manganese complexes as potential driers for alkyd paints. *Journal of coatings technology research*, Vol.4, pp.491-503.

Brown, C. y Garrido, C. (1992) *Velázquez: técnica y evolución*, 1ª ed. Madrid, Museo Nacional del Prado.

Bruquetas, R. (2002) *Técnicas y materiales de la pintura española en los Siglos de Oro*. Madrid: Caylus.

Bruquetas, R. (2013) Tixotropía en pintura (rocio.bruquetas@mecd.es), 25 de septiembre de 2013 [acceso el día 24 -09-2013].

Bullet, T.R. (1965) Rheology in painting. *Rheologica Acta*, Vol. 4, I. 4, pp. 258–260.

Bühne, S., Wooker, A. y Linzmaier, A. (2009) Getting the best effect pigment orientation. *European Coatings Journal*, Vol. 9, pp.1-10.

Burleigh, D. (1903) *The painter in oil. A complete treatise and the principles and technique necessary to the painting of pictures in oil colours*. Boston, Lee and Sephard Publishers.

- Campbell, L., Billinge, R., Dunkerton, J., Foister, S., Kirby, J., Pilc, J., Roy, A., Spring, M. y White, R. (1997) Methods and materials of Northern European paintings in the National Gallery, 1400–1510. *National Gallery Technical Bulletin*. Vol. 18, pp. 6–35.
- Carlyle, L. (1990) British nineteenth-century oil painting instruction books: a survey of their recommendations for vehicles. Varnishes and methods of paint application. *Contributions of IIC Congress "Cleaning, retouching and coatings"*, pp. 76-80.
- Carlyle, L. (1993) Authenticity and adulteration: what materials were 19th century artists really using? *The Conservator, The journal of the United Kingdom Institute for Conservation*, Vol. 17, pp.-56-60.
- Carlyle, L. (1995) Art's sake: the materials and techniques of James Abott McNeill Whistler (1834-1903). *Historical Painting Techniques, Materials and Studio Practice*. Santa Monica: Getty Trust Publications, pp. 186-190.
- Carlyle, L. (1999) Paint driers discussed in the 19th-century british oil painting manuals. *Journal of the American Institute for Conservation*. Vol. 38, pp 66-82.
- Carlyle, L. (1999) Historically Accurate Reconstructions of Oil Painters' Materials: An overview of the Hart Project. Reporting Highlights of the Mayerné Programme. Netherlands Organisation for Scientific Research (NWO), pp. 63-77.
- Carlyle, L. (2002) *The artist' assistant: oil painting instruction manuals and handbooks in Britain 1800-1900: with reference to selected eighteenth-century sources*. London: Archetype.
- Carlyle, L. (2001) Historically Accurate Reconstructions of oil painting. *CCI Newsletter*, Vol. 27. Ottawa: Canadian Conservation Institute.
- Carlyle, L. (2005) Representing authentic surfaces for oil paintings: Experiments with 18th- and 19th-century varnish recipes. *Art of the Past, Sources and Reconstructions*, London: Archetype Publications, pp.82-90.
- Carlyle, L. y Wiltox, M. (2007) *Historically Accurate Reconstructions of artist' oil painting materials*. London, Tate Papers.
- Carlyle, L. y Wiltox, M. (2007) Historically Accurate Reconstructions of artist' oil painting materials. *Art of the Past, Sources and Reconstructions*, London: Archetype Publications, pp. 53-59.
- Carlyle, L. (2012) Exploring the grammar of oil paint through the use of historically accurate reconstructions. *Conservation of easel paintings*, London: Routledge, pp. 33-38.
- Cennini, C. (1982) *El libro del arte*. Madrid: Akal.

Champetier, G., Rabaté, H. (1956) *Chimie des Peintures, Vernis et Pigments*, Tome I. Paris: Dunod.

Church, A.H. (1915) *The chemistry of paints and paintings*, London: Seeley, Service & Co.Limited.

Clarke, M (2008) Nineteenth-century English artist's colourmen's archives as a source of technical information. *Art of the Past, Sources and Reconstructions*, London: Archetype Publications, pp 75-78.

Constable, W.G. (1954) *The painter's craft. Practices, Techniques and Materials*. New York: Dover Publications.

Cotte, M., Checroun, E., Susini, J., Dumas, P., Tchoreloff, P. Besnard, M. y Walter, Ph. (2006) Kinetics of oil saponification by lead salts in ancient preparations of pharmaceutical lead plasters and painting lead mediums. *Talanta*, Vol. 70, I. 5, p. 1136 – 1142.

Courty, J.M. y Kierlik, E. (2002) El aceite de Flandes. *Curiosidades de la ciencia*. N.314, pp.92-93.

Dalí, S. (1985) *50 secretos mágicos para pintar*. 2ªed. Barcelona: Caralt, 1985.

Da Vinci, L. (2004) *Tratado de pintura*. Madrid: Akal.

Davis, L. y Hallet, M. (2015) *Joshua Reynolds: experiments in paint*. London: Paul Holberton Publishing.

Delcroix, M. y Havel, M. (1988) *Phénomènes physiques et peinture artistique*. Puteaux: Erec.

Demers, V., Turense, S. y Scalzo, O. (2015) Impact of binders on viscosity of low-pressure power injection molded Inconel 718 superalloy. *Journal of Materials Science*, Vol. 50, pp. 2893-2902.

Dent, P. y Belchetz – Swenson, S. (2014) Rembrandt and burnt plate oil: new observations and proposals on Rembrandt's painting medium. *Approaching the Art of the Past: Sources & Reconstructions*, London: Archetype Publications, Vol I, pp. 107-110.

De Viguerie, L., Cotte, M., Lequeux, F. y Walter, P. (2008) New insights on the glaze technique through reconstruction of old glaze medium formulations. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Volume 331, Issues 1-2, pp. 119-125.

De Viguerie, L., Cotte, M., Lequeux, F., Walter, P. y Moutard-Martin, T. (2009) Historical evolution of oil painting media: A rheological study. *Comptes Rendus Physique*, Volume 10, Issue 7, pp. 612-621.

Dietemann, P. (2003) *Towards More Stable Natural Resin Varnishes for Paintings. The aging of triterpenoid resins and varnishes*. Tesis Doctoral, Swiss Federal Institute of Technology (ETC) Zurich.

Dikinson, E (2009) Hydrocolloids as emulsifiers and emulsion stabilizers. *Food Hydrocolloids*, Vol. 23, 1473-1482.

Dimond, J. (2004) The cleaning of two paintings by Turner. *Conservation Journal* Spring 2004, Issue 46, [en línea].

Disponible en: <http://www.vam.ac.uk/content/journals/conservation-journal/issue-46/the-cleaning-of-two-paintings-by-turner/> [acceso el día 16-10-2013].

Doerner, M. (1998) *Los materiales de la pintura y su empleo en el arte*. Barcelona: Reverté.

Dolz, M., Hernández, M. J., Delegido, J. (2006) "Oscillatory Measurements for Salad Dressings Stabilized with Modified Starch, Xanthan Gum and Locust Bean Gum". *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 102, pp 897-903.

Doraiswamy, D (2002) "The origins of rheology: a short historical excursion". *Rheology Bulletin*, Vol. 71, pp. 1-9.

Eastaugh, N., Nádolny, J., Lowendgard, S., Hermens, E. y Townsend, J (2012). Pigments in Western easel painting. Including: binding media. *Conservation of easel paintings*, Edit. Routledge, Debon, pp. 189-213.

Eastlake, C.L. (2001) *Methods and materials of painting of great schools and masters*, 1ª ed. New York: Dover Publications.

Effmann, E. (2006) Theories about the Eyckian medium from the late-eighteenth to the mid-twentieth centuries. *Reviews in conservation*, pp.79-95.

Feller, R.L., Stolow, N., Jones, E. (1985) *On Picture, Varnishes and their Solvents*. Washington: National Gallery of Art.

Fels, D.C. (2001) *Lost secrets of flemish painters*. New York: Alchemist.

Ferguson, J. y Kemplowski, Z. (1991) *Applied fluid rheology*, 1ª ed. New York: Springer-Verlag.

Ferreira, E.S.B., Morrison, R., Keune, K. y Boon, J.J. (2006) Chemical characterisation of thin intermediate layers: case study of a sample from the 15th century painting The Descent from the cross by Rogier Van der Weyden. *Reporting Highlights of the Mayerné Programme*, Netherlands Organisation for Scientific Research (NWO), pp. 53-62.

Ferreira, E.S.B., Morrison, R., Keune, K. y Boon, J.J. (2005) Chemical aspects of the binding media in The Oranjezaal ensemble: an insight into 17th century nederlandish materials and

methods. *Preprints for the 14th triennial meeting*, ICOM Committee for Conservation, Vol. 2, pp. 774-782.

Fielding, T.H. (1846) *On the theory and practice of painting in oil and water colours for oil and water colours for landscape and portraits; including the preparation of colours, vehicles, varnishes, method of painting in wax or encaustic; also on the chemical properties and permanency of colours with a manual of lithography*. London: Ackermann & Co.

Field, G. (1880) *Rudiments of the painters' art; or, A grammar of colouring, applicable to operative painting, decorative architecture, and the arts. With coloured illustrations and practical instructions concerning the modes and materials of painting, etc.* London: John Wale, 1880.

Field, G. (1835) *Chromatography, or, A Treatise on Colours and Pigments, and of Their Powers in Painting*. London: John Wale.

Fischer, E.K. (1950) Rheological properties of commercial paint's. *Journal of Colloid Science*. Vol. 5, I. 3, pp. 271–281.

Freundlich, V.H. (1929) Ueber thixotropie en *Kolloid Zeitschrift*. Vol. 46, pp. 289-299.

Gamblin Painting Medium Guide. [en línea]. Disponible en: <http://www.gamblincolors.com/mediums/img/Gamblin-Painting-Medium-Guide.pdf> [acceso el día 4 de enero de 2017].

García Frías, C. y Rodríguez- Aranda, E. (2003) *Tiziano y el martirio de San Lorenzo de El Escorial. Consideraciones histórico-artísticas y técnicas tras su restauración*. 1ª ed. Madrid: Editorial Patrimonio Nacional.

García Quesada, J. C. (2007) “Tema 1. Introducción. Reología” *Reología*. [en línea]. Repositorio Institucional Universidad de Alicante. Disponible en: <https://rua.ua.es/dspace/bitstream/10045/2003/1/tema1rua.pdf> [acceso el 7 de agosto de 2016].

García Quesada, J. C. (2008). “Tema 2. Fluidos viscosos”. Operaciones unitarias en el procesado de polímeros. . [en línea]. Repositorio Institucional Universidad de Alicante. Disponible en: <http://rua.ua.es/dspace/handle/10045/8292> [Accedido el 7 de agosto de 2016].

Gardner, H.A. y Schaeffer, J.A. (1911) *The analysis of paints and painting materials*. New York: McGraw-Hill Book Company.

Garrido, C., Cabrera, J.M. y Mackim – Smith, G (1983) La Fragua de Vulcano. Estudio técnico y algunas consideraciones sobre los materiales y métodos del siglo XVII. *Boletín del Museo del Prado*. Tomo IV. Número 11. Madrid: Museo Nacional del Prado, pp.79-95.

- Garrido, C., Dávila, M.T. y Dávila, R. (1986) Las hilanderas: estudio técnico y restauración. *Boletín del Museo del Prado*, Tomo VII, Número 21. Madrid: Museo Nacional del Prado, pp.145-165.
- Garrido, C. y Cela, A. (1998) *Las tres gracias de Rubens: estudio técnico y restauración*. 1ª ed. Madrid, Museo Nacional del Prado.
- Garrido, C. y Brown, J. (1998) *Velázquez, la técnica del genio*. Madrid: Encuentro.
- Gent, A., Morrison, R. y Jones, R. (2012) The strawberry girl: repetition in Reynolds's studio practice. *European paintings 15th-18th century: copying, replicating and emulating*, CATS Proceedings / Congreso "Copying, Emulating and Replicating Paintings in the 15th-18th Century", Statens Museum for Kunst (SMK), Copenhagen, Mayo 21-22 de 2012.
- Gettens, R.J. y Stout, G.L. (1942) *Painting materials*. New York: Dover Publications.
- Giudice, C.A. y Pereyra, A. (2009) *Tecnología de pinturas y recubrimientos. Componentes, formulación, manufactura y control de calidad*. Argentina: Editorial de la Universidad Tecnológica Nacional.
- Gombrich, E.H. (1962) Dark Varnishes: Variations on a Theme from Pliny. *The Burlington Magazine*, Vol. 104, No. 707, pp.51-55.
- Gombrich, E.H. (1963) *Controversial methods and methods of controversy*. New York: The Burlington Magazine.
- Gómez, M.L. (2004) *La restauración. Examen científico aplicado a la conservación de obras de arte*. Madrid: Cuadernos de Arte Cátedra.
- Gómez – Díaz, D., Navaza, J.M. y Quintáns-Riveiro, L.C. (2008) Intrinsic flow behaviour of arabic gum aqueous solutions. *International Journal of Food Properties*, Vol.11, pp. 773-780.
- Goodeve, C.F. (1939) A general theory of thixotropy and viscosity. *Transactions of the Faraday Society*, Vol. 35, pp. 342-358.
- Gottsegen, M.D. (1987) *A manual of painting materials and techniques*. New York: Harper&Row.
- Gracia, O. (2013) *La goma arábiga: una maravilla natural que nos beneficia a todos*. Facultad de Química. Universidad Nacional Autónoma de México [en línea] Disponible en: http://catarina.udlap.mx/u_dl_a/tales/documentos/lcf/tlacuilo_m_a/bibliografia.pdf [Acceso el 4 de enero de 2017].
- Groen, K. (1997) An investigation of the use of binding medium by Rembrandt. *Chemical Analyses and Rheology. Zeitschrift für Kunst Technologie und Konservierung*, Vol. 11, pp. 207–227.

Groen, C.M. (2000) *Paintings in the laboratory: scientific examination for art history and conservation*. Tesis Doctoral, Universidad de Amsterdam.

Hanson, N.W. (1954) Some painting materials of J.M.W Turner. *Studies in Conservation*, Vol. 1, pp. 162-173.

Havel, M. (1986) *Jacques Maroger 1884-1962. A la Recherche des Secrets des Grands Peintres*. Paris: Dessain et Tolra.

Hayter, S.W. (1949) *New Ways of Gravure*. New York: Pantheon, pp. 33, 128-129.

Hermens, E. (1998) *Looking through paintings. The study of painting techniques and materials in support of art historical research*. 1ª ed, London, Archetype publications.

Hermens, E. (2014) *European paintings 15th-18th century: copying, replicating and emulating*. London, Archetype Publications.

Hermens, E. y Wallert, A. (2004) James McNeil Whistler; fluidity, finish and accident. *Stuying old master paintings- technology and practice*. London: The National Gallery Technical Bulletin 30th anniversary conference, pp. 69-70.

Hermens, E. y Macdonald, M.F. (2005) The Whistler correspondence as a source of information on Whistler's studio practice. *Art of the Past, Sources and Reconstructions*, London: Archetype Publications, pp.78-81.

Hernández, M.J (1996) *Caracterización reológica de hidrogeles de MCC-NaCMC + almidón: tixotropía y sinergismo*. Tesis Doctoral, Universidad de Valencia.

Hernández, M.J., Dolz, M. y Delegido, J. (2002) *Introducción a la reología. Aplicación a sistemas farmacéuticos y alimentarios*. 1ª ed. Burjassot: Editorial Moliner 40.

Hernández M.J, Dolz, M., Pellicer J y Delegido J. (1995) Shear stress synergism index and relative thixotropic area. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, Vol. 84: 728-732.

Hernández (2016). *Reología: Conceptos Generales e Interés en Formulación de Preparados Cosméticos (Ensayos Viscoelásticos)*. Máster propio en Industria Cosmética. Módulo 4. Unidad 7. Universitat de València.

Ibbetson, J.C. (1828) *An Accidence or Gamut of Painting in Oil and Water Colours*. London, Harvey and Darton.

Ibbetson, J.C. (2005) An Accidence or Gamut of Painting in Oil and Water Colours en *Issues in the conservation of paintings*. California: Getty Conservation Institute's Readings in Conservation, Vol. 2, pp. 38-45.

Izzo, F.C (2010) *20th century artist's oil paints: a chemical-physical survey*. Tesis Doctoral. Venezia: Scuola di Dottorato in Scienze e Tecnologie. Università Ca' Foscari.

- Janson, J. (2006) *How to paint your own Vermeer: Recapturing materials and methods of a seventeenth century master*. 1ª ed. United States, Lulu Publications.
- Joseph, D.D. (1990) Fluid dynamics of viscoelastic liquids en *Applied mathematical sciences*. Berlin: Editorial Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH, Vol.84.
- Juárez Badillo, E., Rico Rodriguez, A. (2005) *Mecánica de suelos. Tomo 1. Fundamentos de la Mecánica de Suelos*. Mexico: Ed. Limisa.
- Kalinina, K., Elizaveta, K., Korovov, V. y Chudolij, A. (2006) Characterization of the binding media of two paintings of Reynolds en *The Object in Context: Contributions to the 2006 IIC Congress*, Munich, pp. 306-306.
- Kirby, J (1999) The Painter's Trade in the Seventeenth Century: Theory and Practice en *National Gallery Technical Bulletin*. Vol. 20, pp. 5-49.
- Kirsh, A. y Levenson, R.S. (2000) *Seeing through paintings. Materials and meanings in the fine arts*. 1ª ed. London, Yale University Press.
- Kockert, L. (1974) Note sur les emulsions des primitifs flamandes. *Bulletin de l'Institut Royal du Patrimoine*, pp. 133-9.
- Kokkori, M.A., Phenix, J.J, y Boon, J.J. (1999) Solvent extraction of organic compounds from oleo-resinous megilp paint media. *Brussels: ICOM, CC publications*, pp. 318-324.
- Lapasin, R. y Pricl, S. (1995) *Rheology of Industrial Polysaccharides*. London: Blackie, pp. 196.
- Laurie, A.P (1914) *The pigments and mediums of the old Masters*. London: Macmillan.
- Laurie, A.P (1960) *The painter's methods and materials*. New York: Dover Publications.
- Laurie, A.P (1937) Pigments, mediums and technical methods of classical and mediaeval painters. *Journal of the Chemical Society*, pp. 163-169.
- Lawman, S. J. (2011) *Optical and material properties of varnishes for paintings*, Doctoral Thesis, Nottingham Trent University, pp. 204-205.
- Li, X., Fang, Y., Zhang, H., Nishinari, K., Al-Assaf, S., Phyllips, G. O. (2011) Rheological properties of gum arabic solution: From Newtonianism to thixotropy. *Food Hydrocolloids*, Vol 25, pp 293-298.
- Lim, S. y Ahn, K.H. (2013) Rheological properties of oil paints and their flow instabilities in blade coating. *Rheological Acta*, Vol. 52, pp. 643-659.
- Maestro, A. (2002) *Reología de espesantes celulósicos para pinturas al agua: modelización y mecanismos de espesamiento asociativo*. Tesis Doctoral Facultad de Química, Universitat de Barcelona.

Manguta, C. (2009) The XVIIth century's thixotropic painting medium. I. The old flemish school gels and their reconstruction following Rubens and Van Dyck's recipes. *Journal of Science and Arts*, Vol.10, pp. 147-150.

Manguta, C. (2010) The XVIIth century's thixotropic painting medium. II. The old flemish school gels and their reconstruction following Rubens and Van Dyck's recipes. *Journal of Science and Arts*, Vol.12, pp. 191-198.

Maroger, J. (1979). *The Secret Formulas and Techniques of the Masters*. London: Hacker Art Books.

Martinetto, P., Anne, M., Dooryhée, E., Walter, P. and Tsoucaris, G. (2003) Unveiling the structure of ancient lead pigments. Exaple of "lead white". *Molecular and Structure Archaeology: Cosmetic and Therapeutic Chemicals*. New York: NATO, Vol. 117, pp. 113-118

Masschelein-Kleiner, L (1978) *Liants, vernis et adhésifs anciens*. Brussels: Institut Royal du Patrimoine Artistique.

Matteini, M. y Moles, A. (2001) *La química en la restauración*. 1ª ed. San Sebastián: Editorial Nerea.

Mayer, R. (1993) *Materiales y técnicas del arte*. Madrid: Tursen Hermann Blume ediciones.

Mayer, L. y Myers, G. (2002) Old master recipes in the 1920s, 1930s and 1940s: Curry, Marsh, Doerner y Maroger. *Revista Journal of the American Institute for Conservation*, Vol. 41, pp. 21-42.

Mayer, L. y Myers, G. (2011) *American painters on technique. The colonial period to 1860*. J.P. Getty Trust Publications.

Mell, C.C. y Finn S.R. (1965) Forces exerted during the brushing of a paint. *Rheologica Acta*, Vol. 4, I.e 4., pp 260-261.

Merrifield, M.P. (1849) *Original Treatises on the Arts of Painting*. New York: Dover Publications.

Mewis, J. (1979) Thixotropy, a general review. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, Vol. 6, I.1, pp. 1-20.

Mezger, T.G. (2014) *The Rheology handbook. For users of rotational and oscillatory rheometers*. 4ª ed. Hanover: Vincentz Network.

Middelkoop, N. (1998) *Rembrandt onder het mes. De anatomische les van Dr, Nicolaes Tulp ontleed*. 1ª ed. Amsterdam: Six Art Promotion.

- Mills, J., White, R. (1996) *The Organic Chemistry of Museum Objects*. London: Butterworth-Heinemann.
- Moller, P.C.F., Mewis, J. y Bonn, D. (2006). Yield stress and thixotropy: on the difficulty of measuring yield stresses in practice. *Soft Matter*, pp. 274-283.
- Morrison, R. (2010) Almáciga and megilp in Reynold's Lord Heathfield of Gibraltar: a challenge for conservation. *National Gallery Technical Bulletin*, Vol. 31, pp. 112-128.
- Muckley, W.J. (1860) *A handbook for painters & art students on the character and use of colours, their permanent or fugitive qualities and the vehicles proper to employ*. London: Baillière, Tindal and Cox.
- Müntz, (2009) *Encaustic: or, Count Caylus's method of painting in the manner of the ancients*. Charleston: BiblioLife.
- Nevens, S., Clarke, M., Leonhard, K. y Dupré, S (2012) From Cenini to de Mayerné: Artists' recipes for painting materials and techniques, 1400-1650. *Max Planck Institute for the history of science* [e-journal] Disponible en: Max Planck Institute for the history of science <https://www.mpiwg-berlin.mpg.de/en/research/projects/fgdupre_nevensylvie-fromcenninitodemayerne>
- Nogués, P (2001) *La restauración del emperador Carlos V a caballo en Mühlberg*. Madrid: Museo Nacional del Prado.
- Osterhold, M. (2000) Rheological methods for characterizing modern paint systems. *Progress in Organic Coatings*. Vol. 40, pp. 131–137.
- Pentier, G. (2014) Structurer à l'étape de la retouche. Conservation, exposition, restauration d'objets d'art (online) [e-journal] CeROArt. Disponible en: <<http://ceroart.revues.org/4024>>
- Percival-Prescott, W. (1990) Eastlake revisited: some milestones on the road to ruin. *Contributions of IIC Congress "Cleaning, retouching and coatings"*, pp. 73-75.
- Péterfi, T. (1927) Die Abhebung der Befruchtungsmembran bei Seeigeleiern. Eine kolloidchemische Analyse des Befruchtungsvorganges. *Development Genes and Evolution*, Vol. 112.
- Plesters, J. (1972) Painting methods and materials: a brief survey of published works from 1961-1972. *Conservation of paintings and the graphic arts: preprints of contributions to the Lisbon Congress*, pp. 101-106.
- Ploeger, R. Chiantore O. (2010) Characterization and Stability Issues of Artistis' Alkyd Paints, in *Cleaning 2010. New Insights into the Cleaning of Paintings*. Valencia, Universidad Politécnica de Valencia, Instituto de Restauración del Patrimonio, Smithsonian Museum Conservation Institute, pp. 89-95.

Poole, R.J. (2012) "The Deborah and Weissenberg numbers". *The British Society of Rheology, Rheology Bulletin*, Vol. 53 (2), pp. 32-39.

Pryce – Jones, J. (1934) Thixotropy. *Transactions of the Oil and colour Chemists' Association*, pp. 305-375.

Redgrave, R y Redgrave, S. (1981) *A century of british painters. Landmarks in art history*. New York: Cornell University Press.

Reiner, M. (1964) The Deborah Number. *Physics Today*, Vol. 17, pp. 62.

Rhyne, C. (1990) Changes in the appearance of paintings by John Constable. *Appearance, opinion, change: evaluating the look of paintings*, United Kingdom Institute for Conservation, pp. 72-84.

Rohn, C.L. (1995) *Analytical polymer rheology: structure-processing-property relationships*. Munich: Hanser-Gardner.

Romero – Noguera, J. (2007) *Biodeterioro fúngico y bacteriano de resinas terpénicas utilizadas en pintura y otras artes plásticas*. Tesis Doctoral, Universidad de Granada.

Roy, A. (1999) The National Gallery Van Dycks: Technique and development. *National Gallery Technical Bulletin*, Vol. 20. pp. 50-83.

Sabin, A.H. (1920) *White-lead, its use in paint*. New York: John Wiley & Sons Inc.

Saborido, E. (2009) Los barnices, capa de protección. Significado y composición: resinas, oleorresinas y bálsamos. *Revista de Clases de historia*, pp. 41.

Saha, D., Bhattacharya, S. (2010) Hydrocolloids as thickening and gelling agents in food: a critical review. *Journal of Food Science and Technology*, Vol. 47(6), pp. 587-597.

Salvant, A.H. (1904) *The industrial and artistic technology of paint and varnish*. London: Forgotten Books, pp.-22-23.

Salvant, J. (2013) *Caractérisation des propriétés physico-chimiques des matériaux de peinture employés par Van Gogh: les peintures blanches*. Tesis Doctoral, Université Pierre et Marie Curie.

Salvant, J., de Viguierie, L. Tahroucht, L., Menu, M. y Ducouret, G. (2014) Rheology of white paints: How Van Gogh achieved his famous impasto. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering aspects*, Vol. 458, pp. 134-141.

San Andrés, M. y De la Viña, S. (2004) *Fundamentos de química y física para la conservación y restauración*. Madrid: Editorial Síntesis, 2004.

Sánchez, C., Renard, D., Robert, P., Schmitt, C. y Lefebvre, J. (2002) Structure and rheological properties of acacia gum dispersions. *Food Hydrocolloids*, Vol. 16, pp. 257-267.

- Sanyova, J., Cersoy, S., Richardin, P., Laprévotte, O., Walter, P. y Brunelles, A. (2011) Unexpected materials in a Rembrandt painting characterized by High Spatial Resolution Cluster-TOF-SIMS Imaging. *Analytical Chemistry*, Vol. 83, pp 753-760.
- Sanz, T, Salvador, A. Hernández. M.J. (2017) Creep–Recovery and Oscillatory Rheology of Flour-Based Systems. *Advances in Food Rheology and Its Applications*. Ed. J. Ahmed, P. Ptaszek, S. Basu. Duxford: Elsevier.
- Schaeffer, J. y Keating N. (2009) Conservation Project. Sir Joshua Reynolds “Lord Ligonier” [e-journal] *Tate Papers*. Disponible en: < <http://www.tate.org.uk/about/projects/john-schaeffer-nevill-keating-conservation-project>>
- Schramm, G. (1994) *A practical approach to Rheology and Rheometry*. Germany: Gebrueder HAAKE.
- Scholz, W. (1983) Paint additives. *Surface coatings*. London, Springer Netherlands, Vol. 1 pp. 539-580.
- Scott Blair, G.W. (1969) Rheology and painting. *Leonardo*, Vol. 2, pp. 51-53.
- Shelley, M. (1993) “Splendid mountain”, A sketchbook by the young John Singer Sargent. *The Metropolitan Museum Journal*, Vol. 28, pp. 185-186.
- Stanley, N., Kirby, T. y Melucco, A. (1996) *Historical and philosophycal issues in the conservation of cultural heritage*. Los Ángeles: Getty Conservation Trust.
- Stols-Witlox, M. (2005) “The heaviest and the whitest”: lead white quality in north western European documentary sources, 1400-1900. *Art of the Past, Sources and Reconstructions*, London: Archetype Publications, pp.284-294.
- Stols-Witlox, M. (2005) Historical recipes for preparatory layers for oil paintings in manuals, manuscripts and handbooks in North West Europe, 1550-1900: analysis and reconstructions. Tesis Doctoral, University of Amsterdam.
- Stoner, A. (1997) Whistler view of the restoration and display of his paintings. *Studies in Conservation*. Vol. 42. pp. 107-114.
- Stout, G.L. (1938) *One aspect of the so-called mixed technique*. Technical studies in fields of fine arts, Vol. 7, pp. 59-72.
- Streeton, N. (2009) *The painting technique of Jan Van Eyck*. Tesis Doctoral, University College of London.
- Tanner, R.I. Y Walters, K. (1998) *Rheology: an historical perspective*. 1ª ed. Amsterdam: Elsevier.

Telis-Romero, J., Thomaz, C.E.P., Bernardi, M., Telis, V.R.N., Gabas A. L. (2006) Rheological properties and fluid dynamics of egg yolk. *Journal of Food Engineering*, Vol. 74 (2), pp. 191-197.

Torrente, A. (2011) *Estudio por envejecimiento acelerado del uso de secativo de cobalto. Aplicación en la pintura al óleo actual*. Tesis de Máster, Universidad Politécnica de Valencia.

Townsend, J.H. (1993) The materials and techniques of J.M.W Turner: pigments. *Studies in Conservation*, Vol. 38. pp. 231-254.

Townsend, J.H. (1994) The materials and techniques of J.M.W Turner: primings and supports. *Studies in Conservation*, Vol. 39. pp. 145-153.

Townsend, J.H. (1994) The re-assessment of Hanson's paper on the painting materials of J.M.W Turner. *Studies in Conservation*, Vol. 50. pp. 316-318.

Townsend, J.H. (1995) *Turner's Painting Techniques in Context*. London: ICON.

Townsend, J.H. (1995) Painting techniques and materials of Turner and other british artists 1775-1875. *Historical Painting Techniques, Materials and Studio Practice*. Santa Monica: Getty Trust Publications, pp. 176-186.

Townsend, J.H. (2000) Thermomicroscopy applied to painting materials from the late 18th and 19th centuries. *Thermochimica Acta*, Vol. 365, pp. 79-84.

Townsend, J.H. (2002) *The materials used by british oil painters in the nineteenth century*. Reviews in Conservation, Vol. 3, pp. 46-55.

Townsend, J.H., Carlyle L., Burnstock A., Odlyha, M. y Boon J.J. (1998) Nineteenth-century paint media Part I: The formulation and properties of megilps. *Studies in conservation*, Vol. 43, pp. 205-210.

Townsend, J. H, Ridge, J y Hackney, S. (2004) *Pre-Raphaelite painting techniques*. London: Tate Publishing.

Townsend, J.H., Clarke, M. y Stijnman, A. (2005) Cobalt blue, emerald green and rose madder in copal-based mediums as used by the Pre-Raphaelites. *Art of the Past, Sources and Reconstructions*, Archetype Publications, pp.60-68.

Van de Wetering, E. (1997) *Rembrandt. El treball del pintor*. Valencia: Publicacions de la Universitat de València.

Van der Berg, J.D.J. (2002) *Analytical chemical studies on traditional linseed oil paints*. Tesis Doctoral, University of Amsterdam.

Van Doelen, G.A. (1999) *Molecular studies of fresh and aged triterpenoid varnishes*. Tesis Doctoral, University of Amsterdam.

- Van Dyke, J.C. (1913) *A text-book of the history of painting*. New York: Green and Co.
- Van Wazer, (1963). *Viscosity and flow measurement. A laboratory handbook of rheology*. Michingan: Interscience publishers.
- Varella, E. (2013) *Conservation science for the cultural heritage. Applications of instrumental analysis*. New York: Springer – Verlag Berlin Heidelberg.
- Vasari, G. (1550) *Vidas de los más excelentes pintores, escultores y arquitectos*. Madrid: Cátedra.
- Vergara, A. (2004) *Rubens. La adoración de los Magos*. Madrid: TF editors.
- Villarquide, A. (2004) *La pintura sobre tela I. Historiografía, técnicas y materiales*. San Sebastián: Nerea.
- Vytlacil, V. y Turnbull, R.D. (1935) *Egg tempera painting, tempera underpainting, oil emulsion painting: A manual of technique*. Oxford: Oxford University Press.
- Wadum, J., Hoppenbrouwers, R. y Struick, L. (1995) *Vermeer in het licht. Conservering, restauratie en onderzoek*. Den Haag: V+K Publishing.
- Wadum, J. (2009) *Technical art history: painters' supports and studio practices of Rembrandt, Dou and Vermeer*. Tesis Doctoral. University of Amsterdam.
- Wah, S. (2013) *Rapid assessment of paint coatings by micro and nanoidentification methods*. Tesis Doctoral. University of Wollongong Thesis Colletion, 2013.
- Wauters, A.J. (1885) *The flemish school of paintings*. New York: Casell and Company Limited.
- Weltmann, R.N. (1943) Breakdown of thixotropic structure as function of time. *Journal of Applied Physics*, Vol. 14, pp. 343-350.
- Werner, A. (1957) The vicissitudes of the Maroger medium. *Studies in Conservation*. Vol. 3, pp. 80-82.
- White, R. (1999) Van Dyck's painting medium. *National Gallery Technical Bulletin*, Vol. 20, pp. 84-88.
- White, R. y Kirby, J. (1994) Rembrandt and his Circle: Seventeenth-Century Dutch Paint Media Re-examined. *National Gallery Technical Bulletin*. Vol. 15, pp. 64 -84.
- White, R. y Kirby, J. (2001) A survey of Nineteenth and Early Twentieth- Century Varnish Compositions found on a selection of paintings in the National Gallery Collection. *National Gallery Technical Bulletin*. Vol. 22, pp. 64 -84.

White, R, Pilc, J. (1996) Analyses of paint media. *National Gallery Technical Bulletin*, Vol. 17, pp. 91-95.

Wrapson, L., Rose, J., Miller, R. y Bucklow, S. (2012). *In artists' footsteps: the reconstruction of pigments and paintings*. London: Archetype publications.

Yao, L. y Wang, T. (2008) Textural and physical. *Art of the Past, Sources and Reconstructions*. London: Archetype Publications, pp 75-78.

Yao, L. y Wang, T. (2012) Textural and Physical Properties of Biorenewable “waxes” containing partial cyglycerides *Journal American Chemistry Society*, Vol. 89, pp 155-166.

Ziloty, A. (1947) *La découverte de Jean Van Eyck et l'évolution du procédé de la peinture a l'huile du Moyen Age a nos jours*. Paris: Librairie Floury.

ANEXOS

Glosario de términos

Aglutinante: Sustancia en la que se disuelven los pigmentos para preparar barnices o pinturas.

Ángulo de pérdida ó ángulo de desfase, δ (en grados o radianes): Diferencia de fase entre el esfuerzo y la deformación cuando se somete una muestra a un ensayo oscilatorio.

Capacitancia, J (en 1/Pa): El cociente entre la deformación medida y el esfuerzo aplicado en un ensayo de *creep-recovery*.

Cizalla: Deformación lateral producida por una fuerza externa en la que dos planos paralelos se deslizan, ya que la fuerza es tangencial a la superficie donde se aplica.

Curva de flujo: Representación de los diferentes valores de la viscosidad al aplicar a la muestra diferentes velocidades de cizalla.

Deformación: Acción y efecto de un cambio de forma y dimensión de un cuerpo.

Deformación relativa γ : Ángulo de inclinación resultante de una deformación por cizalla. Para deformaciones pequeñas se corresponde con la tangente del ángulo, que es un cociente de longitudes, por lo que se considera adimensional.

Elasticidad: Propiedad mecánica que hace que los materiales sufran deformaciones reversibles por la acción de las fuerzas exteriores que actúan sobre ellos.

Ensayo de fluencia o creep: Estudio de la relación entre un esfuerzo constante y la variación de la deformación en función del tiempo.

Esfuerzo de cizalla, σ (en Pa): Fuerza aplicada por unidad de superficie cuando se aplica una deformación por cizalla.

Esfuerzo umbral, σ_0 (en Pa): Esfuerzo mínimo necesario para que la sustancia empiece a fluir.

Espectros dinámicos: Representaciones gráficas de los módulos viscoelásticos (o dinámicos) obtenidos en los ensayos oscilatorios en función de las diferentes frecuencias aplicadas.

Frecuencia, ν (en Hz): Magnitud inversa del periodo en una oscilación. Mientras el periodo corresponde al tiempo de vaivén, la frecuencia es el número de oscilaciones completas realizadas en 1 segundo.

Frecuencia angular, ω (en rad/s): Corresponde a multiplicar 2π por la frecuencia (ν), con el fin de tener magnitudes angulares en las funciones trigonométricas de las oscilaciones.

Fluido newtoniano: Aquel que cumple la *ley de Newton*, es decir, que existe una relación lineal entre el esfuerzo cortante y la velocidad de deformación. Su viscosidad es constante en el tiempo y solo depende de la temperatura.

Fluido no newtoniano: Aquel cuya viscosidad varía con la velocidad de cizalla aplicada. No tiene un valor de viscosidad definido y constante.

Fluido viscoelástico: Se caracterizan por presentar a la vez tanto propiedades viscosas como elásticas.

Gel: Estado que adopta una dispersión coloidal cuando adquiere una textura semisólida. Desde el punto de vista reológico se considera un sistema que presenta una estructura interna (red tridimensional) y se caracteriza por tener módulos elásticos superiores a los módulos viscosos, de manera que se distingue entre *geles débiles* y *geles fuertes*, según sea la relación entre ambos módulos.

Modelo: Representación idealizada de la conducta de un sistema cuantificada en términos matemáticos.

Módulo: En general, en elasticidad se refiere a la relación entre el esfuerzo y la deformación (se mide en Pa).

Módulo de rigidez o cizalla, G (en Pa): Relación entre el ángulo de deformación y el esfuerzo de cizalla aplicado a un sólido elástico (*ley de Hooke*).

Módulo de almacenamiento o módulo elástico, G' (en Pa): Indica la relación entre el máximo esfuerzo aplicado en un ensayo oscilatorio (amplitud) y la máxima deformación multiplicado por el coseno del desfase entre ambas. Para un sólido ideal coincide con el módulo de cizalla. Es una indicación de la componente elástica del comportamiento del material y se asocia con la energía almacenada.

Módulo de pérdida o módulo viscoso, G'' (en Pa): Indica la relación entre el máximo esfuerzo aplicado en un ensayo oscilatorio (amplitud) y la máxima deformación multiplicado por el seno del desfase entre ambas. Es una indicación de la componente viscosa del comportamiento del material y se asocia con la energía disipada por el material.

Módulos viscoelásticos o módulos dinámicos, G' y G'': Módulos calculados en los ensayos oscilatorios que indican las componentes elástica y viscosa del comportamiento del material.

Momento o torque M (en N m): Propiedad por la que la fuerza causa un movimiento de rotación a un cuerpo alrededor de un punto o una línea; su magnitud equivale al producto de la fuerza por la distancia perpendicular del punto de la línea de acción de la fuerza.

Pascal (Pa): Unidad de presión del Sistema Internacional de Unidades. Es la presión que ejerce una fuerza de 1 newton sobre una superficie de 1 metro² normal a la misma.

Pseudoplasticidad: Propiedad de los materiales que ven reducida su viscosidad al aumentar la velocidad de cizalla.

Radián (rad): Unidad de medida de los ángulos en el Sistema Internacional. Un círculo completo tiene 2π radianes, por lo que se cumple $360^\circ = 2\pi$ rad; es decir $1 \text{ rad} = 57.3^\circ$.

Recuperación: Regreso a la condición reológica anterior al retirar el estímulo aplicado.

Reodestrucción: Acción por la cual la disminución de la viscosidad es irreversible sufriendo un desmoronamiento de su estructura.

Reograma: Representaciones gráficas de los comportamientos reológicos, que generalmente indican la relación entre esfuerzo de cizalla, viscosidad y velocidad de cizalla.

Reología: Rama de la física que estudia el comportamiento de los fluidos, en concreto la deformación y/o las características de flujo de la materia debido a la acción de fuerzas mecánicas externas.

Reómetro: Instrumento de laboratorio usado para medir además de la viscosidad otras propiedades reológicas relacionadas con la viscoelasticidad de las muestras. Si son de tipo rotacional, pueden ser de velocidad controlada (CR) o de esfuerzo controlado (CS).

Tixotropía: Comportamiento caracterizado por la disminución de la viscosidad aparente por la acción de esfuerzos de cizalla, seguida de una recuperación gradual cuando se retira el esfuerzo. Este efecto es dependiente del tiempo.

Viscosidad, η (en Pa s): Propiedad de los fluidos que caracteriza su resistencia a fluir, debida al rozamiento entre sus moléculas. La relación entre el esfuerzo de cizalla y la velocidad de cizalla. Aunque la unidad en el SI es el Pa s, a veces suele usarse el cP ($1 \text{ cP} = 1 \text{ mPa s} =$ viscosidad del agua).

Viscosímetro: Aparato que sirve para medir la viscosidad de los fluidos.

Velocidad de cizalla, $\dot{\gamma}$ (en $1/\text{s}$, s^{-1}): Llamada también velocidad de deformación. Se define como la variación temporal de la deformación relativa (γ) o ángulo de deformación en la cizalla. Corresponde con el gradiente de velocidades que aparece en un fluido (velocidades diferentes de las capas desde la superficie de arrastre).

Velocidad angular, Ω (en rad/s): Velocidad de rotación o agitación, que da indica el ángulo recorrido por unidad de tiempo. La unidad en el SI es rad/s, pero suelen usarse las revoluciones por minuto (rpm).

Comunicaciones presentadas a congresos

- A.1** María del Pilar Aguilar Solves, María Jesús Hernández Lucas y Margarita San Andrés Moya. “Aglutinantes comerciales actuales creados a partir de recetas italianas del siglo XVI. Comportamiento reológico al ser sometidos a la agitación del pincel”.
Comunicación presentada en *Emerge 2016. II Jornada de Investigación Emergente en Conservación-Restauración de patrimonio*, Valencia, 26 de octubre de 2016.
- A.2** María del Pilar Aguilar Solves, María Jesús Hernández Lucas y Margarita San Andrés Moya. “Comparison of the rheological properties of artists’ oil based mediums manufactured by Natural Pigments and Winsor and Newton”.
Póster presentado en *Ibereo 2015*, Coimbra, 7 al 9 de septiembre de 2015.
Publicado en *Challenges in rheology and product development*, pp. 283-286 (2015) ISBN 978-989-26-1056-6. On-line: Rheology books en <http://e-rheo-iba.org>
- A.3** María del Pilar Aguilar Solves y María Jesús Hernández. “Metodología para la realización de ensayos reológicos de aglutinantes calificados como tixotrópicos en manuales y tratados de pintura por marcas comerciales y actuales”.
Comunicación presentada en *Emerge 2014. I Jornada de Investigación Emergente en Conservación-Restauración de patrimonio*, Valencia, 22 al 24 de septiembre de 2014.
Publicado en *Emerge 2014. I Jornada de Investigación Emergente en Conservación-Restauración de patrimonio*, Libro de Actas, pp. 99-106 (2014), ISBN 978-989-26-1056-6
- A.4** María del Pilar Aguilar Solves, María Jesús Hernández y Manuel Dolz. “Rheological analysis of some historical and commercial binders labelled as thixotropic in oil painting references”.
Póster presentado en *Technoheritage. International Congress on Science and Technology for the Conservation of Cultural Heritage*, Santiago de Compostela, 2 al 5 de octubre de 2012.
Publicado en *Science and Technology for the Conservation of Cultural Heritage* (2013) ISBN 9781138000094
- A.5** María del Pilar Aguilar Solves, María Jesús Hernández y Manuel Dolz. “Rheological measurements of some binders labelled as thixotropic in oil painting instruction manuals and handbooks”.
Póster presentado en *Ibereo 2011*, Lisboa, 7 al 9 de septiembre de 2011.
Publicado en *Rheology Trends: from nano to macro systems*, pp. 273-277 (2011) ISBN 9789728669508

A.6. María del Pilar Aguilar Solves. "Los aglutinantes tixotrópicos. Su uso en pintura y problemas de conservación".

Póster presentado en *17th International Meeting on Heritage Conservation*, Castellón, 20 al 22 de noviembre de 2008.

Publicado en *17th International Meeting on heritage conservation*, pp. 823 (2008)

ISBN 9788448250690

**Fichas de datos de Seguridad (FDS)
e información aportada por las marcas comerciales**



79098 Medio de la pintura del gel, receta de Claude Yvel, claro, amarillento

Una parte de aceite de negro "Oliva" y una parte de barniz de mástic especial se mezcla con cuidado. Las dos partes fluidos forman un gel viscoso. Por agitación se puede licuarlo otra vez.

79098 Gel-Painting Medium by Claude Yvel

Edition: 19.01.2009

Page 1 of 4

1. IDENTIFICATION OF THE SUBSTANCE/PREPARATION AND THE COMPANY/UNDERTAKING

Product Information:

Product Name: Gel-Painting Medium by Claude Yvel
Article No.: 79098
Application: Artists' and Restoration Material

Company: Kremer Pigmente GmbH & Co. KG
Hauptstrasse 41-47, D - 88317 Aichstetten
Tel. +49 7565 914480 Fax. +49 7565 1606
www.kremer-pigmente.de, kremer-pigmente@t-online.de

2. COMPOSITION / INFORMATION ON INGREDIENTS

Chemical Characterization:

A mastic-walnut oil gel containing siccatives.

Gefährliche Inhaltsstoffe:

| Bezeichnung | CAS-Nr. | EINECS-Nr. | Hazard Symbols | Risk Phrases | Conc. |
|----------------|---------|------------|----------------|-------------------------------------|--------------|
| Mastic varnish | --- | --- | Xn, N | 10, 20/21/22, 36/38, 43, 51, 53, 65 | approx. 50 % |
| Black oil | --- | 310-127-6 | T, N | 33, 51/53, 61, 62 | approx. 50 % |

3. HAZARD IDENTIFICATION



T Toxic



N Dangerous for the environment

Information pertaining to particular dangers for man and environment:

Self-ignition of the cloth used (auto-oxidation) is possible. Either burn the used cloth or dry by spreading.

Risk Phrases:

R 10: Flammable
R 20/21/22: Harmful by inhalation, in contact with skin and if swallowed.
R 33: Danger of cumulative effects.
R 36/38: Irritating to eyes and skin.
R 43: May cause sensitization by skin contact.
R 51/53: Toxic to aquatic organisms. May cause long-term adverse effects in the aquatic environment.
R 61: May cause harm to the unborn child.
R 62: Possible risk of impaired infertility.
R 65: Harmful: May cause lung damage if swallowed.

4. FIRST AID MEASURES

After inhalation: Supply fresh air.
After skin contact: Wash off with soap and water and rinse thoroughly.
After eye contact: Rinse open eye for 15 minutes under running water.
After ingestion: Consult physician.
Information for physician: The content of lead can be determined by examining the respective blood and urine samples.

5. FIRE-FIGHTING MEASURES

Suitable extinguishing media: Foam, dry chemical, carbon dioxide, sand. Extinguish larger fire with water spray or alcohol-resistant foam.
Special hazards: Fine mist in contact with air may cause self-ignition. Protect contaminated clothing, rags, etc. from self-ignition (keep damp).
Protective equipment: Self-containing breathing apparatus.

6. ACCIDENTAL RELEASE MEASURES

Person-related safety measures: Wear protective clothing. Keep away spectators.
Environmental protective measures: Prevent product from getting into drains/surface water/ groundwater.
Methods of cleaning/

79098 Gel-Painting Medium by Claude Yvel

Edition: 19.01.2009

Page 2 of 4

absorption: Clean up mechanically. Remaining product may be bound with sand or suitable absorption agent. Fill product and contaminated absorption material in adequate containers for disposal.

7. HANDLING AND STORAGE

Handling

Instructions on safe handling: Avoid breathing dust and use with adequate ventilation provided, required to keep exposure below permissible limit. EEC-Directive Lead (82/605/EEC) and latest amendments as well as corresponding national regulations must be observed.

Information of fire and explosion protection:

Provide proper ventilation at storage and work area. Take measures against electrostatic charging. Keep away from ignition sources. Do not smoke. Use proper equipment for handling barrels or heavy containers. Electrical equipment and appliances must comply with regulations.

Storage

Storage conditions: Store in tightly closed containers in a cool and well ventilated area. Protect from direct sunlight. Avoid spills since product is slippery. Avoid contamination by other products and materials.

Storage class: 6.1 B

8. EXPOSURE CONTROLS / PERSONAL PROTECTION

Additional information about design of technical systems: No further data; see section 7.

Components with workplace control parameters:

| CAS No. | Designation | Conc. % | Type of Data | Unit |
|-----------|----------------|---------|---------------|---------------------------|
| 1317-36-8 | Lead(II) oxide | 100 | 82/605/EWG | 0.15 mg Pb/m ³ |
| | | | TLV/TWA (USA) | 0.15 mg Pb/m ³ |

The Biological Limit Value for Pb as laid down in 82/605/EEC has to be observed.

Personal protective equipment

General protective measures: Keep away from food, drink and animal feeding stuffs. When using the material, do not eat, drink, smoke or sniff. Wash hands and/or face prior to breaks and at the end of work.

Respiratory protection: Dust mask recommended when large quantities are processed.

Eye protection: Safety glasses.

Hand protection: Protective gloves.

9. PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES

Form: liquid
Color: --
Odour: slight odor

Changes in physical state (*data based on lead oxide*):

Melting point/Melting range: no data available
Boiling point/Boiling range: > 350°C
Flash point: 315 - 320°C (Marcusson)
Inflammability: no data available
Ignition temperature: ~ > 300°C
Autoignition: risk of autoignition exists in contact with air
Danger of explosion: no data available
Vapour pressure: < 1 mbar at 20°C
< 1 mbar at 100°C
Density: 0.94 - 0.95 g/cm³ (20°C)
Solubility
- in Water (20°C): insoluble
- in lipophilic solvents (20°C): soluble
Viscosity (20°C): 45 - 50 mPa·s
Solvent separation test: no data available
Solvent content: not available

79098 Gel-Painting Medium by Claude Yvel

Edition: 19.01.2009

Page 3 of 4

Solification point: approx. -15°C

10. STABILITY AND REACTIVITY

Conditions to be avoided: Risk of autoignition exists in contact with air.
Substances to avoid: Do not bring into contact with strong oxidizing agents.

11. TOXICOLOGICAL INFORMATION

Acute toxicity:
LD/LD₅₀: > 10,000 mg/kg Species: rat

Irritant effect on the skin: No irritant effect (rabbit).
Irritant effect on the eyes: No irritant effect (rabbit eye).
Sensitization: No data available.

Further toxicological information: Lead compounds are only slightly soluble. However, a certain amount of lead is dissolved by the hydrochloric acid contained by the gastric juice which can then be accumulated in the body. If the lead concentration remains increased over a longer period of time, it can cause disorders of the haemoglobin biosynthesis and irreversible nerve damages.

12. ECOLOGICAL INFORMATION

Elimination details: Inorganic, water-insoluble product. Can be separated in waste water treatment plants by filtration or sedimentation. Highly alkaline or acidic liquids may dissolve lead due to its amphoteric properties. For total elimination from aqueous media, chemical flocculation is required.

Environmental behavior: Due to its content of lead (Pb), avoid release into the environment.
Water hazard class: 3, hazardous for water.

13. DISPOSAL CONSIDERATIONS

Product: In accordance with local regulations, product has to be specially treated before taken to special waste disposal site. No incineration.
Uncleaned packaging: Must be treated in the same matter as the product.

14. TRANSPORT INFORMATION

Land transportation:
ADR/RID-GGVS/E-Class: 6.1 UN No.: 2291
Packing group: III Label: 6.1
Classification code: T5 Tunnel code: E
Correct technical name: LEAD COMPOUND, SOLUBLE, N.O.S. (Lead Monoxide)

Sea transportation:
IMDG/GGVSea-Class: 6.1 UN No.: 2291
Packing group: III Label: 6.1
Subsidiary Risks: -
EMS-No.: F-A,S-A Marine pollutant: P
Correct technical name: LEAD COMPOUND, SOLUBLE, N.O.S. (Lead Monoxide)

Air transportation:
ICAO/IATA-Class: 6.1 UN No.: 2291
Packing group: III Subsidiary Risks: -
Correct technical name: LEAD COMPOUND, SOLUBLE, N.O.S. (Lead Monoxide)

15. REGULATORY INFORMATION

Designation according to EC guidelines: The material is subject to classification according to EC lists. Lead compounds are considered to be „Reproduction toxic, Category 1“



T Toxic



N Dangerous for the environment

Hazardous component for labelling: Lead compound (bas. lead carbonate)

79098 Gel-Painting Medium by Claude Yvel

Edition: 19.01.2009

Page 4 of 4

Risk Phrases:

- R 10: Flammable
- R 20/21/22: Harmful by inhalation, in contact with skin and if swallowed.
- R 33: Danger of cumulative effects.
- R 36/38: Irritating to eyes and skin.
- R 43: May cause sensitization by skin contact.
- R 51/53: Toxic to aquatic organisms. May cause long-term adverse effects in the aquatic environment.
- R 61: May cause harm to the unborn child.
- R 62: Possible risk of impaired fertility.
- R 65: Harmful: May cause lung damage if swallowed.

Safety Phrases:

- S 36: Wear suitable protective clothing.
- S 37: Wear suitable gloves.
- S 45: In case of accident or if you feel unwell, seek medical advice immediately (show label where possible).
- S 46: If swallowed, seek medical advice immediately and show this container or label.
- S 53: Avoid exposure - obtain special instructions / safety advice before use.
- S 60/61: This material and its container must be disposed of as hazardous waste. Avoid release to the environment. Refer to special instructions / safety data sheets.

Special labelling of preparations:

This product contains 4 % total lead. A content of lead oxide exceeding 0.5 % (m/m) has to be considered and to be labelled accordingly.

National Regulations (Germany):

- Pregnancy risk classification: B (TRGS 500, TRGS 900, Germany)
- Technical guidelines for air: Class III, 92.8 % (Pb)
- Water hazard class: WGK 3 (self-assessment, acc. to §§7a, 19, 19a-1 of German Water Utilization Act(WHG)).

16. OTHER INFORMATION

This product should be stored, handled and used in accordance with good hygiene practices and in conformity with any legal regulations. This information contained herein is based on the present state of knowledge and is intended to describe our product from the point of view of safety requirements. It should therefore not be construed as guaranteeing specific properties.

79290 Feldmann's Egg-Tempera

Edition: 15.06.2007

1. IDENTIFICATION OF THE SUBSTANCE/PREPARATION AND THE COMPANY/UNDERTAKING

Product Information:

Product Name: Feldmann's Egg-Tempera
Article No.: 79290
Application: Artists' and Restoration Material

Company: Kremer Pigmente GmbH & Co. KG
Hauptstrasse 41-47, D - 88317 Aichstetten
Tel. +49 7565 914480 Fax. +49 7565 1606
www.kremer-pigmente.de, kremer-pigmente@t-online.de

2. COMPOSITION / INFORMATION ON INGREDIENTS

Chemical Characterization:

Preparation of eggs, dammar, linseed oil, casein, borax, fir turpentine, walnut oil, siccative, spike oil.

Ingredients:

| CAS No. | Name | Conc. % | Hazard Symbol | Risk Phrases |
|-----------|-------------------------|---------|---------------|--------------------------------|
| 8006-64-2 | Fir turpentine | 15.5 | Xn, N | 10-20/21/22-36/38-43-51/ 53-65 |
| --- | Casein | 4.5 | --- | --- |
| 8024-09-7 | Walnut oil | 1.5 | --- | --- |
| 1330-43-4 | Borax | 1.3 | T | 60-61 |
| --- | Siccative, cobalt drier | < 0.01 | T | 10-61-33-20/22 |
| --- | Spike oil | 0.1 | --- | --- |
| 9000-16-2 | Dammar resin | 8 | --- | --- |
| --- | Linseed oil, natural | 8 | --- | --- |
| --- | Egg | | --- | --- |

3. HAZARD IDENTIFICATION



Xn Harmful

Risk Phrases:

R10: Flammable
R43: May cause sensitization by skin contact.
R51/53: Toxic to aquatic organisms. May cause long-term adverse effects in the aquatic environment.
R65: Harmful: May cause lung damage if swallowed.

79290 Feldmann's Egg-Tempera

Edition: 15.06.2007

4. FIRST AID MEASURES

| | |
|----------------------|--|
| General information: | Remove contaminated clothing. |
| After inhalation: | Supply plenty of fresh air; consult physician. In case of unconsciousness, rest and transport affected person in stable side position. |
| After skin contact: | Wash off immediately with plenty of water and soap. If irritation persists consult physician. |
| After eye contact: | Rinse open eye for several minutes under running water. Consult physician in case of symptoms |
| After ingestion: | Get medical advice/help immediately. |

5. FIRE-FIGHTING MEASURES

| | |
|---------------------------------|---|
| Suitable extinguishing media: | Water spray, dry chemical, carbon dioxide. Extinguish larger fire with water spray or alcohol resistant foam. |
| Unsuitable extinguishing media: | Direct water spray. |

6. ACCIDENTAL RELEASE MEASURES

| | |
|--|---|
| Personal protection: | Wear appropriate protective equipment. Keep unauthorized persons away. Avoid ignitable sources. Do not breathe fumes/vapor. Avoid contact with eyes and skin. |
| Measures for environmental protection: | Keep away from sewerage system, waterways and earth. |
| Methods of cleaning/absorption: | Contain spills with inert material (sand, acid binder, universal binder, etc.). Transfer to separate suitable containers for recovery or disposal. |

7. HANDLING AND STORAGE

Handling:

| | |
|---|---|
| Instructions on safe handling: | No special measures required. |
| Information on fire and explosion protection: | Keep away from sources of ignition. No not smoke. |

Storage:

| | |
|-------------------------|---|
| Storage conditions: | Keep containers tightly closed. Store cool and dry. |
| Storage classification: | 3 A (flammable liquids) |

8. EXPOSURE CONTROLS / PERSONAL PROTECTION

Additional information about design

79290 Feldmann's Egg-Tempera

Edition: 15.06.2007

of technical systems: No further data; see item 7.

Components with workplace control parameters:

| CAS No. | Description | Content % | Parameter | Value | Hazard |
|-----------|----------------|-----------|-----------|------------------------------------|--------------------------------|
| 8006-64-2 | Fir Turpentine | 100 | MAK | 560 mg/m ³ , 100 ppm | Sensitization of skin possible |

Personal protective equipment

General protective measures: Follow the usual good standards of occupational hygiene.

Take off contaminated clothing immediately. Avoid eye and skin contact. Do not inhale gases/fumes/aerosols. Wash hands before breaks and after work.

Respiratory protection: Wear filter respirator in case of short-term or low exposure, and wear a self-contained breathing apparatus in case of long-term or higher exposure.

Hand protection: Protective gloves.

Eye protection: Safety glasses with protective shields.

Body protection: Protective clothing.

9. PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES

Form: liquid
Color: yellowish
Odor: like turpentine

Changes in physical state (*data based on fir turpentine*):

Melting point/Melting range: about -55°C
Boiling point/Boiling range: 154 - 170°C
Flash point: 35 - 36°C
Ignition temperature: 220°C
Danger of explosion: the product itself is not explosive, however, explosive fumes may develop
Lower explosive limit: 0.8 Vol.%
Upper explosive limit: 6 Vol.%
Vapor Pressure: (20°C) 5.35 hPa
Density: (20°C) 0.86 - 0.87 g/cm³
Solubility in / Miscibility with water: (20°C) 0.02 g/l

10. STABILITY AND REACTIVITY

Stability/Conditions to avoid: No decomposition when stored and used according to specifications.

Hazardous reactions: No hazardous reactions known.

79290 Feldmann's Egg-Tempera

Edition: 15.06.2007

11. TOXICOLOGICAL INFORMATION

Acute toxicity: --

Primary effect:
Irritant effect on skin: Irritation possible.
Irritant effect on eye: Irritation possible.

12. ECOLOGICAL INFORMATION

Ecotoxicological effects:
Toxic for water organisms: LC50 / 96 h: 10 - 100 mg/l. Toxic for fish.

Water hazard class: Toxic in water for fish and plankton, toxic for water organisms.

13. DISPOSAL CONSIDERATIONS

Product: Product may not be disposed of with regular waste nor enter waste water. Must be disposed of in accordance with local official regulations.

Uncleaned packaging: Empty container completely and thoroughly and recycle.

14. TRANSPORT INFORMATION

Land transportation:
ADR/RID-GGVS/E-Class: 3 UN-No.: 1299
Packing group: III Label: 3
Classification code: F1 Tunnel code: D/E
Correct technical name: TURPENTINE

Sea transportation:
IMDG/GGVSea-Class: 3
Packing group: III Label: 3
UN-No.: 1299 Subsidiary Risks: -
EMS- No.: F-E,S-E Marine pollutant: -
Correct technical name: TURPENTINE

Air transportation:
ICAO/IATA-Class: 3 UN-No.: 1299
Packing group: III Subsidiary Risks: -
Correct technical name: TURPENTINE

79290 Feldmann's Egg-Tempera

Edition: 15.06.2007

15. REGULATORY INFORMATION

Designation according to EC guidelines: The material is subject to classification according to EC lists.

Hazard designation:



Xn Harmful

Risk Phrases:

Risk Phrases:

R10: Flammable

R43: May cause sensitization by skin contact.

R51/53: Toxic to aquatic organisms. May cause long-term adverse effects in the aquatic environment.

R65: Harmful: May cause lung damage if swallowed.

Safety Phrases:

S2: Keep out of reach of children.

S36/37: Wear suitable protective clothing and gloves.

S46: If swallowed, seek medical advice immediately and show this container or label.

S61: Avoid release to the environment. Refer to special instructions/Safety data sheets.

S62: If swallowed, do not induce vomiting: seek medical advice immediately and show this container or label.

National (D) Regulations:

Classification according VbF: A II

Water hazard class: 2, toxic to water

16. OTHER INFORMATION

This product should be stored, handled and used in accordance with good hygiene practices and in conformity with any legal regulations. This information contained herein is based on the present state of knowledge and is intended to describe our product from the point of view of safety requirements. It should therefore not be construed as guaranteeing specific properties.

79250 Temperone – Venetian painting medium

Temperone is made according to a recipe from the 16th century. It is a water dilutable emulsion of rye flour, larch turpentine, linseed oil, honey and distilled water. The properties of this medium yield an excellent adhesion on oil and emulsion grounds.

History:

Painters like Tintoretto required a fast drying and cheap medium to finish large scale work in a short time. Temperone makes it possible to paint quickly, up to 10 layers in one day. It dries within minutes to a satin gloss, and can be over-painted immediately. The emulsion remains water-soluble for a while, making it ideal for a sketch-like painting process that is easily corrected.

Temperone is highly elastic on canvas and has good pigment binding properties. In order to impart lustre and durability, a final varnish of sandarac dissolved in ethyl alcohol is recommended.

Temperone is best kept in the refrigerator, where it will last for about 6 months.