

ANÁLISIS POR EDXRF DE CINCO PANELES DEL PINTOR MANIERISTA PORTUENSE FRANCISCO CORREIA

EDXRF ANALYSIS OF FIVE PANELS OF FRANCISCO CORREIA, A PORTUGUESE MANNERIST PAINTER

Jorgelina Carballo Martínez

Universidade Católica Portuguesa – Escola das Artes

Centro de Investigação em Ciências e Tecnologias das Artes - CITAR

RESUMEN: Cinco paneles del siglo XVI, del pintor manierista portugués Francisco Correia se encuentran situados en el interior del ábside de la Iglesia de Santo Estêvão de Valença, en Valença do Minho. Su deteriorado estado de conservación y las alteraciones del color encontradas en algunas zonas de la superficie pictórica, proporcionaron una base de estudio que permitió fundamentar la metodología de intervención en el proceso de restauración de estas pinturas. Mediante el análisis multielemental por EDXRF, fue posible caracterizar los pigmentos constitutivos de las zonas originales, alteradas y retocadas, discriminando las heterogeneidades existentes entre los dos momentos coexistentes en las obras.

SUMMARY: In the internal part of the apse of Santo Estêvão Church of Valença do Minho, there are five panels from the 16th century made by Francisco Correia, a Portuguese mannerist painter. Poor conservation and color changes were founded in some zones of the pictorial surface, which offered practical guidelines for the paints' restoration. Through EDXRF multi-elemental analysis, pigments constituent from original zones were characterized. Additionally, the discrimination of alterations and retouching in two different moments of intervention was performed.

PALABRAS CLAVE: EDXRF, pintura manierista, Francisco Correia, degradación de pigmentos.

KEY WORDS: EDXRF, mannerist painting, Francisco Correia, pigments' degradation.

I. INTRODUCCIÓN

En el interior de la Fortaleza de Valença do Minho, se encuentra la Iglesia de Santo Estêvão de Valença, construida entre 1283 y 1300 (Pereira de Castro 2000). Formando parte integral de los sitios laterales del ábside, se localiza un políptico del siglo XVI constituido por cinco paneles que representan escenas de la vida de Santo Estêvão. Posiblemente en su época, estas pinturas pertenecían al retablo del altar mayor de la iglesia (Serrão 2002), debido a sus similares dimensiones. Las pinturas sobre madera de castaño de estilo manierista fueron ejecutadas por Francisco Correia, pintor portugués que ejerció su actividad entre 1568-1616 y del cual existen pocas referencias en cuanto a la catalogación de sus obras y su desarrollo artístico-técnico. Sin embargo, este autor está comprendido entre uno de los artistas más

significativos de su época, que junto a otros pintores como Diogo Teixeira difundieron en el Norte del país los valores estéticos de una nueva tendencia artística —El Manierismo— alcanzando un mayor auge en el ámbito de la pintura en Portugal (Serrão 1992).

La forma de abordar la investigación analítica de obras patrimoniales en Portugal representa un desafío actual, en el empleo de nuevas técnicas de análisis no invasivas por parte de los profesionales que realizan la caracterización de materiales pictóricos. Si bien existen códigos de ética establecidos internacionalmente para la toma de muestras, los analistas se enfrentan, cada vez más, a distintas tendencias que limitan el muestreo en los bienes culturales. Esta visión restringe el conocimiento y la profundidad de la historia material de obras de artistas emblemáticos, en todo lo referido

a procesos y procedimientos de elaboración artísticos, factor importante que distingue de forma singular las trayectorias artísticas y técnicas de pintores, escuelas, gustos y tendencias.

Uno de los métodos innovadores en su época y que actualmente juega un papel importante en la identificación rápida de los materiales inorgánicos es la Fluorescencia de rayos-X por Dispersión de Energía. Esta técnica ofrece innegables ventajas, pero también algunos inconvenientes, como la no detección de elementos de bajo número atómico y la adquisición de elementos que solo están en superficie o a pocas micras de espesor. En este sentido, en función de las características propias de los objetos, del tipo de equipamiento empleado, de las condiciones de adquisición y de los elementos detectados, podemos obtener resultados no conclusivos. Es entonces que, para corroborar las hipótesis y dudas levantadas, nos debemos apoyar en técnicas analíticas que requieren la toma de micromuestras.

El objetivo inicial del presente trabajo, consistió en identificar las posibles causas de alteración del color en algunas zonas de la superficie pictórica, siendo recurrente en los tonos verdes y azules de los cinco paneles. Dada la importancia de estos ejemplares, la primicia de la investigación

se extendió a la caracterización de los pigmentos que constituyen la obra, y el estudio técnico de su forma y aplicación apoyándonos en otras técnicas de examen, debido a que la EDXRF no nos permite obtener información sobre el modo en que el artista sucedía las capas de pintura, si llegaba a efectos pictóricos superficiales a través de una superficie elaborada, o si la obtenía por superposición de estratos.

Los pigmentos constitutivos de las pinturas se determinaron mediante Fluorescencia de rayos-X por Dispersión de Energía (EDXRF), se analizaron las áreas originales, las zonas con alteración aparente del color y con decoloración de una laca roja. En una primera fase esta técnica de análisis nos permitió una aproximación a las diferencias químicas en los componentes de las áreas en estudio, posibilitando la elección de muestras representativas que ofrecieron una información estructural y morfológica más completa. La superposición de estratos pictóricos se estudio a través del examen estratigráfico por microscopia óptica por reflexión, transmisión, y polarización.

II. MÉTODOS DE EXÁMEN Y ANÁLISIS

Todos los paneles presentan la misma cromaticidad y problemáticas de degradación. Para



Fig. 1. Fotografía¹ de los paneles de Francisco Correia. (a) S. Estêvão pregando a adoração do Evangelho; (b) Apedrejamento de S. Estêvão; (c) Deposição no Túmulo; (d) Sonho de Luciano; (e) Encontro das Relíquias.

¹ Las fotografías de las obras fueron realizadas por el docente Luís Bravo Pereira de la Escola das Artes de la UCP.

determinar cuáles pigmentos ocasionaron una alteración óptica en la superficie pictórica y relacionar su presencia con posibles procesos inadecuados de intervención posterior a su ejecución, se analizaron un total de veinticinco áreas, que abarcan zonas de color estable y zonas de color alterado.

El análisis elemental fue realizado mediante un espectrómetro portátil de Fluorescencia de Rayos-X por Dispersión de Energía (EDXRF), técnica físico-química no destructiva que posibilita la detección de los elementos con $Z > 16$, presentes en la superficie hasta una profundidad de varias micras de espesor (aproximadamente 30 μm). Los espectros de fluorescencia adquiridos fueron normalizados al número total de cuentas del espectro para comparar y relacionar los elementos detectados en las diversas áreas analizadas. Los pigmentos empleados por el artista se caracterizaron partiendo de la identificación de los elementos detectados por medio de los espectros de EDXRF, obtenidos bajo una tensión de 25 kV y un tiempo de adquisición de 200 segundos.

Las medidas fueron realizadas en el Centro de Conservação e Restauro - Escola das Artes, de la Universidad Católica Portuguesa, utilizando un espectrómetro portátil de fluorescencia de rayos-X, integrado por:

- un tubo de rayos X con ánodo de plata;
- colimador de aluminio, donde los rayos-X son colimados en un haz de 5 mm de diámetro, delimitando el área analizada sobre la obra;
- detector Si-PIN de AMPTEK termoeléctricamente refrigerado, con 7 mm² de área efectiva, 7 μm de ventana de Be, de 180 eV de resolución energética de (FWHM);
- sistema de adquisición multicanal MCA Pocket 8000A de AMPTEK.

Previamente al estudio de las secciones transversales por microscopia óptica se realizó un examen global de la superficie pictórica con iluminación UV, para distinguir las áreas originales de las de retoque. Se tomaron un total de cuatro micromuestras representativas por panel, con el objetivo de determinar la secuencia, número de estratos, color, textura de las capas que constituyen la obra, así como observar la morfología y distribución por partículas de los pigmentos y las cargas integrantes. Las micromuestras fueron preparadas en secciones transversales y láminas delgadas usando una resina acrílica TECNIVIT 4004. Fueron observadas por reflexión y transmisión a través de un microscopio binocular OLYMPUS, modelo BX41, con óptica corregida al infinito. Las secciones transversales fueron registradas fotográficamente mediante cámara OLYMPUS Digital, C-4040 Zoom y Cámara ProgRes® CapturePro 2.7.

El aglutinante y la carga que conforman la preparación de las obras fueron determinados por ensayos histoquímicos (Masschelein-Kleiner 1986) y microquímicos preliminares (Odegard *et al.* 2000). Las micromuestras se tomaron de zonas de faltante no comprometidas con la iconografía de la obra. Bajo la lupa binocular se separaron los estratos pictóricos de la preparación, para de esta forma eliminar las posibles interferencias o “falsos positivos” provenientes de otros compuestos (aniones) presentes en la policromía, tales como el blanco de plomo, la azurita entre otros pigmentos con iones carbonatos. Los ensayos histoquímicos permitieron determinar en las muestras heterogéneas el tipo de material filmógeno empleado (proteico o graso).

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Capa de preparación

Los cinco paneles estudiados presentan una preparación espesa que varía en cuanto a grosor, consistencia y granulometría de las cargas pre-

² Esta hipótesis no ha sido corroborada, siendo objetivo de una fase más avanzada de investigación.

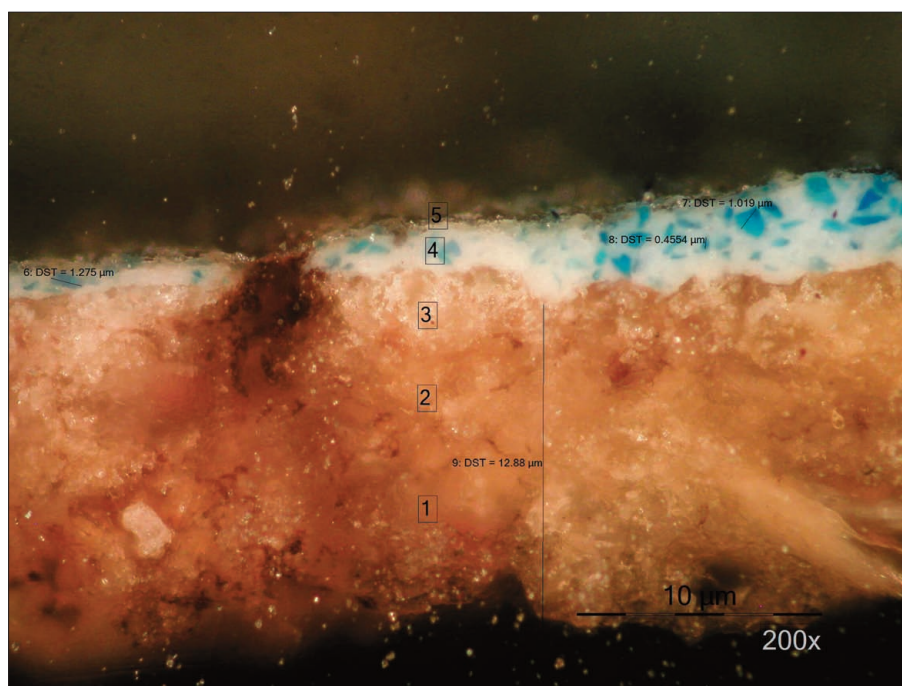


Fig. 2. Sección transversal por OM, de una muestra de color azul claro (original) del panel Apedrejamento de Santo Estêvão.

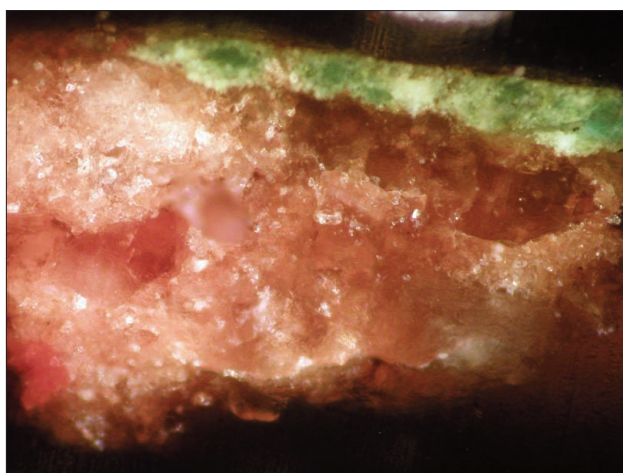


Fig. 3. Sección transversal por OM, de una muestra de color verde (original) del panel Santo Estêvão pregando a adoração do Evangelho.

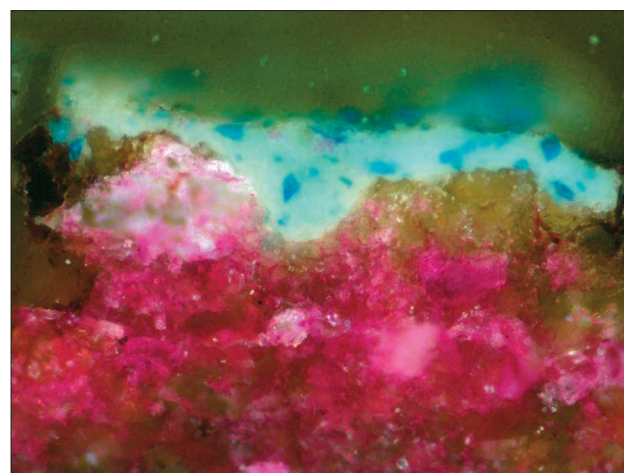


Fig. 4. Sección transversal por OM, de una muestra de color azul claro (original) del panel Apedrejamento de Santo Estêvão. Tinción con Fucshina ácida, color rosado fuerte indicativo de presencia de un material proteico - cola.

sentés (Figuras 2 y 3). Se encuentra formada por dos capas de carbonato de calcio (creta) con impurezas de iones sulfatos, que posiblemente corresponderán al yeso, aglutinados con cola (Figura 4) (Johnson *et al.* 1971), medio proteico usado en la época.

En las estratigrafías se puede apreciar una tercera capa translúcida que posiblemente corresponderá a silicatos, o a una veladura compuesta por un material filmógeno y blanco de plomo, pues

las líneas L de fluorescencia del plomo aparecen de forma continua en todos los espectros adquiridos (Figura 6). Para una mejor interpretación será necesario caracterizar este estrato intermedio que se encuentra en todas las muestras examinadas mediante microscopía electrónica de barrido por dispersión de energía (SEM-EDX). De esta forma se corroborarán las hipótesis infra levantadas, ya que la observación óptica de los materiales sin su consecuente identificación puede dar lugar a falsas interpretaciones (Barata *et al.* 2008).

Es de señalar que en las obras analizadas del norte portugués, las preparaciones se encuentran constituidas por carbonato de calcio con impurezas de silicatos, siendo un aspecto que sitúa la proveniencia o ejecución de las producciones artísticas en pintura y policromías en Portugal.

En los espectros adquiridos la línea $K\alpha_1\text{Ca}$ se presenta con diferente intensidad en las zonas originales con respecto a aquellas zonas de repinte y donde existen vestigios de una laca roja, lo cual sugiere el uso, en diferentes proporciones, de una carga de calcio en los diversos estratos. Para su interpretación en los espectros donde fue detectado este elemento, se ha normalizado el área neta del pico asociado a la $K\alpha_1\text{Ca}$ (Figura 5).

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en la Figura 5 se observa que existe una mayor proporción de una carga de calcio en las zonas donde fue aplicada la laca roja comparativamente con las zonas originales, al parecer fue utilizado una carga compuesta por este elemento como mordiente del material orgánico. De igual forma en las zonas de repinte aparece en mayor proporción este elemento.

Estratos pictóricos

Los materiales utilizados por el artista para conferir las diferentes tonalidades de colores en

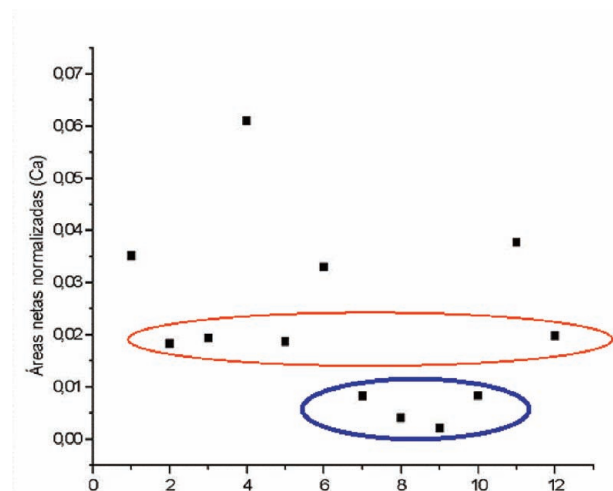


Fig. 5. Áreas netas normalizadas del pico asociado a la línea $K\alpha_1\text{Ca}$ adquirida en los espectros de fluorescencia de las diferentes zonas en estudio. Representación de la presencia de una carga de calcio proveniente de la preparación (carga) —círculo azul y de la superficie— círculo rojo, zonas de laca roja. Los restantes puntos corresponden a las áreas de repinte.

todos los paneles corresponden a pigmentos habitualmente encontrados en el siglo XVI. Se detectaron en las áreas originales analizadas los elementos: Ca, Pb, Cu, Fe, Hg, Mn (Figura 6). Para una mejor comprensión de los resultados, se abordaron los mismos por cromaticidades, mostrando al menos un espectro de EDXRF que identifique los pigmentos encontrados.

Tonalidad blanca

El resultado de los análisis de las diferentes áreas blancas presentes en las obras, muestra el empleo de un único pigmento blanco. Aparece las líneas L de fluorescencia de rayos X del plomo en todos los espectros adquiridos de forma constante y presentando picos significativos (Figuras 6 y 7), lo que sugiere el empleo del pigmento blanco de plomo, probablemente Hidrocerusita ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$) (Palet 2002), aplicado de forma pura en los blancos y mezclado con otros pigmentos para crear matices claros.

Tonalidad amarilla

La naturaleza del pigmento amarillo presente en los cinco paneles no ha podido ser precisada con la técnica analítica empleada, sin embargo, podemos decir que para conferir el tono amarillo del cuidadoso brocado de los mantos y las ropas de las figuras, se empleó un amarillo de plomo (Figura 8). De acuerdo con la época de ejecución de las obras, probablemente este pigmento corresponderá al amarillo de plomo y estaño (Pb_2SnO_4 ó $\text{PbSn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$) (Matteini y Moles 2001).

Los relieves trabajados de los mantos se han resaltado con marcas de un objeto puntiagudo, quizás la punta trasera del pincel, sobre la pintura fresca compuesta por pigmentos tierras, una vez que en el espectro adquirido correspondiente a esta zona se ha identificado la línea $K\alpha\text{Fe}$ (Figura 6).

Tonalidad roja y marrón

La presencia de mercurio en las tonalidades rojas (Figura 9) de los paneles de *Santo Estêvão*

OBRA	ÁREAS ANALIZADAS	ELEMENTOS DETECTADOS		
		Mayoritarios	Minoritarios	Trazas
<i>São Estêvão pregando a adoração do Evangelho</i>	1- Negro (área degradada)	Cu	Ca, Pb, As	Fe, Co, Sr, Ni1
	2- Verde (original)	Pb	Cu, Ca	Fe, Co, Ni
	3- Verde (repinte)	Cu, Pb	Cu, As	Ca, Fe, Ni
	4- Azul (repinte)	Cu	Pb, As, Co, Fe	Ca
	5- Rojo	Hg, Pb	-	-
<i>Apedrejamento de São Estêvão</i>	6- Verde	Cu	Pb	Ca, Fe, Ni
	7- Marrón	Pb	Fe	Ca, Mn, Ni, Zn
	8- Laca	Pb	Ca	Fe, Ni, Sr
	9- Blanco	Pb	-	-
	10- Amarillo	Pb	-	Ca, Fe, Ni, Sr
<i>Deposição no Túmulo</i>	11- Azul (original)	Cu, Pb	-	Ca, Fe
	12- Azul (repinte)	Cu	Pb	Ca, Fe, Co, As
	13- Rojo	Hg, Pb	-	Fe, Ni
	14- Blanco	Pb	-	Ca
	15- Marrón	Pb	Fe	Ca, Mn, Ni
<i>Sonho de Luciano</i>	16- Amarillo	Pb	-	Ca, Fe, Ni, Sr
	17- Verde	Cu	Pb	Ca, Fe
	18- Marrón	Pb	Fe	Ca, Mn, Ni, Zn
	19- Rojo	Hg	Pb	Ca, Fe, Cu, Ni, Sr
	20- Blanco	Pb	Ca	-
<i>Encontro das Relíquias</i>	21- Rosa - carnación	Pb	Hg	Ca, Fe, Ni, Cu
	22- Amarillo	Pb	-	Ca, Sn, Fe, Ni
	23- Blanco	Pb	-	Zn, Ni
	24- Verde (repinte)	Cu, Pb	Cu, As	Ca, Fe, Ni
	25- Blanco (zona de desgaste o decoloración de la laca roja)	Pb	Ca	Fe, Ni, Sr

Fig. 6. Elementos detectados por EDXRF en las obras estudiadas.

pregando a adoração do Evangelho, *Deposição no Túmulo* y *Sonho de Luciano* nos indica el uso de bermellón (HgS) (Gettens *et al.* 1993). En las zonas de sombras fueron detectadas las líneas K de fluorescencia del Fe, al parecer el artista aplica pinceladas a base de pigmentos tierras (FeOOH) (Gettens y Stout 1966) conjuntamente con el bermellón, creando toques de tonos medios y claros, en el diseño de la cortina del panel que representa la escena del Sueño de Luciano.

Para conferir las tonalidades marrones, el artista empleó un pigmento tierra de sombra, ya que en los espectros adquiridos de EDXRF están presentes las líneas de fluorescencia K del Fe y Mn (Figura 10), lo que indica el uso de un pigmento basado en estos elementos (Helwing 2007). Partiendo de los espectros de EDXRF no fue posible distinguir que tipo de pigmento tierra estaba presente en los estratos pictóricos (Glinsman 2005), siendo necesario apoyarnos en otras técnicas de

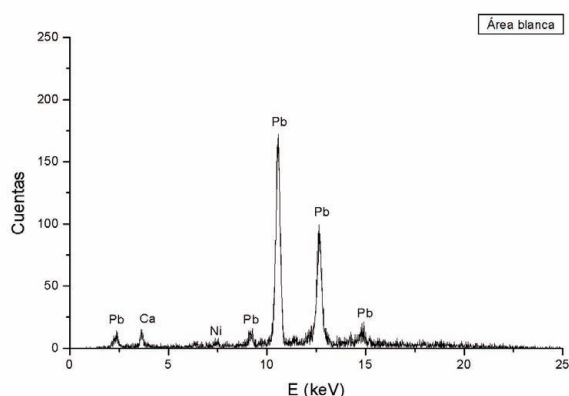


Fig. 7. Espectro EDXRF de la zona correspondiente al color blanco del panel que representa la escena *Deposição no Túmulo*. Presencia de blanco de plomo.

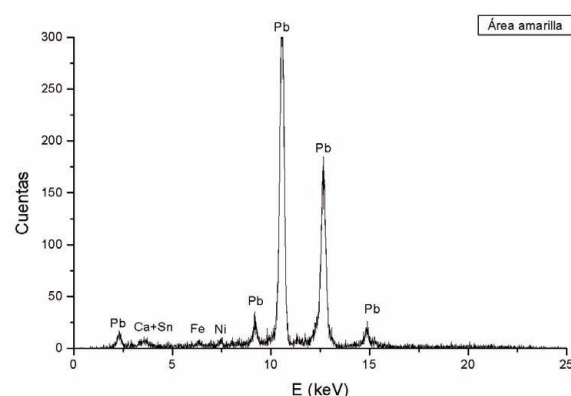


Fig. 8. Espectro EDXRF de la zona correspondiente al color amarillo del panel que representa la escena *Sonho de Luciano*. Presencia de amarillo de plomo y estaño.

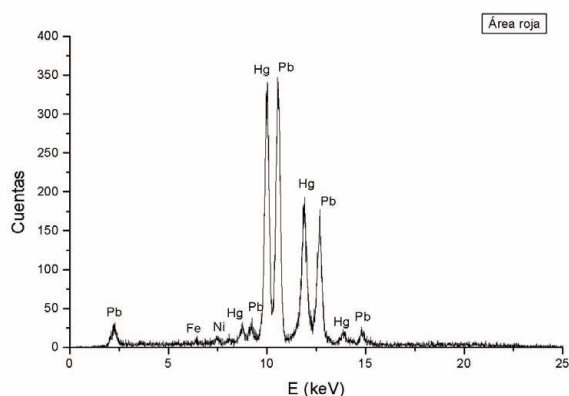


Fig. 9. Espectro EDXRF de la zona correspondiente al color rojo del panel que representa la escena *Deposição no Túmulo*. Presencia de bermellón.

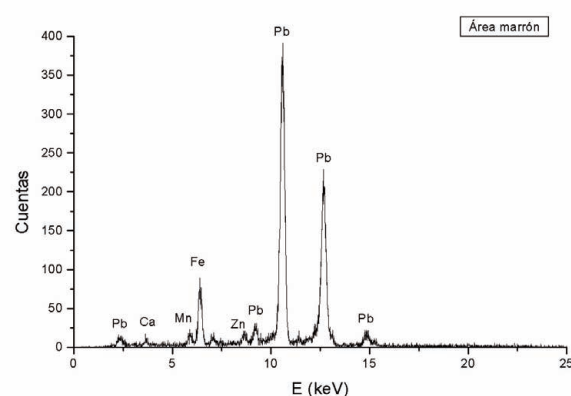


Fig. 10. Espectro EDXRF de la zona correspondiente al color blanco del panel que representa la escena *Sonho de Luciano*. Presencia de pigmento tierra de sombra.

análisis multielemental, que nos permitan determinar la concentración del óxido de hierro y su relación con el óxido de manganeso, así como detectar elementos ligeros que pueden diferenciar los mismos (Helwing 2007).

Tonalidad rosada - carnaciones

Las carnaciones de las figuras están trabajadas en una sola capa donde se ha mezclado el blanco de plomo con partículas birrefringentes de bermellón (Figuras 11 y 12) dispuestas aisladamente en todo el estrato, no obstante en algunas figuras del panel *Apedrejamento de Santo Estêvão*, el pintor refuerza las carnaciones, para crear zonas de sombra, aplicando una veladura compuesta por una laca roja. El colorante de diferente matiz, no

se encuentra extendido de igual forma en la superficie, por lo que deducimos que ha perdido su intensidad con el transcurso del tiempo, debido al empleo de una laca poco estable o a la aplicación inadecuada de la misma. Dentro de las sustancias orgánicas utilizadas en la época y que lucía de poca notoriedad era el Palo de Brasil, colorante inestable a la luz. Este proceso de decoloración, también tuvo lugar en los mantos de las figuras que actualmente se muestran de color blanco en casi todas las obras.

Tonalidad verde

Los tonos verdes correspondientes a las zonas originales de los paneles, se componen por un pigmento verde a base de cobre (Figura 13). Según el

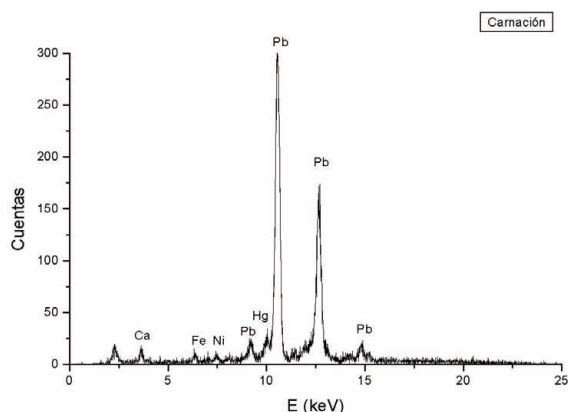


Fig. 11. Espectro EDXRF de la zona correspondiente a la carnación de la obra *Encontro das Relíquias*. Presencia de bermellón con impurezas de pigmentos tierras.

estudio estratigráfico podemos observar la presencia de un estrato pictórico constituido por partículas verde, de granulometría redondeada, en una matriz blanca compuesta por blanco de plomo (Figuras 4, 13). Entre los pigmentos verdes de la época se encuentran, la malaquita ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$), el resinato de cobre (compuesto diterpénico - Cu) y el verdigrís ($\text{Cu(CH}_3\text{)}_2\text{-COO)}_2 \cdot 2\text{Cu(OH)}_2$) (Gettens y Fitzhugh 1974; Matteini y Moles 2001; Santos *et al.* 2002). Mediante la EDXRF no es posible determinar que tipo de pigmento de cobre está presente en las obras, por este motivo en una segunda fase de investigación se abordará el análisis de pigmentos y cargas que constituyen las micromuestras tomadas por SEM-EDX.

En las áreas de repinte degradadas se identificó la presencia de las líneas K de fluorescencia de los elementos As y Cu (Figuras 6, 13). Dentro de los pigmentos verdes compuestos por estos elementos se encuentran el Verde de París ($\text{Cu(CH}_3\text{COO)}_2 \cdot 3\text{Cu(AsO}_2)_2$) y el Verde de Scheele (CuHAsO_3) (Fiedler y Bayard 1997), al parecer se empleó uno de estos dos pigmentos para conferir el tono verde durante la intervención realizada a los paneles. La presencia de estos materiales en la obra marca una época de intervención entre finales del siglo XVIII y todo el XIX³ (Matteini y Moles 2001).

³ El pigmento Verde de Scheele fue poco usado, empleándose entre finales del siglo XVIII y comienzos del XIX, mientras que el pigmento Verde Esmeralda tuvo su empleo principalmente durante la centuria del XIX.

⁴ Para corroborar la presencia de azurita, se realizarán técnicas de análisis sobre la muestra que permitan determinar la composición del pigmento.

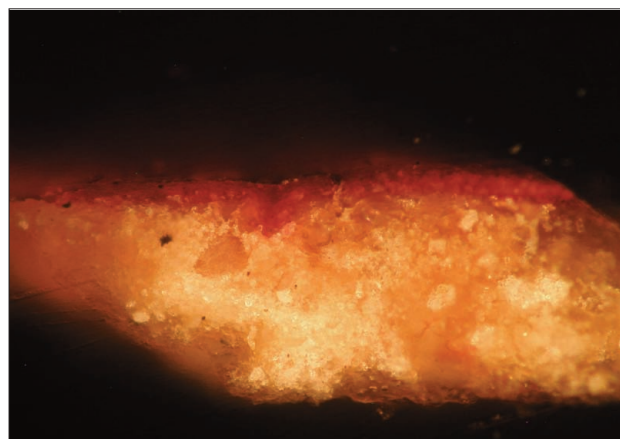


Fig. 12. Sección transversal por OM, de una muestra de color roja (original), de refuerzo de la carnación del panel *Apedrejamento de S. Estêvão*. Se observa que la laca ha penetrado en los estratos inferiores.

Tonalidad azul

En los tonos azules se puede apreciar el dominio por parte del artista de la aplicación de pigmentos de cobre en medio oleoso y el conocimiento de las posibles alteraciones producidas por los ácidos grasos y este elemento (Gunn Michèle *et al.* 2002). Para conferir los tonos azules se utilizó un pigmento azul de cobre (Figura 14). Entre los pigmentos constituidos por este elemento metálico podemos encontrar la azurita que es un carbonato básico de cobre ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$) (Van Asperen de Boer 1974), el hidróxido de cobre y calcio hidratado $\text{CaCu(OH)}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Gayo 2005), y los silicatos como el azul egipcio ($\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$) (Riederer 1997).

La sección transversal por microscopía óptica con luz incidente permite comprobar la presencia, en los estratos de este color, de partículas de pigmento de tamaños irregulares comprendidos entre los 8-26 μm . La morfología angular y fracturada de los granos debido a la rotura que se produce durante la molienda de los mismos, influye en las irregularidades de tamaño y de color que presentan (Figura 2), este tipo de granulometría es semejante a la azurita⁴ (Eastaugh *et al.* 2004; Gettens y Fitzhugh 1966).

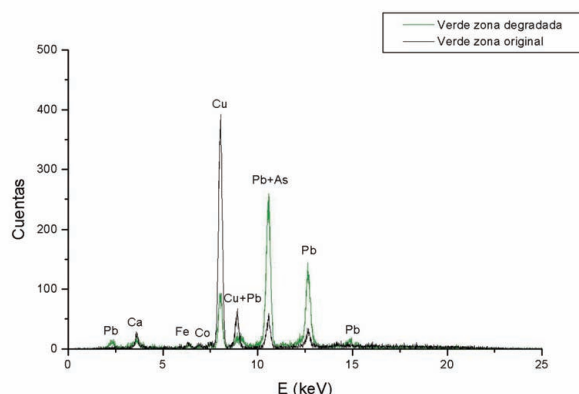


Fig. 13. Espectro EDXRF correspondiente a las áreas de color verde del panel *Santo Estêvão pregando a adoração do Evangelho*. Presencia de pigmentos verdes de cobre.

En las áreas degradadas correspondientes a las tonalidades azules se puede apreciar en el espectro de EDXRF las líneas K de fluorescencia que corresponden a los elementos Co y As. La presencia de estos elementos sugiere el empleo del azul esmalte (silicato potásico coloreado con óxido de cobalto) (Figura 14). La degradación encontrada en cada una de las zonas se debe a la utilización de este pigmento en medios oleosos u óleo-resinoso (Spring *et al.* 2005; Santopadre y Verità 2006).

IV. CONCLUSIONES

La total inexistencia de estudios técnicos publicados sobre las obras de este significativo pintor portuense, destacan la pertinencia y relevancia de la presente investigación. La ampliación y profundización de los estudios realizados en el campo de la Historia del Arte sobre la época del Manierismo en Portugal, representa un desafío actual del Patrimonio Portugués. Esta fue sin dudas, una etapa que marcó diferencia en el campo de la pintura comparativamente con la influencia renacentista de los restantes países europeos.

Los materiales empleados por el artista corresponden a los convencionales utilizados en su época. La preparación de los paneles está constituida por carbonato de calcio y Blanco de plomo

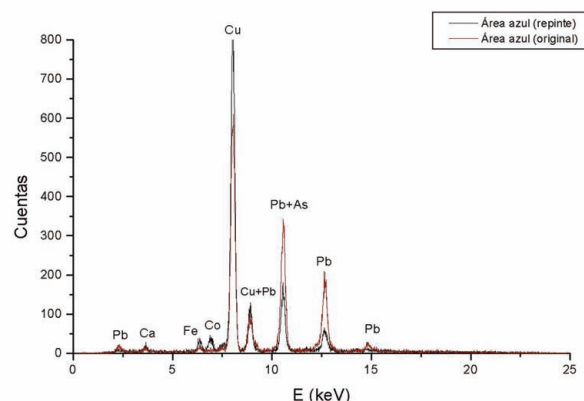


Fig. 14. Espectro EDXRF correspondiente a las áreas de color azul del panel *Deposição no Túmulo*. Presencia de un pigmento azul de cobre y azul esmalte.

aglutinados con cola. Con un rango de pigmentos limitados para conferir cromaticidad a los paneles resaltan el Amarillo de plomo y estaño, el Blanco de plomo presente en los tonos puros o mezclado con otros pigmentos para conferir matices claros, el Bermellón para las zonas rojas y carnaciones, un pigmento azul de cobre, posiblemente Azurita para los tonos azules de las ropas de las figuras y los fondos, un pigmento verde de cobre en las diferentes tonalidades verdes y Tierra de sombra en los tonos marrones.

Otros pigmentos aquí estudiados se encuadran en las prácticas habituales de la pintura del siglo XVIII y XIX, siendo estos el azul de Esmalte y el verde Esmeralda o Scheele, pigmentos que se encuentran degradados por el medio en que están aglutinados.

AGRADECIMIENTOS

A la Iglesia de Santo Estêvão de Valença do Minho.

Esta investigación ha sido cofinanciada por el *Quadro de Referência Estratégico Nacional* (QREN) y el Programa ON. 2 – *O Novo Norte* - Eje Prioritario III – Valorización y Cualificación Ambiental y Territorial, Dominio Patrimonio Cultural.

BIBLIOGRAFÍA

- BARATA, C.; CRUZ, A. J. y FERRO, M. 2008: "The Visible Image Is Not Always Correct. The differentiation of layers by optical microscopy in samples cross sections". *e-conservation magazine* 7: 21-25.
- FIEDLER, I. y BAYARD, M.A. 1997: "Emerald Green and Scheele's Green". En E. W. Fitzhugh: *Artists' Pigments: A Handbook of Their History and Characteristics*, vol. 3. New York: 219-271.
- EASTAUGH, N.; WALSH, V.; CHAPLIN, T. y SIDDALL, R. 2004: *Pigment compendium, optical microscopy of historical pigments*. London: 50-51.
- GETTENS, R.J. y FITZHUGH, E.W. 1966: "Identification of materials of paintings: I. Azurite and blue verditer". *Studies in Conservation* 11: 54-61.
- GETTENS, R. J. y STOUT G. L. 1966: *Painting Materials: A Short Encyclopedia*. 2nd ed. New York.
- GETTENS, R. J. y FITZHUGH, E. W. 1974: "Malachite and green verditer". *Studies in Conservation* 19: 2-23.
- GETTENS, R. J.; FELLER R. L. y CHASE W. T. 1993: "Vermillion and Cinnabar". En A. Roy (ed.): *Artists' Pigments: A Handbook of Their History and Characteristics*, vol. 2, Washington: 159-182.
- GAYO GARCIA, M. D. 2005: "La azurita identificada en pinturas murales al fresco de Goya". *Actas del II Congreso del GEIIC: Investigación en Conservación y Restauración (Barcelona 2005)*. Barcelona: 155-159.
- GLINSMAN, D. L. 2005: "The practical application of air-path X-ray fluorescence spectrometry in the analysis of museum objects". *Reviews in Conservation* 6: 3-17.
- GUNN, M.; CHOTTARD, G.; RIVIERE, E.; GIRERD, J. y; CHOTTARD, J. 2002: "Chemical reactions between copper pigments and oleoresinous media". *Studies in Conservation* 47: 12-23.
- HELWING, K. 2007: "Iron Oxide Pigments. Natural and Synthetic". En Barbara H. Berrier (ed.): *Artists' Pigments: A Handbook of Their History and Characteristics*, vol. 4. Washintng.
- JOHNSON; MERYL; PACKARD y ELISABETH 1971: "Methods used for the identification of binding media in Italian paintings of the 15th and 16th centuries". *Studies in Conservation* 16: 145-164.
- ODEGAARD, N.; CARROLL, S. y ZIMMT, W. S. 2000: *Material characterization tests for objects of art and archaeology*. Archetype Publications. London.
- MASSCHELEIN-KLEINER L. 1986: "Analysis of paint media, varnishes and adhesives", PACT. En R. Van Schoute and H. Verougstraete-Marcq (ed.): *Art History and Laboratory, Scientific Examination of Easel Paintings* 13: 185-207.
- MATTEINI, M. y MOLES, A. 2001: *La química en la restauración*. Editorial Nerea. Sevilla.
- PALET A. 2002: *Tratado de pintura: color, pigmentos y ensayo*. Edicions de la Universitat de Barcelona. Barcelona.
- PEREIRA DE CASTRO, A. 2000: *A Igreja de Santo Estêvão de Valença do Minho e a formação da Colegiada*. Comissão da Fábrica da Igreja Paroquial de Santa Maria dos Anjos de Valença, Gráfica Casa dos Rapazes. Viana do Castelo.
- RIEDERER, J. 1997: "Egyptian Blue". En E. W. Fitzhugh: *Artists' Pigments: A Handbook of Their History and Characteristics*, vol. 3. New York:23-45.
- SANTOS, S.; SAN ANDRÉS, M; BALDONEDO, J.L.; RODRIGUEZ, A.; DE LA ROJA, J.L. y GARCÍA, V. 2002: "Proceso de obtención del Verdigris. Revisión y reproducción de antiguas recetas. Primeros resultados". *Actas del I Congreso del GEIIC. Conservación del Patrimonio: evolución y nuevas perspectivas*. Valencia.
- SANTOPADRE, P. y VERITÀ M. 2006: "A Study of Smalt and its Conservation Problems in Two Sixteenth-Century Wall Paintings in Rome". *Studies in Conservation* 51: 29-40.
- SERRÃO, V. 1992: *A pintura maneirista em Portugal*. Instituto de Cultura e Língua Portuguesa, Ministério da Educação e das Universidades. Maia.
- SERRÃO, V. 2002: *História da Arte em Portugal – O Renascimento e o Maneirismo*. Editorial Presença. Lisboa.
- SPRING, M.; HIGGITT, C. y SAUNDERS, D. 2005: "Investigation of pigment-medium interaction processes in oil paint containing degraded smalt", National Gallery. *Technical Bulletin* 26: 56-70
- VAN ASPEREN DE BOER, J. R. J. 1974: "An examination of particle size distributions of azurite and natural ultramarine in some early Netherlandish paintings". *Studies in Conservation* 19: 233-243.