

Notas sobre la identificación mediante técnicas de análisis químico del amarillo de azafrán envejecido artificialmente

Notes about the identification by chemical analytical techniques of artificially aged saffron yellow

A. López-Montes^(1,*), T. Espejo⁽¹⁾, J. L. Vilchez⁽²⁾, R. Blanc⁽²⁾

1. Departamento de Pintura. Facultad de Bellas Artes. Ed. Aynadamar, Avd. Andalucía s/n. 18071, Universidad de Granada (España).
2. Departamento de Química Analítica. Facultad de Ciencias. Avd. Fuentenueva s/n. 18071, Universidad de Granada (España).

* Email: pintanes@hotmail.com

Recibido / Received: 1 – Dic – 2007. Versión revisada / Revised version: 10 – Abr – 2008. Aceptado / Accepted: 24 – Abr – 2008

RESUMEN:

La composición química y las características físicas de los extractos de los materiales artísticos dependen de diferentes factores tales como la fuente de donde provienen, el procedimiento utilizado para aplicarlos, las condiciones de almacenamiento a través del tiempo y el proceso de envejecimiento. Destacamos la problemática de la identificación de las tintas de amarillo de azafrán después de su envejecimiento. Las técnicas que se han utilizado para identificar y evaluar los cambios sufridos por este colorante son la cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) y la electroforesis capilar (CE). Se ha hecho un estudio comparativo con las muestras envejecidas artificialmente en una cámara de envejecimiento controlado sometiéndolas a condiciones drásticas de humedad, temperatura e iluminación.

Palabras Clave: Color en Arte, Identificación, Amarillo de Azafrán, Restauración.

ABSTRACT:

Chemical composition and physical characteristics of extracts from art materials depend on different factors such as the source of natural dyes, the dyeing procedure, storage conditions through the centuries and ageing processes. It is important to acknowledge the difficulty of the identification of inks from saffron yellow after the exposition to the light. The techniques of identification and evaluation used were High Performance Liquid Chromatography (HPLC) and Capillary Electrophoresis (CE). We carried out a comparative study with aged samples in a controlled specialized camera under extreme condition of humidity, temperature and light.

Key words: Colour in Art, Identification, Saffron Yellow, Conservation.

REFERENCIAS Y ENLACES

- [1] D. Bomford, "The History of colour in art", pp. 7-30 en *Color: Art & Science*, T. Lamb, J. Bourriau Edts., Cambridge University Press (1995).
- [2] J. Hutchings, "Colour in folklore and tradition - The principles", *Color Res. Appl.* **29**, 57-66 (2004).
- [3] F. Dèroche, *Manuel de Codicologie des Manuscrits en Ecriture Arabe*, Bibliothèque Nationale de France, Paris, (2000).
- [4] A. López Montes, *Importancia de la Identificación de los Componentes del Color para la Conservación y Restauración del Documento Gráfico. Nuevas Metodologías de Análisis*, Tesis Doctoral, Universidad de Granada (2006).
- [5] A. Durán, *Metodología de Estudio y Análisis de Diferentes Tipos de Obra Pertenecientes a la Escuela Sevillana de los Siglos XVII y XVIII*, Tesis Doctoral, Universidad de Sevilla (2006).

- [6] Ossam Multar al-^cAbadi, *Las Artes del Libro en Al-Andalus y el Magreb*, El Viso, Madrid (2005).
- [7] O. Lozano, M. R. Castellar, M. J. Simancas, J. L. Iborra, "Quantitative high-performance liquid chromatography method to analyse commercial saffron (*Crocus Sativus* L.) products", *J. Chromatogr. A* **830** 477-483 (1999).
- [8] R. Blanc, T. Espejo, A. López-Montes, D. Torres, G. Crovetto, A. Navalón, J. L. Vilchez, "Sampling and identification of natural dyes in historical maps and drawings by liquid chromatography with diode-array detection", *J. Chromatogr. A* **1122**, 105-113 (2006).
- [9] A. López-Montes, R. Blanc, T. Espejo, J. F. Huertas-Pérez, A. Navalón, J. L. Vilchez, "Simultaneous identification of natural dyes in the collection of drawings and maps from the Royal Chancellery Archives in Granada (Spain) by capillary electrophoresis", *Electrophoresis* **28**, 1243-1251 (2007).
- [10] A. López-Montes, C. Plata Rios, R. Blanc, J. L. Vilchez, T. Espejo, "Estudio de los cambios inducidos por tratamientos de desacidificación en documentos gráficos", *16th International Meeting on Heritage Conservation*, pp. 537-549 (2006).
- [11] A. López-Montes, R. Blanc, T. García, T. Espejo, J. L. Vilchez, "Analyses of dyes in the map collection of the Real Chancillería of Granada", *Art Technological Source Research* **2**, 127-135 (2008).

1. Introducción

Si hacemos un intento por imaginar cómo sería la vida en otra época, es inevitable comenzar coloreando nuestra escena. Si situamos nuestra imaginación en la prehistoria, dominan los tonos ocres. Si intentamos recrear una escena medieval, la teñiremos de púrpuras, rojos y dorados, y si, por el contrario, pensamos en el futuro, lo imaginaremos inundado de colores metálicos. Pero estas recreaciones, en la mayoría de los casos, no concuerdan con la realidad de la época.

Una recreación realista de los colores del pasado se ve enormemente dificultada porque el paso del tiempo los ha modificado de manera extraordinaria [1]. Apenas si quedan restos de los brillantes colores de las esculturas griegas o de las catedrales góticas, y muchas de las pinturas murales que han llegado a nuestros días han sufrido graves modificaciones cromáticas. El envejecimiento natural, las condiciones ambientales y la mano del hombre, han hecho que estos cambios o pérdidas sean irreparables.

Sin embargo, para poder reconstruir el pasado, entender las culturas, interpretar su simbología... es necesario intentar reconstruir de la manera más fiel posible esa riqueza cromática, haciendo un estudio exhaustivo del color, elemento unido al hombre desde el principio de los tiempos y al que le da múltiples valores usándolo, incluso, para modificar su apariencia y su entorno natural [2].

Las variaciones cromáticas debidas a diferentes causas, es uno de los factores principales que ha llevado a elaborar erróneas teorías por los historiadores del arte que se han basado casi exclusivamente en el examen visual. Otro factor importante es el medio por el que nos ha llegado la información de los materiales y técnicas empleadas

a lo largo de la historia para la creación de las obras de arte: textos y recetarios difíciles de transmitir y de lexicografía compleja de difícil traducción [3].

La aplicación del método científico al estudio de las obras de arte ha cambiado esta situación: el estudio físico y químico de los materiales, el intento por recrear antiguas recetas y los procesos de restauración, junto con algunos sucesos anecdóticos o accidentales, han hecho que se cuestionen algunas de estas teorías hasta ahora dadas por ciertas.

Con el objetivo de estudiar de manera científica los materiales y técnicas empleadas en las obras de arte se diseñaron consecutivos proyectos de investigación (MAT 2002-01903 y CTQ 2005-07717) mediante una colaboración entre los Departamentos de Pintura y de Química Analítica de la Universidad de Granada. La principal motivación era la aplicación de este conocimiento a los documentos gráficos para poder situarlos en un marco cronológico y geográfico correcto, completar la recreación de la historia y uso del color, y estudiar los cambios inducidos por diversos factores que han afectado a las tintas de dichos documentos [4,5]. De esta manera se pueden establecer los protocolos de restauración y conservación idóneos atendiendo a la particularidad de cada pieza.

La recopilación de los conocimientos sobre pigmentos y colorantes se basó en recetarios coetáneos a los documentos seleccionados para su estudio [6], catálogos de materiales, manuales de arte y restauración así como comentarios y afirmaciones publicadas en esta área de conocimiento.

La fase central de los proyectos consiste en la identificación, mediante técnicas separativas de análisis químico, tales como High Performance Liquid Chromatography (HPLC, cromatografía

líquida de alta resolución) y Electroforesis Capilar (EC), de colorantes orgánicos usados frecuentemente en los documentos gráficos.

Se recoge en este artículo el caso particular del estudio de identificación y envejecimiento que se han realizado sobre el amarillo de azafrán.

2. Identificación y envejecimiento del azafrán

El amarillo de azafrán, extraído de los estigmas de la flor *Crocus Sativus L.*, es un amarillo bien valorado, muy brillante y cálido. Sin embargo, su uso en las obras de arte se ha identificado en escasas ocasiones. Este trabajo intenta explicar la razón de esta aparente contradicción. Para ello se estudia en primer lugar la identificación de este colorante mediante HPLC y EC, y posteriormente se trata la resistencia de este colorante al paso del tiempo a través de su inclusión en una cámara climática de envejecimiento acelerado.

2.1 Estudio experimental

El primer paso de este estudio es la extracción de las muestras que posteriormente estudiaremos.

El componente que da el color al azafrán son las crocinas, una familia de inusuales carotenoides solubles en agua. Son ésteres mono y diglicosilados de la crocetina, donde D-glucosa y D-gentobiosa se encuentran como residuos carbohidratos. El digentobiosil éster de crocetina llamado α -crocina es el componente mayoritario⁷.

Para la obtención del colorante amarillo de azafrán la extracción se hizo directamente de los estigmas de la flor del azafrán colocándolos en un vaso de precipitado con agua a temperatura ambiente y filtrando con papel la solución resultante. Las muestras así extraídas se aplicaron con pincel sobre un soporte de papel de yute sin colorantes ni encolantes. El proceso se duplicó utilizando también como aglutinante goma arábiga, por su uso tan extendido como medio en la elaboración de los documentos gráficos. También se estudió una disolución acuosa de azafrán sin ningún tipo de añadido. Sobre estas muestras se realizó un estudio de identificación mediante técnicas de análisis separativo, en concreto HPLC-DAD [8] y EC-DAD [9].

El método para la identificación del colorante mediante HPLC con un equipo Agilent 1100 fue el siguiente: se empleó una columna Phenomenex, Luna 5 μ NH₂ 100^a (250 mm x 4.60 mm d.i., 5 μ m de partícula). La fase móvil consiste en una disolución de dodecil sulfato sódico (SDS) 40 mM

con buffer fosfato 10 mM (pH 2.3) y 0.1% de ácido trifluoroacético como diluyente A. Como diluyente B se usó acetonitrilo con un programa gradiente de 5% de B a 95 % de B en 45 minutos frente al diluyente A. La columna se mantuvo a 45°C y el volumen de inyección fue de 20 μ l. La detección se llevo a cabo con un detector de diodos array (DAD) instalado en el equipo ofreciendo información espectral en pasos de 2 nm entre 190 y 900 nm durante todo el análisis cromatográfico.

La muestra contenida en el vial se inyectó directamente en el equipo gracias a la afinidad de la disolución con el método propuesto. Las muestras sobre soporte de papel, se tomaron con la ayuda de un pincel y una disolución acuosa de SDS 0,1 M. Ninguna de las muestras se filtró para evitar que parte del colorante se quedara atrapado en la membrana.

Las mismas muestras fueron analizadas por EC con un equipo Agilent HP-3D con un capilar de 64,5 cm de longitud y 75 μ m de diámetro interno. Para el análisis se preparó una disolución electrolítica formada por borato sódico 40 mM a pH 9.2. El voltaje aplicado fue de 25 Kv en polaridad positiva. La temperatura estuvo constante a 15°C. La muestra se inyectó por presión a 50mbar durante 13 segundos. La detección se llevo a cabo *on-line* con un detector de diodos array instalado en el equipo ofreciendo información espectral en pasos de 2 nm entre 190 y 600 nm durante todo el análisis electroforético.

La aplicación de estos métodos a la muestra obtenida permite obtener un patrón característico que nos servirá como referencia para comparar con los resultados obtenidos tras el proceso de envejecimiento.

La cámara de envejecimiento utilizada contiene una lámpara de Xenón, un filtro especial Uv que limita la radiación a una longitud de onda de 295 nm, un plato de vidrio de cuarzo con revestimiento de reflexión selectiva y un reflector parabólico. Se ha trabajado con intensidad máxima de radiación de 765 Wm⁻². La radiación es controlada por un sensor óptico que compensa posibles oscilaciones causadas por variaciones en el suministro de corriente eléctrica o por envejecimiento de la lámpara. El reflector parabólico asegura una distribución uniforme de la radiación sobre la superficie de las muestras. Dentro de la cámara se introdujo un sensor de temperatura y humedad para el control de estos parámetros. La temperatura durante el envejecimiento fue de 46 \pm 2°C y la humedad relativa de 12 \pm 1%HR. Este proceso intenta reproducir, en un corto intervalo temporal, el envejecimiento natural de la sustancia durante un periodo de años.

Se realizaron tres sesiones de envejecimiento de la muestra de amarillo de azafrán. La primera durante 7 días (primer envejecimiento), la segunda sesión durante 16 días (segundo envejecimiento), y la última sesión hasta 32 días (tercer envejecimiento). Tras cada sesión, las muestras resultantes se analizaron mediante los dos métodos descritos anteriormente.

Los resultados pueden verse en la Fig. 1 para el estudio mediante HPLC-DAD y en la Fig. 2 para EC-DAD. Como se puede comprobar en el cromatograma (Fig. 1), el pico cromatográfico

característico de la muestra sin envejecer, que aparece a 34.6 minutos, desaparece ya tras el primer envejecimiento. Se muestra también el espectro UV-vis obtenido en el máximo del pico característico de esta sustancia sin envejecer. Si se compara con otros colorantes también de origen vegetal, la resistencia a la luz del amarillo de azafrán es bastante menor ya que el resto suelen seguir siendo reconocibles después de toda la serie de envejecimiento [10].

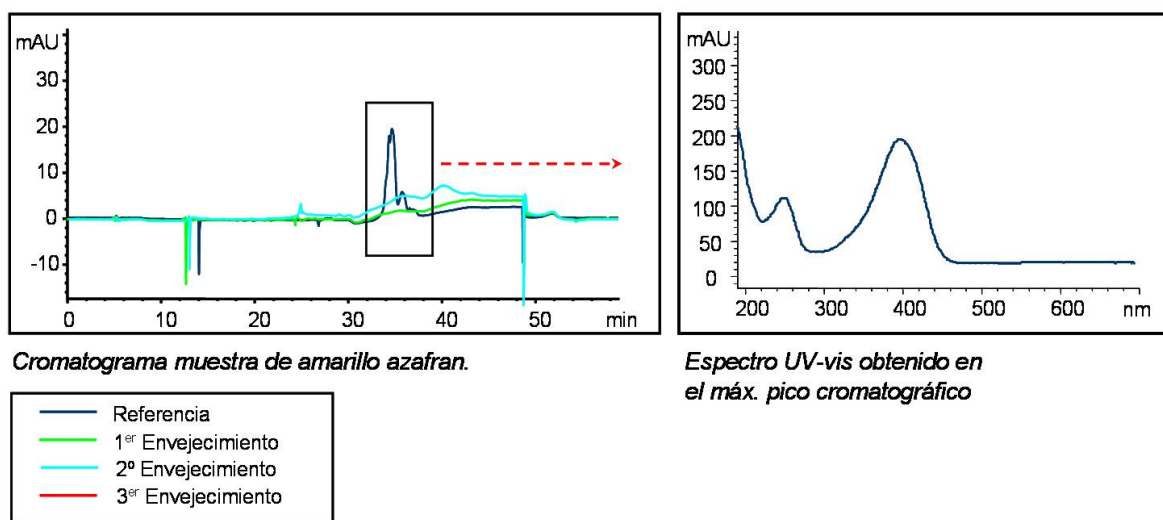


Fig. 1. Cromatogramas y espectros UV-VIS obtenidos en el máximo del pico cromatográfico de la serie de envejecimiento del amarillo de azafrán.

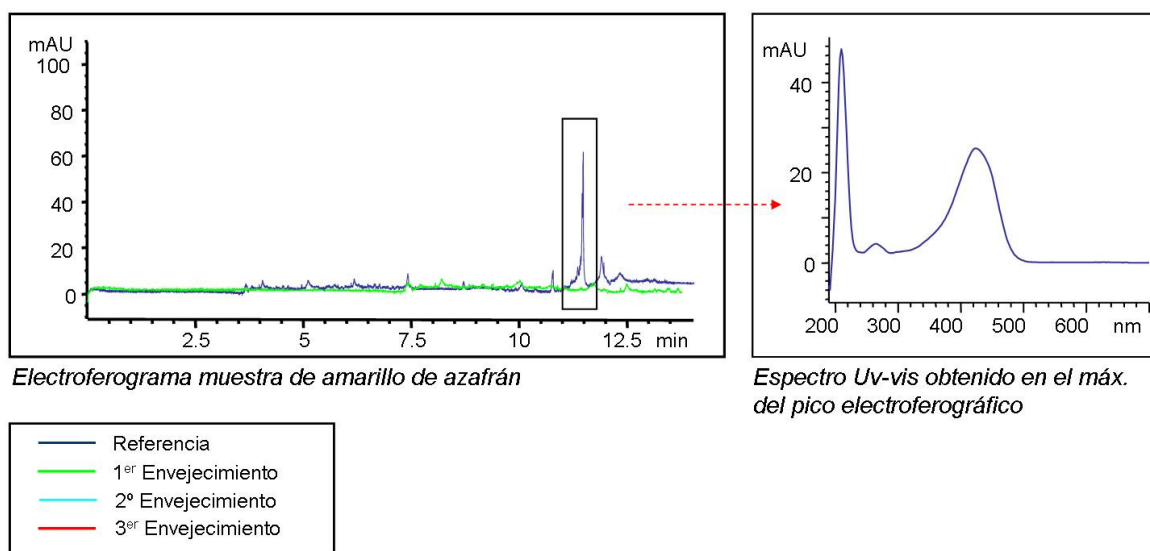


Fig. 2. Electroferogramas y espectros UV-VIS obtenidos en el máximo del pico electroforético de la serie de envejecimiento del amarillo de azafrán.

El estudio mediante EC-DAD (Fig. 2) muestra que, de nuevo, el pico electroforetico característico de esta sustancia con un tiempo de migración de 11.4 minutos es irreconocible a partir del primer envejecimiento. También se observa que el espectro UV-vis obtenido en el máximo del pico tiene un comportamiento similar que al espectro UV-vis obtenido por HPLC-DAD.

Este estudio muestra que la tonalidad amarilla originalmente intensa y brillante del azafrán empalidece rápidamente, llegando a desaparecer en un breve espacio de tiempo. Esto explica su no identificación en el estudio de material gráfico de cierta antigüedad.

3. Conclusiones

En este trabajo se ha presentado un estudio sobre la detección, mediante métodos de análisis químico separativo, del colorante amarillo de azafrán en material gráfico.

Hemos demostrado que este colorante es extremadamente sensible al envejecimiento mediante su exposición a la luz, lo cual imposibilita su detección tras un proceso de envejecimiento. Esto implica que la “no identificación” de este colorante

en materiales de una cierta antigüedad no supone su “no uso”. Creemos que esta conclusión puede ser importante para profesionales de la conservación en bienes culturales. Afortunadamente, en algunos documentos gráficos las cubiertas han preservado de la luz las tintas, lo cual ha permitido la identificación del amarillo de azafrán [11].

Este estudio muestra que el desarrollo de las nuevas técnicas analíticas que actualmente permiten la identificación de la mayoría de los materiales que componen las obras de arte puede llegar a hacer reconsiderar teorías que hasta ahora se tenían como correctas en la historia del arte.

4. Agradecimientos

Este trabajo ha sido realizado dentro de los proyectos de investigación “Aplicación de Nuevas Tecnologías al conocimiento del documento gráfico y material de archivo” (MAT2002-01903) y “Nuevas Tecnologías de Análisis para el conocimiento de materiales y técnicas en manuscritos árabes en Al-Andalus” (CTQ 2005-07717) financiados por el Ministerio de Ciencia y Tecnología. Los autores agradecen al Departamento de Óptica y de la Universidad de Granada su ayuda durante el desarrollo de esta investigación.