

Análisis de pigmentos por microscopía Raman. Espectros Raman de referencia de algunos pigmentos de interés artístico

Estrella Sanz

*Departamento de Química Analítica
Universidad Complutense de Madrid*

José M. de la Roja

*Departamento de Pintura-Restauración
Universidad Complutense de Madrid*

Valentín G. Baonza

*Departamento de Química Física I
Universidad Complutense de Madrid*

Luis Polo Díez

*Departamento de Química Analítica
Universidad Complutense de Madrid*

Margarita San Andrés

*Departamento de Pintura-Restauración
Universidad Complutense de Madrid*

Palabras clave

Pigmentos / Caracterización / Espectroscopía / Microscopía Raman

Resumen

La microscopía Raman es una técnica analítica que está experimentando un creciente interés en el análisis de pigmentos. Sin embargo, a pesar de la, *a priori*, sensibilidad y especificidad de esta técnica, se puede considerar que no existen referencias suficientemente detalladas orientadas a la interpretación global de los espectros registrados, así como una metodología para la caracterización de pigmentos de interés artístico. Por estas razones, en este trabajo, además de proporcionar una descripción general de la técnica de espectroscopía Raman, se presentan una serie de ejemplos ilustrativos, a partir de los cuales se introduce la metodología a seguir para una correcta inter-

pretación de los espectros obtenidos experimentalmente, tomando como ejemplo la identificación de algunos pigmentos blancos. Todos los espectros recogidos en este trabajo han sido comparados con la base de datos de referencia más respetada en el campo, con excelentes resultados, dentro de las incertidumbres experimentales combinadas.

Introducción

La espectroscopía Raman se desarrolló a principios de la década de los treinta, cuando R. Raman descubrió el efecto que lleva su nombre, y por la que recibió el premio Nobel de Física. Durante algunas décadas, su principal aplicación se mantuvo dentro de las áreas de la Espectroscopía y de la Física del Estado Sólido, y sólo recientemente se ha aplicado con éxito a la identificación de compuestos químicos de interés artístico¹. Este avance se debe, en gran parte, al desarrollo tecnológico que han experimentado las fuentes láser y los detectores necesarios para llevar a cabo estos complejos experimentos.

En los últimos años, la microscopía Raman ha sido utilizada como una potente herramienta de análisis para el estudio de materiales pictóricos, en particular, de pigmentos²⁻⁵, y puede considerarse como una de las más específicas y sensibles en el análisis de obras de arte. No obstante, la interpretación de los espectros obtenidos para la caracterización de un determinado compuesto, puede verse complicada por la aparición de señales perturbadoras; entre otras, las más frecuentes e importantes son la presencia de fluorescencia, fenómenos de interferencia y difracción, líneas espúreas provenientes del láser utilizado para excitar el espectro Raman, y ruido inherente a la propia muestra; este último efecto es particularmente importante en muestras pictóricas reales, siendo a menudo imprescindible tratar numéricamente los espectros experimentales antes de abordar su interpretación.

En este sentido, en la interpretación de los espectros es conveniente definir una serie de parámetros característicos, tales como intensidad, anchura, ausencia de superposición de bandas, etc., que definen aquellas bandas más apropiadas para caracterizar un determi-

nado compuesto. Por tanto, uno de los objetivos principales de este trabajo es acercar al público menos familiarizado con esta técnica tanto sus ventajas -que son muchas- como sus inconvenientes, poniendo especial énfasis en el análisis correcto de los espectros. Con este fin, en una primera parte se presentan ejemplos de espectros que tratan de ilustrar los diferentes tipos de interferencias citados anteriormente, así como de proporcionar una metodología a la hora de determinar aquellas bandas de mayor importancia de acuerdo con los criterios que acabamos de relacionar.

Para la aplicación de esta técnica al análisis y caracterización de pigmentos, es importante la existencia de una amplia colección de espectros de referencia, a la cual recurrir a efectos de identificación de cualquier pigmento artístico. Si bien, es preciso reconocer que ya existe una importante colección Raman de pigmentos⁶, también es cierto que dicha colección debe completarse, no solo para incorporar nuevas referencias, sino para precisar aun más las bandas características de determinados pigmentos que han sido únicamente parcialmente estudiados. Este ha sido el principal objetivo de la segunda parte de este trabajo, donde contrastamos ampliamente los espectros obtenidos por este equipo investigador con los resultados recogidos en la bibliografía, y además se apunta información adicional para algunos pigmentos que no han sido caracterizados por completo.

En la última sección de este trabajo se desarrolla un ejemplo de la metodología a seguir en la identificación de pigmentos. Dicho ejemplo consiste en la diferenciación de pigmentos cuyas bandas significativas presentan características similares en cuanto a frecuencia, intensidad, anchura, etc., circunstancias que permiten contrastar la capacidad de resolución de la técnica Raman. Además, aprovecharemos estos ejemplos para ilustrar la influencia del efecto perturbador de la fluorescencia que aparece en determinadas muestras.

Técnica experimental

La espectroscopía Raman se basa en el fenómeno de la dispersión inelástica de la luz al incidir sobre la materia. Así, cuando un haz de luz monocromática (por ejemplo, un haz de luz láser) incide sobre un material, la mayor parte de dicha luz es dispersada elásticamente con la misma longitud de onda de la luz incidente, esta es la denominada radiación Rayleigh; además, una pequeña parte de la energía luminosa incidente (alrededor de una millonésima) es dispersada inelásticamente (se produce una pequeña absorción), siendo esta segunda la denominada dispersión Raman, que permite obtener información acerca del material a estudiar.

En la Figura 1 se muestra un esquema general de un equipo de microscopía Raman. En esencia, un equipo básico de espectroscopía Raman debe constar de: 1) una fuente de luz monocromática (láser), 2) un sistema óptico de conducción del haz láser hacia la muestra (espejos, lentes, fibra óptica, etc.), 3) un sistema óptico de conducción de la luz dispersada, y 4) un elemento analizador de la radiación dispersada (monocromador+detector). Normalmente, la radiación dispersada se recoge a un cierto ángulo respecto de la dirección del haz incidente (si la reflexión es completa se denomina geometría *backscattering*). Con el fin de evitar el deterioro de la muestra es imprescindible controlar continuamente la potencia de la radiación láser incidente. En general, se recomienda realizar ensayos preliminares con el fin de determinar la potencia óptima que permita adquirir espectros Raman de calidad sin dañar la muestra.

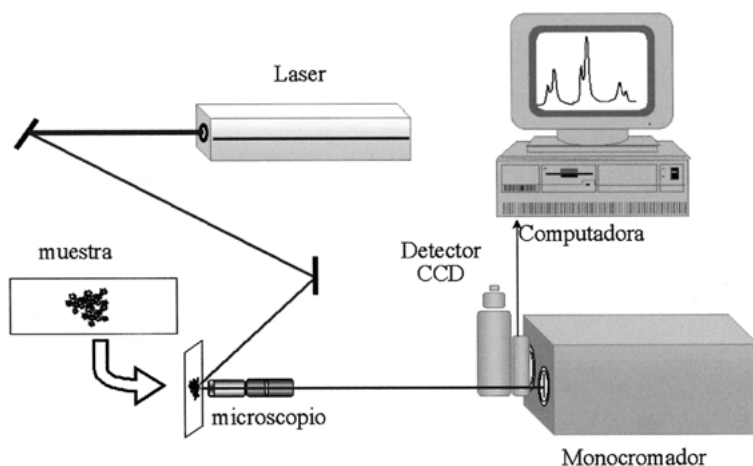
La denominación de microscopía Raman hace referencia al hecho de que la luz dispersada por la muestra se recoge mediante un microscopio (ver Figura 1), de modo que la resolución espacial (superficie mínima de muestra analizable) varía de acuerdo con las características ópticas de dicho microscopio. En nuestro caso, la máxima resolución espacial de muestra viene a ser del orden de 25-30 micras. En la actualidad, la utilización de fibra óptica permite tanto conducir la luz láser sobre la muestra como recoger la luz dispersada, lo que hace posible llevar a cabo estudios sobre la superficie pictórica sin necesidad de toma de muestra.

Las características de nuestro sistema de microscopía Raman son las siguientes: un láser de argón ionizado, un microscopio de 100 aumentos, un monocromador ISA HR460 y un detector CCD de 1024x256 píxeles. La máxima resolución espectral alcanzable con este equipo es de alrededor de 1 cm^{-1} .

Consideraciones previas a la interpretación de los resultados

Antes de analizar en detalle los resultados más relevantes de este estudio, es conveniente dedicar una

Figura 1. Esquema general de un equipo de microscopía Raman



pequeña sección a la interpretación correcta de los espectros Raman obtenidos experimentalmente. En este sentido, nos centraremos en el fenómeno de la fluorescencia, perturbación más común en la adquisición de espectros Raman en obra pictórica y originada por la presencia de compuestos orgánicos (aglutinantes, barnices, etc.).

En la Figura 2 se recoge un esquema del espectro de una muestra modelo que resultaría de la presencia de una señal perturbadora como la fluorescencia. Como puede observarse, algunas bandas características que, en principio, deberían ser muy intensas, quedan parcialmente ocultas por el efecto del fondo de fluorescencia. El principal problema de este tipo de muestras es que la fluorescencia sólo puede eliminarse por dos métodos, bien empleando una radiación láser de mayor longitud de onda, bien utilizando una técnica Raman de transformada de Fourier (FT-Raman).

No obstante, siempre y cuando la fluorescencia no oculte completamente la señal Raman, ésta última sigue siendo válida para la identificación de un determinado compuesto (ver Figura 3), dada la selectividad de la técnica Raman a la hora de discernir entre bandas de frecuencias muy próximas.

Resultados y discusión

En este trabajo se ha llevado a cabo un análisis sistemático de distintos pigmentos de interés artístico. Muchos de los resultados obtenidos se han podido comparar con la base de datos de espectros Raman más completa y reciente en el campo, concretamente se trata de la publicada por el grupo de investigación dirigido por el Prof. Robin Clark del University College de Londres⁶. A este respecto, cualquier contribución en la construcción de una buena base de datos de pigmentos es actualmente enormemente importante, dada la relevancia que la técnica de microscopía Raman está adquiriendo en el análisis de materiales pictóricos y obras de interés artístico en general.

Entre los objetivos de este estudio se encuentra, no sólo contrastar la reproductibilidad de nuestra técnica de microscopía Raman, sino también ampliar el intervalo de frecuencias de los espectros Raman de referencia existentes en la literatura especializada. En concreto, la referencia del grupo de investigación del Prof. Clark se suele limitar a frecuencias inferiores a 1000 cm^{-1} ; aunque este intervalo de frecuencias suele ser el más representativo a la hora de interpretar los espectros de minerales y sustancias inorgánicas en general, es necesario reconocer que muchas sustancias presentan bandas características a frecuencias comprendidas entre 2000 y 3000 cm^{-1} , lo que puede complicar seriamente la interpretación de determinados espectros; en particular, este hecho es de especial relevancia en sustancias orgánicas y similares.

En las siguientes figuras se comparan los resultados obtenidos con nuestra técnica para algunos pigmen-

tos incluidos en la base de espectros de referencia del Prof. Clark. En la Figura 4 se comparan los resultados para el bermellón adquirido como compuesto químico puro (sulfuro de mercurio de la casa Aldrich) con los publicados en la base de datos indicada. Como se puede observar a la izquierda de la Figura 4, es importante asegurar que no existen bandas significativas a altas frecuencias, con el fin de evitar interpretaciones erróneas en la elucidación de la composición de los pigmentos presentes en una determinada obra.

Figura 2. Efecto de la presencia de un fondo de fluorescencia en un espectro Raman.

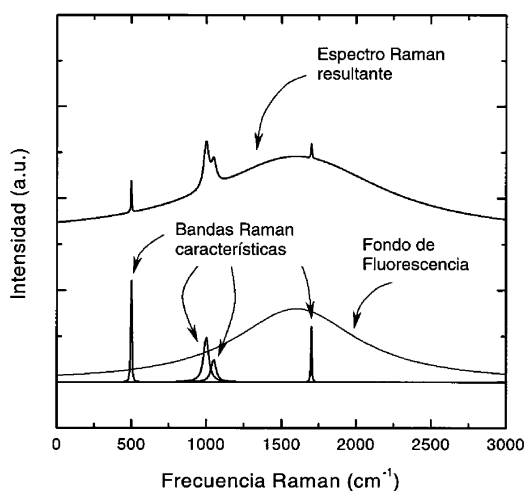
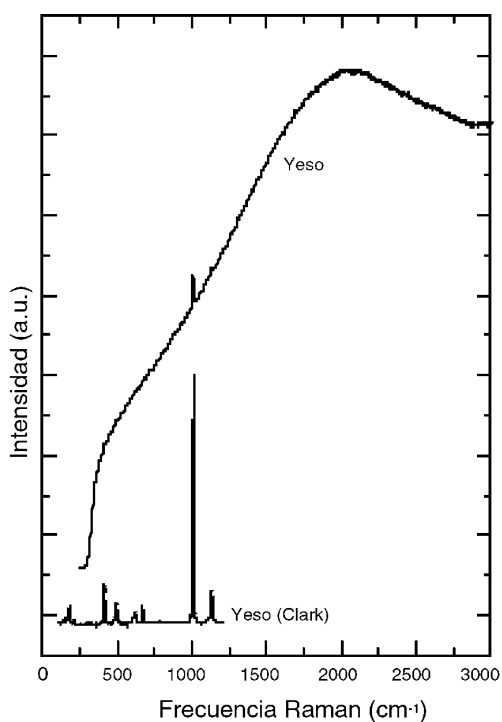


Figura 3. Espectro Raman del yeso con fondo de fluorescencia (debido al aglutinante) y comparación con la referencia de Clark⁶.



En la Figura 5, a la derecha, adviértase la importancia de incluir la referencia a mayores frecuencias, ya que aparecen las bandas características del grupo carbonato (CO_3^-); de no considerar este hecho es posible inferir la presencia de otro pigmento en la muestra (quizás otro carbonato incluido como carga en el pigmento). En el caso del rojo de plomo, este efecto no es notable a altas frecuencias.

Del mismo modo, pigmentos como el massicot (monóxido de plomo de la casa Aldrich), amarillo de plomo y estaño tipo I (estannato de plomo (II) de la casa Kremer) y amarillo de cromo (cromato de plomo (II) de la casa Panreac) no presentan bandas significativas a frecuencias superiores a 1000 cm^{-1} , tal y como se muestra en las Figuras 6, 7 y 8. En la Figura 9 se comparan los espectros de otros tres pigmentos con los recogidos en la base de datos ya citada, si bien en este caso se ha restringido la representación

a la zona de identificación de interés, es decir, se muestra únicamente las frecuencias características para la identificación de estos pigmentos.

Como se puede deducir a partir de lo recogido en los párrafos y figuras anteriores, en todos los casos, los resultados obtenidos son compatibles con los de la base de datos de Clark⁶ dentro del error experimental combinado. Para una correcta interpretación hay que considerar la intensidad relativa de las bandas, que atendiendo a la nomenclatura habitual utilizada en espectroscopía pueden ser (**vs** –muy intensa–, **s** –intensa–, **m** –moderada–, **w** –pequeña– y **vw** –muy pequeña–). Concretamente, para los pigmentos recogidos en la Figura 9, los resultados bibliográficos que corresponden a las bandas de mayor intensidad (**s** ó **vs**) son los siguientes: a) Azul de Prusia (2154 cm^{-1}), b) Lazurita –componente mineralógico del Lapislázuli– (548 cm^{-1} y 1096 cm^{-1}), c) Blanco de Plomo (1050 cm^{-1}).

Figura 4. Comparación de nuestro espectro Raman para el bermellón (sulfuro de mercurio de la casa Aldrich) con los resultados de Clark⁶. A la derecha, aumento de la región de 250 cm^{-1} , la cual es significativa para la identificación de este pigmento.

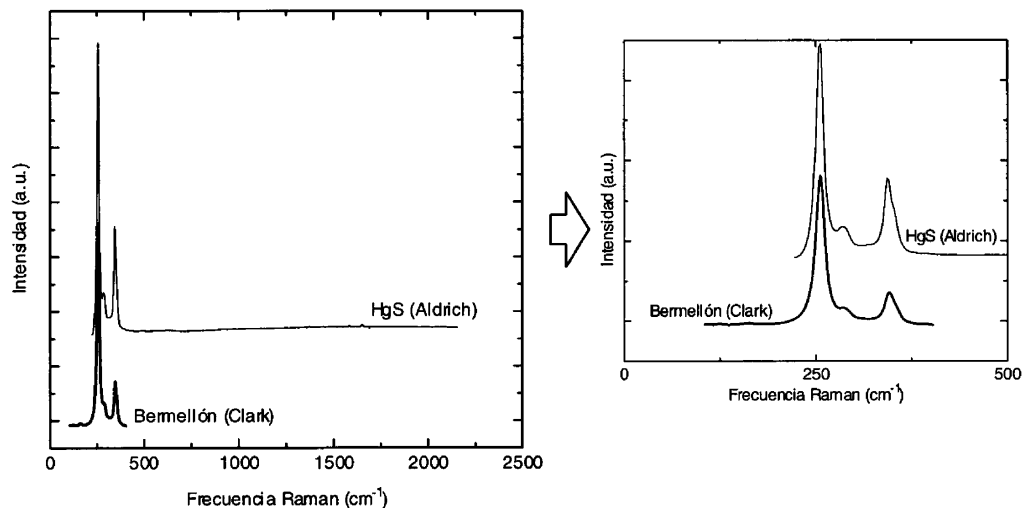


Figura 5. Comparación de nuestros espectros Raman para rojo de plomo (óxido mixto de plomo (II) y (IV) de la casa Panreac) y el blanco de plomo (dihidroxi-bis-carbonato de plomo (II), compuesto puro de la casa Panreac) con los resultados de Clark⁶.

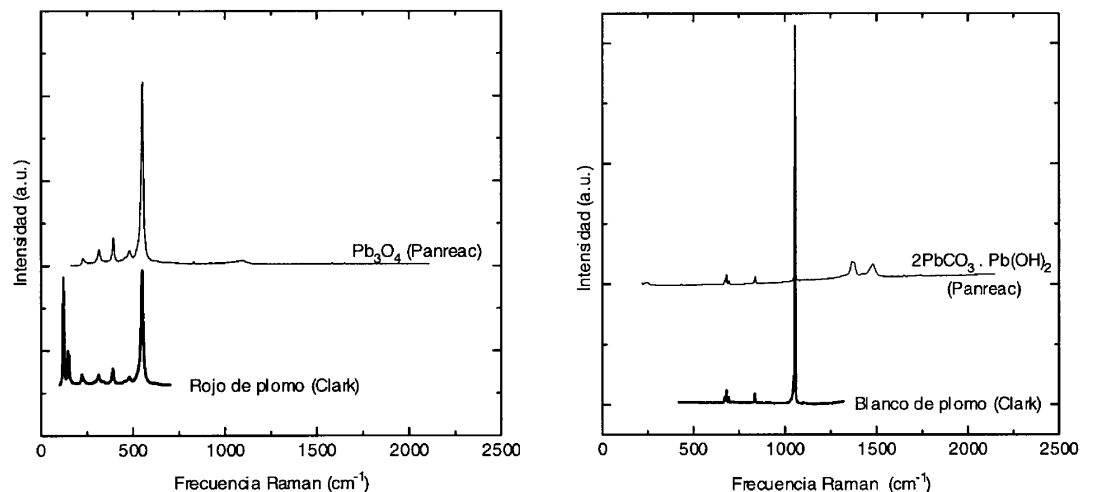


Figura 6. Comparación de nuestro espectro Raman para el óxido de plomo o Massicot con los resultados de Clark⁶. En el centro, aumento de la región de 300 cm⁻¹, significativa para la identificación de este pigmento.

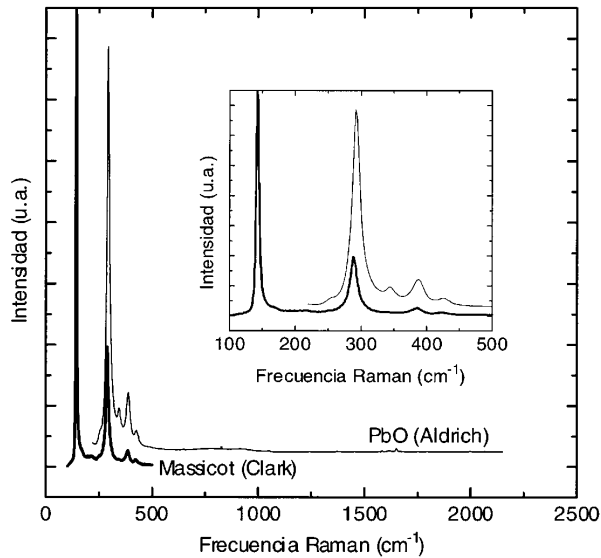
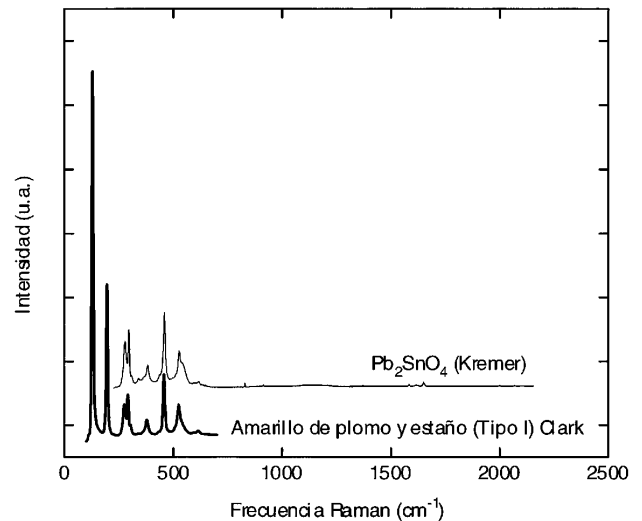


Figura 7. Comparación de nuestro espectro Raman para el amarillo de plomo y estaño (de la casa Kremer) con los resultados de Clark⁶. El análisis por difracción de Rayos X realizado sobre este pigmento ha detectado la presencia de una pequeña cantidad de SnO₂, apenas apreciable en el espectro Raman.

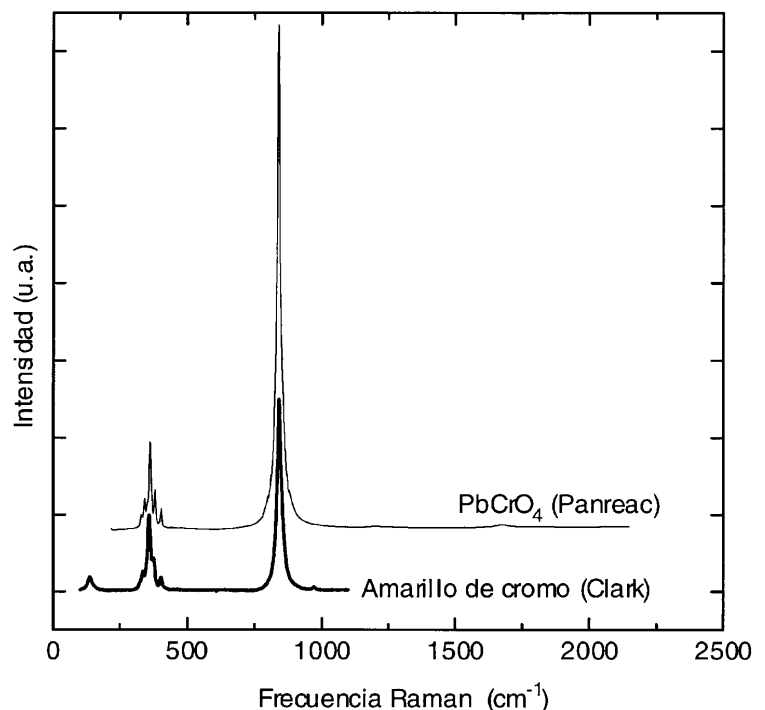


En la tercera y última parte de este trabajo se describen los resultados más significativos de los análisis llevados a cabo en el estudio de algunos pigmentos blancos⁷. La motivación de este estudio viene determinada por dos razones: 1) comprobar la capacidad de esta técnica experimental en la identificación de un determinado pigmento en una muestra procedente de obra real; una vez determinadas previamente las referencias adecuadas mediante la medida de la sustancia química pura, cuando esto sea posible, y 2) proponer una metodología específica para pigmentos blancos que suelen utilizarse en obra pictórica, bien como pigmento propiamente dicho, o bien como carga.

En la Figura 10 se muestra el espectro Raman de la anhidrita (sulfato de calcio), sustancia que suele estar presente en las capas de preparación y para la que no hemos encontrado ninguna referencia bibliográfica, razón por la cual se relacionan en detalle las bandas de referencia⁷.

En la Figura 11 se muestran los espectros Raman de algunos compuestos blancos típicos, utilizados bien como carga (anhidrita, yeso, calcita) o como pigmento cubriente (blanco de plomo). En la parte de la derecha de la Figura 11 se ha ampliado la región de 1000 cm⁻¹, la cual se considera de especial interés para la identificación de este tipo de compuestos. La selectividad de la microscopía Raman queda patente en dicha figura, pues se comprueba la posibilidad de distinguir las bandas características de los cuatro compuestos en una región definida del espectro. Asimismo, hay que señalar que la comparación de nuestros resultados con los espectros de referencia del Prof. Clark para la calcita, yeso y blanco de plomo es muy satisfactoria.

Figura 8. Comparación de nuestro espectro Raman para el cromato de plomo (de la casa Panreac) con los resultados de Clark⁶.



El espectro Raman del yeso que se muestra en la Figura 11 muestra claramente una interferencia por fluorescencia, uno de los problemas más frecuentes e importantes en microscopía Raman, debida frecuentemente a la presencia de cargas u otras sustancias (en este caso al aglutinante). No obstante, dada la relativa intensidad de la señal Raman más característica de esta sustancia (1007 cm⁻¹), es posible

Figura 9. Comparación de nuestros espectros Raman (trazo fino) para tres pigmentos con los resultados de Clark⁶ (trazo grueso).

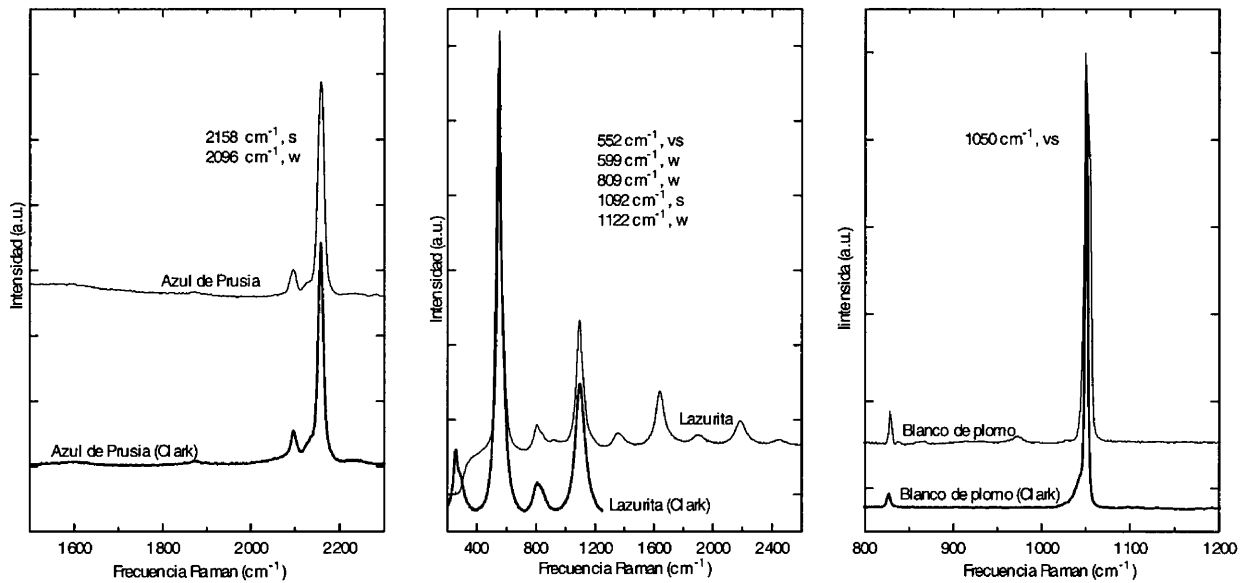
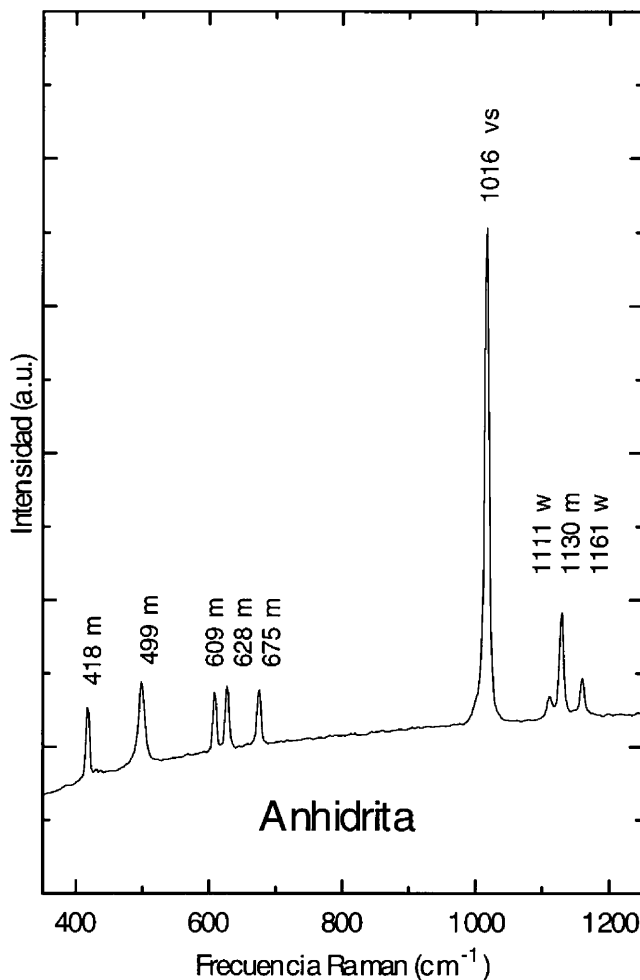


Fig. 10. Espectro Raman de la Anhidrita (CaSO₄) obtenido en nuestro laboratorio.



llevar a cabo su caracterización, a pesar de que su intensidad se vea muy reducida por efecto de la fluorescencia. No debemos olvidar que la potencia de la microscopía Raman reside en su selectividad a la hora de determinar la posición de las bandas características, y no tanto en su intensidad relativa. En el caso en el que la muestra no de lugar a la aparición de fenómenos de fluorescencia es posible realizar un análisis semi-cuantitativo de los componentes, una vez identificados éstos.

En cuanto a la metodología propuesta para la identificación concreta de compuestos de color blanco en muestra real, se recomienda realizar la toma del espectro Raman centrado en la región espectral de 1000 cm⁻¹ y con la mayor resolución posible (menor de 1 cm⁻¹ en nuestro caso).

Para finalizar, se facilita la relación de bandas Raman más significativas en la caracterización de los compuestos estudiados en este trabajo, según nuestra técnica, y la comparación con los datos de la base de pigmentos de referencia de Clark (Tabla I). Como se puede observar, ambos conjuntos de datos son totalmente compatibles, dentro de la incertidumbre combinada de ambas técnicas experimentales.

Conclusión

Este estudio pretende introducir la metodología a emplear en la caracterización de compuestos de interés pictórico, tanto pigmentos como cargas, mediante la técnica de microscopía Raman. Para ello se han seleccionado una serie de ejemplos ilustrativos. La conclusión más importante de este trabajo es que la caracterización de un determinado compuesto por

Fig. 11. Espectros Raman de diversos compuestos blancos obtenidos en nuestro laboratorio. El espectro de la muestra de yeso corresponde al indicado en la figura 3. A la derecha, ampliación de la región de 1000 cm⁻¹, la cual presenta las bandas más significativas para la identificación de estos compuestos.

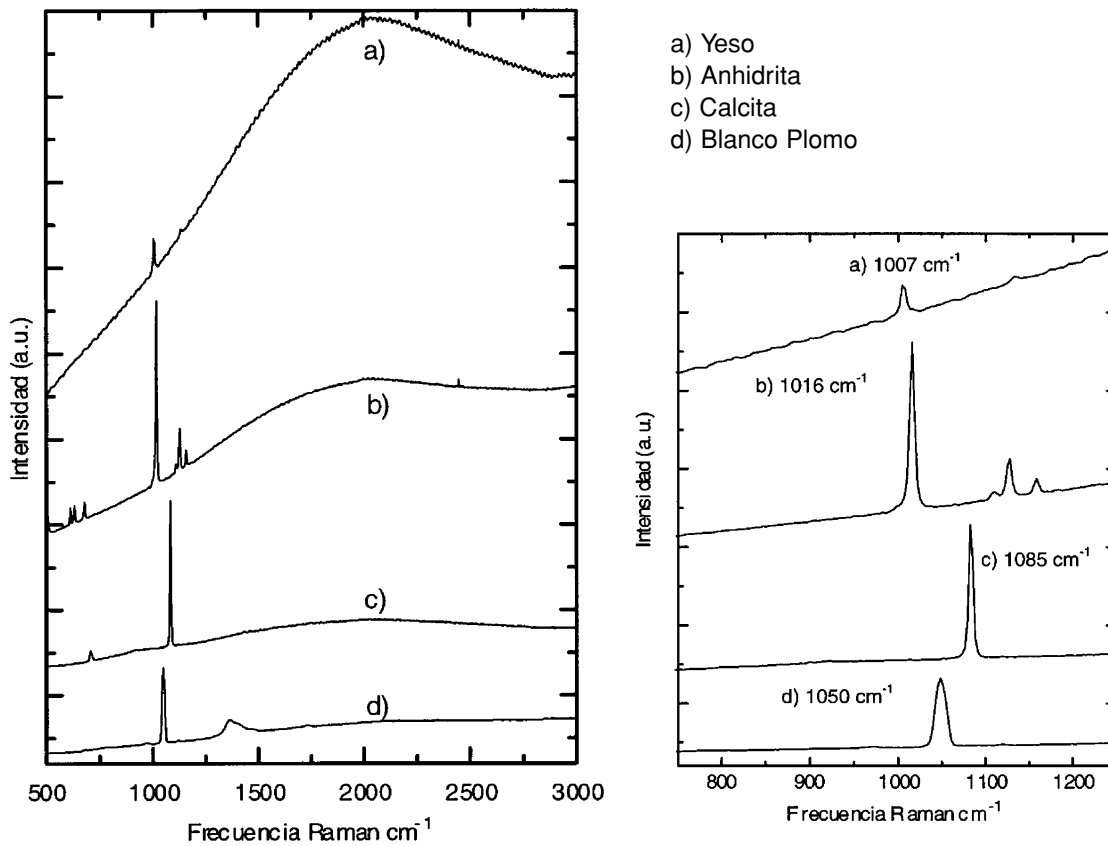


Tabla 1. Bandas Raman detectables más significativas en la caracterización de los siguientes compuestos, usando una excitación de 514,5 ó 632,8 nm.

Nombre de Pigmento	Composición Química	Banda / cm ⁻¹ (Intensidad relativa)	
		Clark [6]	Resultados experimentales
Bermellón	HgS	252 vs, 282 w, 343 m	255vs, 285w, 345 m
Minio	Pb ₃ O ₄	548 vs	549 vs
Azul de Prusia	Fe ₄ [Fe(CN) ₆] ₃	2154 vs	2158 vs
Lazurita (componente mineralógico del lapislázuli)	Na ₃ [Al ₆ Si ₆ O ₂₄]S _(n=2,3)	548 vs, 1096 m	552 vs, 1092 m
Blanco de Plomo	2PbCO ₃ · Pb(OH) ₂	1050 vs	1050 vs
Anhidrita	CaSO ₄	-	1016 vs
Yeso	CaSO ₄ ·2H ₂ O	1007 vs	1007 vs
Calcita	CaCO ₃	1088 vs	1085 vs
Massicot	PbO	289 s	293 s
Amarillo de plomo y estaño	Pb ₂ SnO ₄	457 m	459 m
Amarillo de cromo	PbCrO ₄	360 s, 841 vs	361 s, 838 vs

espectroscopía Raman requiere la interpretación de todas las señales registradas en el espectro; esto es, tanto las bandas Raman, como las posibles interferencias: fluorescencia, etc.; debemos indicar que este tipo de interferencias es particularmente frecuente

en el estudio de pigmentos sobre obra real, es decir, mezclados con un aglutinante.

La capacidad de resolución de esta técnica de análisis se pone de manifiesto en la caracterización de algu-

nos compuestos de color blanco (pigmentos o cargas), puesto que permite discernir entre espectros cuyas bandas de emisión son muy próximas, lo que corrobora la selectividad de la técnica.

Por último, debemos recordar la necesidad de incrementar la colección de espectros de referencia, así como de ampliar el intervalo de frecuencias de los espectros existentes en las bases de datos. En concreto, el presente trabajo aporta como novedad la caracterización de la anhidrita y, en general, hemos comprobado que la mayoría de los compuestos ana-

lizados no presentan bandas adicionales significativas a altas frecuencias, a excepción del carbonato básico de plomo II y la lazurita –componente mineralógico del lapislázuli–.

Agradecimientos

Este trabajo forma parte de los Proyectos de Investigación de referencia: 06/0099/98 y 06/0044/2000 ambos financiados por la Comunidad de Madrid dentro del área de Humanidades y Ciencias sociales.

Referencias

1. TURRELL G.; CORSET, J.: *Raman Microscopy: Developments and Applications*. Academic Press, San Diego, 1996
2. COUPRY, C.: Application of Raman Microspectrometry to Art Objects. *Analysis*, v.1, 2000, pp. 39-46
3. CLARK, R.J.H.; CURRI, M.L.; LAGANARA, C.: Raman Microscopy: The Identification of Lapis Lazuli on Medieval Pottery Fragments from the South of Italy. *Spectrochimica Acta Part A*, 53, 1997, pp. 597-603
4. CLARK, R.J.H.; CRIDLAND, L.; KARIUKI, B.M.; HARRIS, K.D.M.; WITHNALL, R.: Synthesis, Structural Characterization and Raman-Spectroscopy of The Inorganic Pigments Lead-Tin Yellow Type-I and Type-II and Lead Antimonate Yellow - Their Identification on Medieval Paintings and Manuscripts. *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions*, 1995, pp. 2577-2582
5. CLARK, R.J.H.: Raman Microscopy - Application to The Identification of Pigments on Medieval Manuscripts. *Chemical Society Reviews*, 24, 1995, pp. 187-196
6. BELL, I. M.; CLARK, R. J. H.; GIBBS P. J.: Raman Spectroscopic library of pigments. *Spectrochimica Acta A*, v. 53, 1997, pp. 2159-2179
7. BAONZA, V.G.; ARSUAGA, J.; NÚÑEZ, J.; SANZ, E.; SAN ANDRÉS, M.; SANTOS, S.: Pigment Analysis in Cross-Section by Raman Microscopy. En actas del 6th International Conference on "Non-Destructive Testing and Microanalysis for the Diagnostics and Conservation on the Cultural and Environmental Heritage", v. II, 1999, pp. 1117-1128