

Técnicas no invasivas y no destructivas aplicadas al patrimonio cultural

Juan Manuel Madariaga, Kepa Castro | Dpto. de Química Analítica, Universidad del País Vasco

URL de la contribución <www.iaph.es/revistaph/index.php/revistaph/article/view/5395>

RESUMEN

Este artículo recoge la aplicabilidad de las técnicas no invasivas y no destructivas al campo del patrimonio cultural, desde métodos para caracterizar materiales hasta procedimientos para diagnosticar el estado de conservación de bienes culturales, incluyendo el efecto de impactos ambientales en medios urbano-industriales y/o agrícolas. Las técnicas no invasivas y no destructivas utilizan métodos espectroscópicos de análisis, junto con una serie de herramientas para tratar esa información: (a) bases de datos para identificar elementos químicos o compuestos, inorgánicos y/o orgánicos, presentes en las superficies a analizar, (b) métodos quimiométricos de tratamiento de la información espectroscópica y (c) herramientas de modelado de reacciones químicas para entender y predecir las reacciones de los compuestos originales de los materiales con los incorporados por el entorno. El conjunto de la información espectroscópica, junto con los distintos métodos para su tratamiento, han permitido desarrollar nuevas metodologías para definir: (a) los impactos de los compuestos ambientales (naturales y/o antrópicos), (b) las rutas de deterioro debidas a reacciones químicas entre compuestos originales y los propios del ambiente que los rodea, y (c) el diseño de protocolos dedicados de remediación (limpieza, consolidación, rehabilitación, etc.). La recogida de la información in situ mediante instrumentos portátiles que incorporan técnicas no invasivas y no destructivas es posible hoy en día para realizar los citados estudios. Tras describir las actuales posibilidades, se indicarán desarrollos futuros que llegarán en pocos años y que serán incorporados como técnicas habituales no invasivas y no destructivas.

Palabras clave

Bienes culturales | Caracterización | Conservación (Patrimonio) | Espectroscopía | Impacto ambiental | Materiales | Técnicas de análisis no destructivo | Técnicas de diagnóstico | Técnicas no invasivas |



Non invasive and non destructive techniques applied to cultural heritage

ABSTRACT

This contribution reviews the applicability of non invasive and non destructive techniques in the field of cultural heritage, from methods for characterization of materials until procedures for diagnosing the conservation state of heritage properties, including the effects of chemical stressors of urban-industrial and/or agricultural environments. The non invasive and non destructive techniques are based on spectroscopic methods of analysis together with some treatment tools to: (a) identify chemical elements or compounds, inorganic and organic, in the surfaces under analysis using databases, (b) chemometric treatments on the spectroscopic information, (c) chemical modelling procedures to understand and predict the chemical reactions between original compounds and environmental stressors. The overall spectroscopic information together with the treatment tools have been used to develop new methodologies to define: (a) the impacts of environmental (natural and/or anthropic) stressors, (b) the decaying pathways of chemical reactions between original and surrounding compounds and (c) the design of dedicated protocols for remediation (cleaning, consolidation, rehabilitation). Nowadays, the use of portable instrumentation with non invasive and non destructive techniques allows obtaining in-situ the required information to perform such studies. After describing the current state, the future developments will be commented that will arrive in few years, and will become current non invasive and non destructive techniques.

Key words

Cultural assets | Characterization | Conservation (Heritage) | Spectroscopy | Environmental impact | Materials | Non-destructive analysis techniques | Diagnostic techniques | Non-invasive techniques |

Cómo citar: Madariaga, J.M. y Castro, K.. (2023) Técnicas no invasivas no destructivas aplicadas al patrimonio cultural. *revista PH* [en línea], n.º 110, pp. 68-87. Disponible en: www.iaph.es/revistaph/index.php/revistaph/article/view/5395 DOI 10.33349/2023.110.5395

Enviado: 01/06/2023 | **Aceptado:** 30/06/2023 | **Publicado:** 10/10/2023

INTRODUCCIÓN

Los métodos clásicos de análisis usados años atrás para caracterizar materiales y/o diagnosticar el estado de conservación de bienes culturales requerían tomar muestra (se perdía la integridad del bien cultural), llevarla al laboratorio y ejecutar el análisis destruyendo o modificando la muestra recibida. Tras el análisis era muy difícil restituir la muestra (Sibilia 1996).

La caracterización elemental y molecular de los materiales del patrimonio cultural se realiza hoy en día usando técnicas espectroscópicas (Bitossi et ál. 2005) que son de naturaleza no destructiva (o al menos micro destructiva) aunque a veces se requiera la toma de micromuestra. Muchas de estas técnicas espectroscópicas permiten obtener imágenes de distribución de elementos y/o moléculas, además de los conocidos análisis punto-a-punto, aunque su costo es alto y todas ellas requieren hacer uso de una muestra que se introduce en el instrumento.

Todas estas técnicas espectroscópicas están también disponibles en configuraciones portátiles y/o de mano. Son las conocidas como técnicas analíticas no invasivas y no destructivas (Técnicas Analíticas NI/ND) ya que permiten hacer un examen científico de materiales del patrimonio cultural *in situ* (en campo o en museos), sin tener que tomar muestras ni dañar la superficie de los elementos en estudio. Si se analizan puntos distribuidos geométricamente en 2D, es posible hacer imágenes espectroscópicas tras el tratamiento de las medidas analíticas. La complejidad de la información que hoy en día se puede obtener con las Técnica Analíticas NI/ND es tal, que se requiere hacer uso de técnicas quimiométricas para el tratamiento de dicha información.

Para la caracterización elemental se utiliza principalmente la Fluorescencia de Rayos X por Energía Dispersada (EDXRF o XRF), aunque también se usa la espectroscopia LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy) a pesar de que deja una pequeña marca de unas 200 μm de diámetro. Para la caracterización molecular se usa la espectroscopia DRIFT (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform) que trabaja en el Infrarrojo Medio, la Reflectancia FORS (Fiber Optic Reflectance Spectroscopy), la Reflectancia Vis-NIR, que trabaja en el intervalo de 300-2500 μm de longitudes de onda, y la espectroscopia Raman. Hoy en día, la espectroscopia Raman está ganando la atención de los usuarios que trabajan en caracterización de materiales del patrimonio cultural por su alta versatilidad y porque puede hacer análisis microscópicos *in situ*.

Elección de las Técnicas Analíticas NI/ND

La elección de la técnica analítica para la realización de las distintas medidas experimentales es fundamental para obtener buenos resultados, así como

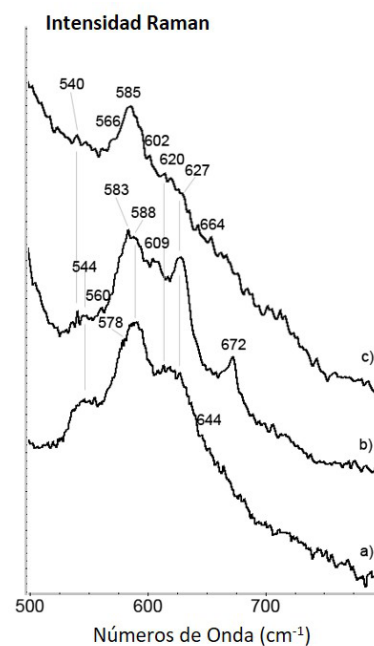
adaptarse a los objetivos del trabajo. Si la muestra que se quiere medir es irremplazable, posee mucho valor o es muy escasa, como es el caso de la mayoría de los elementos u objetos del patrimonio cultural, es necesario conservarlas intactas, y por lo tanto el uso de técnicas analíticas no invasivas y no destructivas es imprescindible.

De todas ellas, la espectroscopia Raman para el análisis molecular y mineralógico y la Fluorescencia de Rayos X por Energía Dispersiva (ED-XRF o simplemente XRF) para la caracterización elemental, han demostrado ser las más adecuadas. Además, la literatura recoge ejemplos del uso de la espectroscopia DRIFT, así como de la espectroscopia LIBS. A continuación, se presentan detalles de las configuraciones disponibles en el mercado, huyendo de ejemplos relativos al desarrollo de instrumentos que carecen del soporte técnico adecuado para usuarios no expertos en las configuraciones de los instrumentos, pero sí expertos (o potenciales expertos) en el uso de los mismos y en la adecuada interpretación de las repuestas espectroscópicas obtenidas.

Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman es una técnica analítica NI/ND que se puede utilizar para la caracterización de los componentes de distintas muestras, ya sea su composición molecular, cristalina o polimórfica. Además, esta técnica permite detectar componentes que se encuentran en baja proporción si tiene adecuada respuesta a la excitación Raman (Maguregui et ál. 2012). La dispersión Raman se consigue irradiando la muestra con un láser de

Análisis Raman in situ sobre una pared del abrigo Los Chaparros, Teruel, con pinturas rupestres. En este caso, la sonda Raman se sitúa en tres puntos de zonas negras y se registran en el ordenador los espectros que se obtienen, pudiéndose interpretar en el momento | fuente todas las imágenes que ilustran este artículo son del Grupo de Investigación IBeA, UPV/EHU





Micro espectroscopia Raman sobre una pintura mural, a más de dos metros de altura, en la iglesia gótica-renacentista de Goikolexea, Bizkaia. Los cables blancos mandan los pulsos eléctricos a los tres motores que mueven la sonda en las direcciones X-Y-Z para obtener un enfoque adecuado

radiación monocromática, el cual colisiona con la muestra provocando dispersiones en todas las direcciones. Muchas de estas radiaciones dispersadas conservan la misma frecuencia que la de la radiación incidente, lo que da lugar a la dispersión Rayleigh, mientras que una pequeña parte de estas radiaciones dispersadas tienen distinta energía. Si la radiación incidente tiene una frecuencia mayor que la dispersada se producen las bandas Stokes, sin embargo, si la frecuencia de la radiación incidente es menor que la dispersada, las bandas que aparecen en el espectro son las anti-Stokes. La espectroscopia Raman se suele centrar en la detección e interpretación de las bandas Stokes (Schrader 1995). Una vez detectados los fotones, se construye un espectro Raman representando la intensidad frente al número de onda de las bandas Stokes. Dependiendo de los modos de vibración de las moléculas, los fotones dispersados presentan distinta energía, lo que hace posible la identificación inequívoca de la molécula ya que su respuesta Raman es propia de ella y distintas a las de otras moléculas.

Existen varias configuraciones en el mercado de sistemas Raman portátiles. En nuestro grupo disponemos de dos espectrómetros, uno dotado de un láser de excitación a 785 nm y otro con un láser a 532 nm. La imagen de la p.71 recoge el detalle de un momento de medida en campo sobre un panel de un abrigo que tiene pinturas rupestres (Pitarch et ál. 2014).

En lugar de la espectroscopia Raman convencional, para muestras pequeñas y/o heterogéneas se usa la micro-espectroscopia Raman (μ -Raman) con sistemas que mueven la sonda Raman en los tres ejes X-Y-Z mediante motores de alta sensibilidad espacial (es fácil conseguir 1 μ m por pulso eléctrico). La luz del láser se centra en la muestra usando una lente microscópica, lo que también reduce las señales de fondo y mejora la sensibilidad. Los dos sistemas anteriores están dotados con capacidad para realizar medidas de microscopia Raman en campo y en el laboratorio. La imagen de la izquierda recoge el sistema Raman montado sobre un trípode extendido trabajando sobre una pintura mural medieval en una iglesia gótica-renacentista.

Fluorescencia de Rayos X por Energía Dispersiva (ED-XRF)

Uno de los objetivos principales en la caracterización de cualquier muestra es la identificación de los elementos que la componen. Para ello, la técnica NI/ND más empleada es la Fluorescencia de Rayos X por Energía Dispersiva (ED-XRF).

Esta técnica consiste en irradiar la muestra con una longitud de onda corta de Rayos X, consiguiendo expulsar un electrón de la capa interna del átomo, generándose una vacante. El estado en el que se queda el átomo tras la generación de la vacante es más inestable que el inicial, por lo que para volver a la estabilidad anterior, se produce la transición de electrones del orbital atómico superior al inferior. En este proceso, el exceso de energía se libera

en forma de fotones de Rayos X, ya que el electrón pasa de un estado superior, con mayor energía, a uno inferior con menor energía (Jenkins 1999, 1-60).

Los átomos presentan distintos niveles de energía, en los cuales se encuentran los electrones. La primera capa es la K, donde como máximo se pueden localizar dos electrones en el nivel 1s. La segunda, conocida como capa L, puede albergar ocho electrones, dos en el nivel 2s y seis en el 2p. La tercera capa es la M, en la que como máximo puede haber 18 electrones, dos en el nivel 3s, seis en el 3p y diez en el 3d. Por lo tanto, hay tres posibles transiciones de los fotones:

1) La transición K-L (también llamada K_{α}), que se produce cuando un electrón del orbital 2p (L) se mueve para rellenar la vacante que se ha generado en el orbital 1s (K).

2) La transición K-M (K_{β}), referida a la emisión de energía cuando un electrón del orbital 3p (M) pasa a ocupar la vacante del orbital 1s (K).

3) La transición L-M (L_{α} o L_{β}) se da cuando un electrón del orbital 3d (M) pasa al orbital 2p (L).

La mayoría de las medidas se lleva a cabo utilizando las longitudes de onda de las series K o L. Sin embargo, para el caso de elementos con alto peso molecular es preferible usar la serie M. Cada elemento tiene una energía de transición diferente, lo que produce que cada uno tenga un espectro diferente (Haschke 2014, 214-209). Estos espectros se obtienen representando la energía de los fotones frente a su intensidad. En la imagen de la derecha se muestra el sistema portátil EDXRF midiendo en posición casi cenital en un abrigo con pinturas rupestres. Los actuales sistemas permiten medir en cualquier posición lo que es una gran ventaja.

A diferencia de la espectroscopia Raman, que puede tener tamaños de medida entre 5 y 150 μms , los instrumentos portátiles de XRF tienen spots de 5 a 12 mm, dependiendo del fabricante. Y este hecho es muy importante ya que la información que se recoja con ambas técnicas, aun midiendo en el mismo lugar, no es la misma si la superficie bajo análisis es heterogénea. Por ello, es recomendable hacer varias medidas con ambas técnicas en distintos puntos de la “misma superficie” para garantizar la reproducibilidad de la información espectroscópica obtenida y hacer una correcta interpretación de la misma. Además, mientras que la espectroscopia Raman es puramente superficial, los Rayos X son penetrantes (dependiendo de la naturaleza y grosor de la capa superficial), pudiendo recoger información de capas inferiores de la muestra, lo que puede dificultar la interpretación de los resultados.



Sistema portátil de EDXRF trabajando sobre un pictograma rojizo conservado en la pared natural del abrigo Cañaica del Calar, Moratalla, Murcia

Espectroscopia de Reflectancia DRIFT (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform)

DRIFT es una técnica analítica NI/ND, que permite realizar análisis moleculares para identificar en una muestra todos los compuestos inorgánicos y orgánicos con respuesta vibracional en el Infrarrojo Medio, en el mismo intervalo de longitudes de onda que la espectroscopia de transmisión Infrarroja por Transformada de Fourier (FT/IR) o que la espectroscopia Infrarroja ATR (Attenuated Total Reflectance). Hoy en día no existen equipos portátiles de FT/IR o de ATR que no requieran la toma de muestra para efectuar el análisis. Sin embargo, las técnicas de Reflectancia sí han podido miniaturizarse y actualmente se dispone de instrumentos cómodos para ser usados en campo, tal como se aprecia en la imagen, que incorporan el modo Transformada de Fourier para obtener espectros IR de altísima calidad (Arrizabalaga et ál. 2014).

La gran ventaja que posee la espectroscopia DRIFT sobre el resto de técnicas IR (FT/IR, ATR) es que se magnifican las bandas secundarias y las combinaciones de bandas, obteniendo un mayor conjunto de señales para cada compuesto, lo que facilita su identificación. En Arrizabalaga et. ál., (2014) se dan detalles específicos y comparativas entre DRIFT y FT/IR para muchos compuestos que aparecen en los materiales del patrimonio cultural. Pero también tiene un inconveniente. En la región donde aparece la banda IR más intensa de los compuestos, si la superficie tiene propiedades de reflectancia especular, se produce el denominado efecto Reststrahlen, apareciendo ban-



Análisis con un espectrómetro DRIFT portátil de los restos de una pintura mural en la Casa de Marcus Lucretius, ciudad arqueológica de Pompeya

das que no pueden ser usadas para caracterizar compuestos, pero que no es mayor problema al tener las otras bandas secundarias y combinaciones de bandas magnificadas respecto de la espectroscopia FT/IR convencional.

Análisis combinados entre distintas técnicas NI/ND

Los restauradores y conservadores de museos y de ciertas instituciones vinculadas al mundo artístico son los usuarios finales de toda la investigación científica desarrollada dentro del ámbito de patrimonio cultural. Por esta razón es necesario conocer la metodología empleada habitualmente en el análisis de materiales pictóricos y en el estudio de obras de arte.

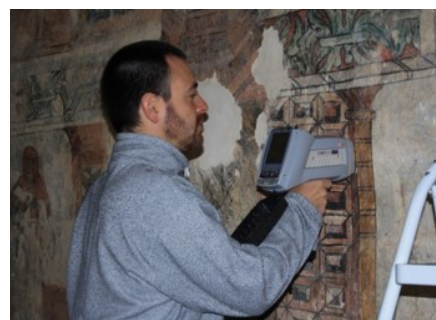
Microscopios ópticos, ciertos reactivos de tinción, así como equipos de radiografía, reflectografía infrarroja y espectroscopia FT/IR son las herramientas que estos profesionales habitualmente emplean en sus centros de estudio (laboratorios de museos, universidades...) mientras que los análisis más complejos, en general, suelen ser contratados a otro tipo de instituciones (en su mayor parte privadas) y desarrollados e interpretados por personal más cualificado en la materia.

En este trabajo se van a mostrar ejemplos de las ventajas que se obtienen combinando medidas con técnicas de espectroscopia vibracional (espectroscopia Raman y DRIFT) con medidas de análisis elemental (XRF). El uso de estas técnicas analítica NI/ND puede combinarse también con la información obtenida mediante técnicas tradicionales también del tipo NI/ND, obteniendo una completa caracterización de los materiales constitutivos de diversos tipos de obras de arte sin tener que tomar muestras y hacer análisis destructivos en laboratorio (Madariaga 2015). Las imágenes de la derecha muestran el conjunto de estas técnicas trabajando en la caracterización NI/ND de pinturas murales renacentistas.

La facilidad de uso y el bajo coste de este tipo de técnicas, y sobre todo la enorme cantidad de información que pueden aportar sobre una muestra de una manera no destructiva, las convierte en metodologías relativamente accesibles y altamente recomendables para los profesionales que trabajan en este campo.

ANÁLISIS DE PINTURAS DE CABALLETE

La caracterización y diagnóstico del estado de conservación de las pinturas de caballete mediante técnicas NI/ND se ha convertido hoy día en el campo de mayor aplicación rutinaria de las mismas. Al estar en museos es posible trabajar con dichas técnicas evitando los problemas de vibración debido a los cambios de condiciones atmosféricas cuando se trabaja en campo.



Caracterización y diagnóstico del estado de conservación de las pinturas murales renacentistas de la iglesia de Białeń, Bizkaia, usando espectroscopias Raman, XRF y DRIFT

A continuación, se muestra un ejemplo en donde se combinan dos técnicas NI/ND clásicas de caracterización (reflectografía infrarroja y radiografía de Rayos X) con dos de las nuevas técnicas NI/ND, como son la espectroscopia Raman, para determinar qué pigmentos están presentes, y la Fluorescencia de Rayos X, para determinar lo elementos químicos. Finalmente, se presentará una evaluación integradora de los resultados individuales para obtener una correcta caracterización de la obra, así como de su estado de conservación.

Resultados obtenidos con las distintas técnicas NI/ND

En las imágenes, a la izquierda, se observa una composición en triángulo compuesta por una Virgen María sentada que sostiene a su hijo envuelto en un paño blanco, el cual intenta tocar a un joven San Juanito que les observa atentamente mientras acaricia a un cordero. La escena se completa con un amplio cortinaje al fondo y con varias frutas en el lado inferior derecho.

En este lienzo se aprecia una paleta muy rica que da lugar a una escena intimista y amable que contrasta con el misticismo que desprende la obra anteriormente comentada. El objetivo principal del análisis desarrollado en la obra fue confirmar su supuesta autoría a través de la caracterización de la naturaleza de los distintos materiales presentes en ellas (incluidos los soportes) y de un estudio de las técnicas artísticas ejecutadas en su confección.

En una primera inspección, destaca el estado de conservación de la pintura en la que se aprecian craquelados, pérdidas de materia y retoques, procedentes de alguna intervención anterior, aspectos muchos de ellos visibles también en la inspección directa.

Figura 6. Imagen visible, composición de las reflectografías IR y composición de las radiografías de rayos-X realizadas a la Madonna con niño y San Juanito



La radiación reflejada (ver imagen central p. 76) permite apreciar una manipulación en la túnica de la Virgen –rojo en imagen visible– que en reflectografía de IR (RIR), como corresponde a dicho color, aparece blanco pero con numerosos retoques; además la comparación entre ambas imágenes –visible y RIR– pone en evidencia la manipulación ya que la imagen reflectográfica es mucho más plana y falta de volúmenes y matices. En el manto –verde en imagen real– se aprecian datos similares a los comentados.

No se registra dibujo subyacente, ni para encajar la composición ni como apoyo para los efectos de sombreado o descripción de volúmenes. Su ausencia se corresponde con una técnica “directa”, muy común en la pintura sobre lienzo de distintas épocas.

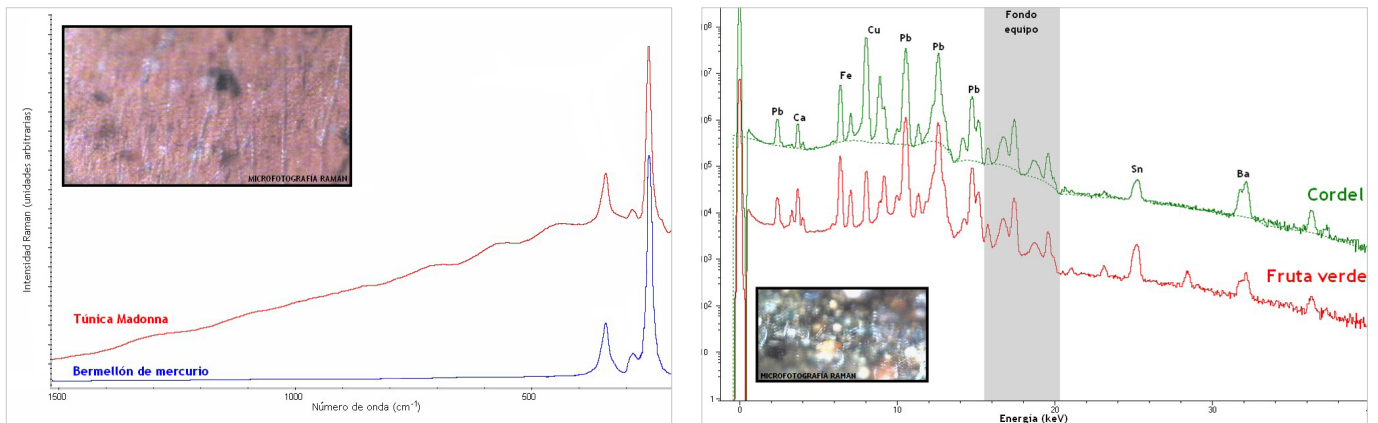
El examen radiográfico (ver imagen derecha p. 76) aporta datos de la estructura interna de la pintura, lo que permite conocer otros aspectos de su estado de conservación, génesis y posibles actuaciones. Respecto al estado de conservación, el examen reflectográfico evidenció pérdidas de materia, agrietamientos y mal estado de tela, bastidor y elementos de fijación.

El análisis de la capa de preparación se realizó mediante espectroscopia Raman y Fluorescencia de Rayos X aprovechando las zonas con pérdidas cromáticas y las fracturas presentes en el lienzo que ponían al descubierto las mismas. Los espectros Raman de la preparación mostraron la presencia de carbonato de calcio y de óxido de hierro rojo (tierra roja), lo que indica una preparación en base a un bol rojo.

Los espectros XRF obtenidos de la capa de preparación señalan la presencia como elementos principales de calcio y hierro, junto con plomo. Esto corroboraría la existencia de un bol rojo (tierra roja rica en óxido de hierro mezclada con carbonato de calcio) detectado mediante espectroscopia Raman. El plomo procedería del blanco de plomo. Es posible que, encima de la capa de preparación de color rojo (bol rojo), el artista superpusiera otra de color blanco (blanco de plomo).

La caracterización de los pigmentos en la capa pictórica se realizó también mediante espectroscopia Raman y micro-fluorescencia de Rayos X. Los pigmentos se analizaron mediante el mapeo de diferentes zonas del cuadro, repitiéndose para cada color varias réplicas en la misma área con el fin de obtener un análisis representativo. Se considera que un pigmento está presente cuando se obtienen al menos cinco espectros (Raman y XRF) en zonas pictóricas similares. A modo de ejemplo, en las imágenes de la página siguiente se observan alguno de los espectros obtenidos.

En la zona verde del manto se ha encontrado óxido de titanio, aunque creemos que su presencia pueda ser debida a una contaminación, ya que el



Microfotografía y espectro Raman de la túnica de la Madonna

Espectro XRF obtenido de la zona del cordel de la Madonna con niño y San Juanito y de una fruta de color verde

número de granos detectados es realmente insignificante. Del mismo modo, pequeños granos de azurita fueron observados en la manga blanca de la mano derecha de la Madonna.

Integración de los resultados obtenidos con las distintas técnicas

Al comparar los exámenes reflectográfico y radiográfico, se puede establecer que la composición está perfectamente estructurada desde el interior, presentando una mayor soltura de trazo tal como se visualiza en el examen radiográfico. Esta mayor soltura no se visualiza en el examen reflectográfico ni con la imagen visible, de las zonas roja y verde de la indumentaria de la Madonna, lo que en nuestra opinión obedece a una manipulación (nueva composición pictórica) que distorsiona la calidad original de la composición. Se trata de una pintura que técnica y materialmente se corresponde con las producciones realizadas entre los siglos XVI y XVII.

En las zonas de craquelado de la parte del manto marrón se ha podido analizar tanto el estrato marrón como un estrato rojo inferior. En todos los casos debajo del manto de color marrón que lleva la Madonna se encontró bermellón, es decir, que el manto marrón fue pintado encima de la túnica roja.

Debido a la fluorescencia, bien del barniz que no se pudo eliminar de esa zona o bien del propio pigmento, no se ha podido identificar inequívocamente la naturaleza del pigmento marrón, teniendo indicios de que se trata de una tierra, ya que estas zonas presentan espectros XRF donde es posible ver hierro y pequeñas cantidades de manganeso.

Gracias al análisis de los pigmentos se pudo determinar que todos ellos guardan una concordancia cronológica con la obra realizada en ese periodo, a excepción de la presencia del azul de Prusia, que fue introducido en la primera mitad del siglo XVIII.

Este pigmento aparece localizado en el manto de color verde. Como revela el análisis mediante reflectografía y Rayos X, este manto parece un añadido posterior al resto de la obra, lo que explicaría la presencia del azul de Prusia, siendo el resto de la obra anterior al siglo XVIII. La presencia igualmente de azurita en las zonas claras del manto verde de la Madonna nos hace pensar que la composición de dicho manto se pudo producir en torno a 1750 con una incertidumbre de unos 20-30 años, ya que ese es el periodo de transición entre el uso sistemático de azurita y el inicio del uso del azul de Prusia.

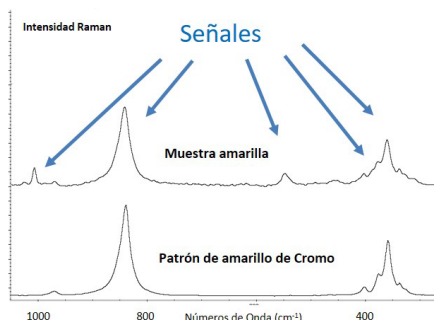
ANÁLISIS DE PAPELES PINTADOS HISTÓRICOS

Los papeles pintados históricos son obras ampliamente usadas por la burguesía española desde finales del XVIII hasta el inicio del XX. Inicialmente se montaban papeles pintados de origen francés, pero desde que el rey español prohibió su importación en la década de los 30 del XIX, se inició su producción en España con fábricas en el País Vasco y Cataluña. La belleza de dichos papeles pintado históricos se puede apreciar en el ejemplo de imagen, cuya caracterización se recoge en el trabajo de (Castro et ál. 2004). El modo de ir identificando pigmentos (y en general cualquier material de la obra) es comparar el espectro de la muestra desconocida con espectros recogidos en las distintas bases de datos. En el espectro Raman de esta página se muestra cómo algunas de las señales Raman de la muestra amarilla coinciden con las señales Raman del patrón de amarillo de cromo ($PbCrO_4$), pero todavía quedan por asignar otras bandas no tan intensas como las del pigmento.

Cabe destacar dos aspectos importantes. Dependiendo de la técnica analítica NI/ND, no solo se obtiene información de la superficie de la muestra sino también de lo existente debajo de ella debido al poder de penetración; en este sentido, la espectroscopia Raman puede penetrar capas pictóricas delgadas



Papel pintado representando una batalla naval y detalle del análisis Raman del color amarillo



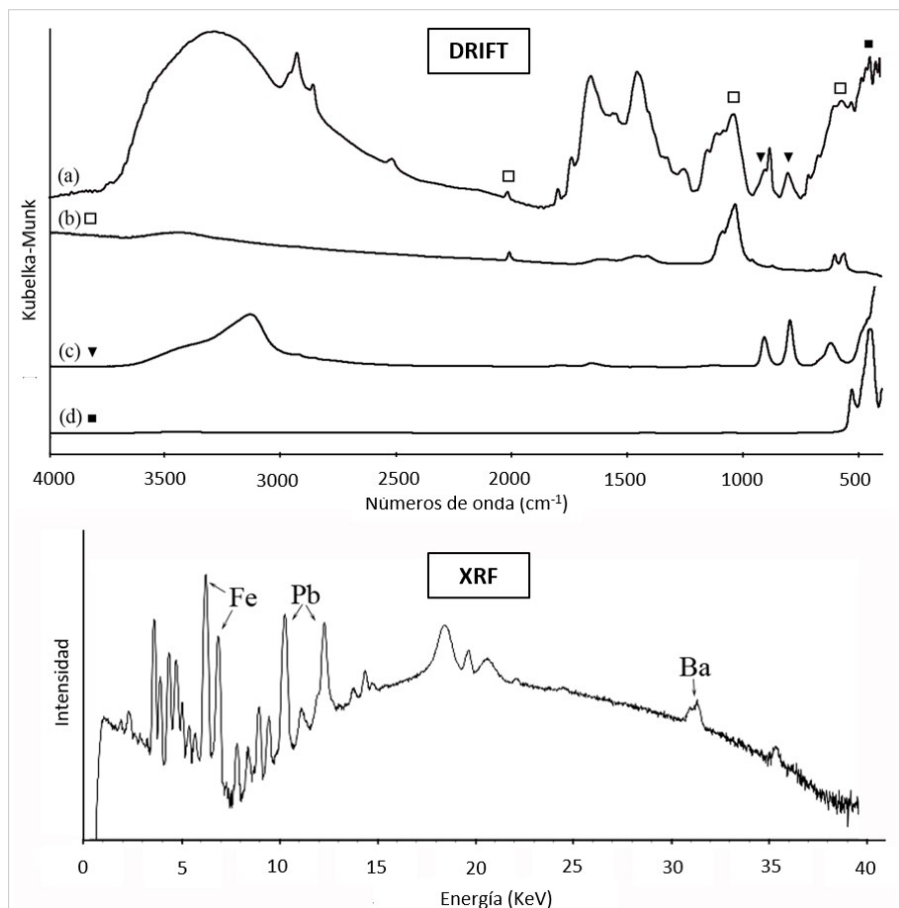
(inferiores a 50 μm) y “ver” el material subyacente así como la espectrometría XRF cuyo poder de penetración es mayor. El segundo aspecto a considerar es la práctica antigua, que perdura hasta nuestros días, de añadir un compuesto blanco a los pigmentos coloreados, bien para abaratar costos por parte del suministrador, o para reducir la intensidad del color y obtener distintos tonos; la experiencia muestra cómo antiguamente se adicionaban carbonato de calcio y sulfato de bario, mientras que a partir del siglo XX ha sido el óxido de titanio (generalmente en su forma rutilo) el más abundantemente utilizado.

Una de las fábricas cuya producción está mejor caracterizada es la Fábrica de Papeles Pintados Santa Isabel, Vitoria-Gasteiz, gracias a los distintos trabajos que se han realizado sobre papeles conocidos y papeles desconocidos. Con los papeles pintados conocidos se pudo obtener una base de datos de pigmentos, aglutinantes y cargas de relleno con las distintas técnicas de espectroscopia Raman, DRIFT y espectroscopia XRF (Castro et ál. 2007).

A modo de ejemplo, la imagen de la p. 81 muestra los espectros DRIFT y XRF obtenidos sobre un color marrón en uno de los papeles conocidos producidos por la fábrica de Santa Isabel. Ambos espectros muestran una importante complejidad, lo que indica que en la muestra existe más de un compuesto. Para identificar adecuadamente los compuestos inorgánicos y orgánicos, es conveniente intentar resolver previamente los primeros. El espectro XRF indica que, entre otros elementos, hay Fe, Pb y Ba. Bario no es un elemento de ningún pigmento, por tanto hay que pensar que su presencia puede deberse a algún compuesto que se ha utilizado para diluir el color de la mezcla porque todos los compuestos de bario son blancos. Hierro y plomo sí forman parte de pigmentos, y la mezcla de los compuestos donde están debe dar un color marrón. El marrón se puede conseguir mezclando amarillo con rojo y con negro. El ocre amarillo posee hierro. El minio rojo-anaranjado posee plomo. Si el negro fuese algún compuesto de carbón, su presencia no puede ser detectada por XRF porque esta técnica no detecta elementos ligeros por debajo del sodio.

Con estas pistas es más sencillo identificar los que están presentes en el espectro DRIFT. De entre los pigmentos negros, el que dio una respuesta DRIFT similar a la de la muestra marrón fue el negro de hueso. De los amarillos (hay tanto pigmentos de hierro como de plomo), el que mejor explicó el espectro DRIFT fue el ocre amarillo. Y entre los rojos o naranjas, fue el minio quien aporta unas bandas que se observan claramente en el espectro de la muestra marrón.

El resto de bandas podría corresponder al sulfato de bario y/o al aglutinante. El espectro DRIFT del sulfato de bario está muy afectado por el efecto Reststrahlen y no contribuye a la señal DRIFT global. Por tanto, se buscó un aglutinante que aportase un espectro DRIFT con las bandas no marcadas



Espectros DRIFT y XRF sobre una muestra de color marrón. El espectro XRF indica la presencia de Fe, Pb y Ba. El espectro DRIFT de la muestra (a) es realmente complejo, pero se ve que contiene las señales de negro de hueso (b), ocre amarillo (c) y minio (d), siendo el resto de señales del aglutinante goma arábica

en la imagen superior, resultando la goma arábica quien mejor explicaba las mismas.

La presencia del sulfato de bario, así como del minio, del ocre amarillo y del negro de hueso (contiene además fosfato de calcio) se confirmó por espectroscopia Raman. Este es un ejemplo de cómo es necesario disponer de al menos resultados de dos técnicas, una de análisis elemental (espectrometría XRF) y otra de análisis molecular (espectroscopia Raman) para realizar una completa identificación de los compuestos. Si además hay compuestos orgánicos, es aconsejable usar espectroscopia DRIFT para completar la caracterización de materiales.

El uso de esta combinación de técnicas es muy importante cuando hay que resolver una obra que tiene signos evidentes de deterioro. En papeles pintados históricos se da tanto el deterioro por ataque químico al soporte papel como por ataque microbiológico al mismo soporte. Algunos pigmentos pueden inducir reacciones de oxidación de la celulosa, apareciendo incluso pér-

didadas del soporte con la consiguiente pérdida de parte de la obra construida sobre él. Estas reacciones casi siempre requieren un ataque ácido, ataque que es más fácil de producirse si el soporte papel ha perdido su carga de relleno alcalina. Es por ello conveniente analizar tanto las capas pictóricas como el soporte papel, en zonas sin pigmentación, para verificar si dispone de una adecuada reserva alcalina (generalmente suele ser carbonato de calcio) en su carga de relleno.

El ataque microbiológico no es fácil de evitar. Reducir la humedad relativa ambiental y la temperatura son dos factores físicos que ayudan a minimizar la colonización de microorganismos. Es conveniente recordar aquí que el metabolismo de la mayoría de microorganismos introduce compuestos ácidos a su alrededor, lo que facilita la pérdida de reserva alcalina del papel y su posterior ataque oxidativo, así como transformaciones químicas en algunos pigmentos.

ANÁLISIS DE PINTURAS MURALES

Evaluar el estado de conservación de pinturas murales es quizá la tarea más compleja a la que se enfrente un equipo científico que ayuda al proyecto de restauración de una obra. En una pintura mural tenemos, desde el exterior hacia el interior, varias capas. La más externa es la capa pictórica, que habitualmente no dispone de una capa de protección como las aportadas por los barnices en las pinturas de caballete. Bajo ella, está el mortero de afino (conocido habitualmente como *intonacco*) generalmente en base a cal apagada, y más al fondo está el mortero de unión (conocido habitualmente como *arriccio*) con la piedra soporte de la pared. Si la pintura mural es un fresco, las tres capas tienen carbonato de calcio. Si estamos ante un falso fresco, o un mural moderno, el aglutinante de la capa pictórica será un compuesto orgánico.

Generalmente, las pinturas murales están expuestas al exterior y el ambiente ácido de las modernas atmósferas urbanas es el más adecuado para que el carbonato del sistema de pintura mural sea atacado irreversiblemente por una reacción ácido-base. Otros gases ácidos (aerosol de ácido sulfúrico, de ácido nítrico y de ácidos carboxílicos) también participan en esas reacciones ácido-base. El resultado inicial es la disolución de parte de los morteros, y la consiguiente reprecipitación de nuevas sales, formando las temibles eflorescencias tan habituales en las pinturas murales expuestas al exterior.

Por tanto, cuando se va a evaluar el estado de conservación de una obra, usando técnicas NI/ND, no se debe olvidar que es necesario identificar pigmentos, aglutinantes, componentes de los morteros y sales de las eflorescencias. Por ello, es más que conveniente usar el conjunto de técnicas de espectroscopia Raman, DRIFT y espectrometría XRF para resolver la complejidad a la que se enfrentará el equipo científico que asista al de restauración.

En la imagen se muestra un equipo de espectroscopia Raman trabajando sobre los restos de una pintura mural en una casa de Pompeia donde los procesos de degradación son tan intensos que casi no se aprecian los detalles de la pintura que en su día (hace unos dos mil años) estuvo decorando la habitación. Estas pinturas estuvieron expuestas desde 1860 (fecha aproximada de su excavación) al exterior ya que en esta casa se colocó un tejado protector a finales del siglo XX. La atmósfera de Pompeia está fuertemente condicionada por la atmósfera urbano-portuaria del Golfo de Nápoles.

Las eflorescencias y daños que en su día se produjeron siguen estando en el interior de los morteros y paredes. Los trabajos realizados en distintas casas de Pompeia, usando técnicas analíticas NI/ND, indican que sus morteros y paredes contienen sales de nitratos y sulfatos. Estas sales solo pueden eliminarse con un proceso de extracción de sales y posterior consolidación.

Pero las pinturas murales en recintos cerrados también sufren ataques químicos (normalmente ácidos, pero también oxidativos) de naturaleza irreversible que al final suponen la pérdida de parte de la pintura mural. Tal es el caso de pinturas murales en el interior de iglesias. En las imágenes de las pp. 72 y 75 se observan pérdidas de pinturas murales debido al ataque ácido y la formación de sales por disolución de los morteros soporte. Cuando el mortero pierde su poder de cohesión, la pintura simplemente se cae.

En la imagen de la p. 84 se muestran detalles de las pinturas murales de la iglesia de Alaiza, Álava, donde se aprecian amplias zonas blanquecinas. Son eflorescencias que surgen del interior por precipitación de sales tras la disolución del carbonato cálcico original del mortero. En este estudio (Veneranda



Microscopia Raman analizando una pintura mural de la que casi no se aprecian sus trazos y detalles. Pero se puede saber qué pigmentos se usaron analizando a nivel microscópico los granos que todavía están en la pared. Las zonas blancas de las paredes son eflorescencias que salen de su interior por causa de los ataques ácidos

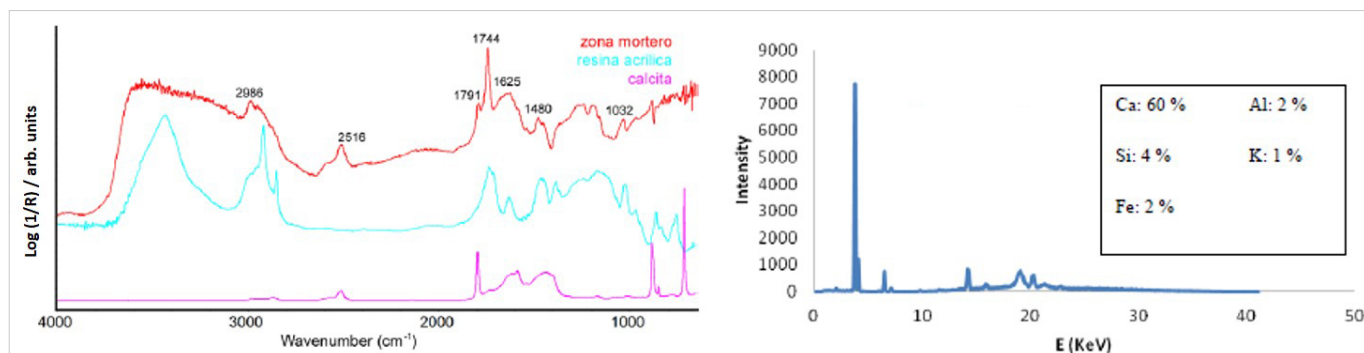
et ál. 2014), se verificó que el ataque ácido estaba causado no por los gases ácidos de las atmósferas urbanas (la iglesia está en un entorno rural con poco tráfico a su alrededor), sino por las sales amónicas de los fertilizantes usados (en exceso) en las tierras de cultivo de alrededor del pueblo donde está la iglesia.

Dicho así, parece que fue un problema sencillo de resolver. Pero no fue ese el caso. Nuevamente el uso de varias técnicas analíticas NI/ND fue clave para esclarecer el estado de conservación del conjunto pictórico, ya que además aparecieron muchas zonas con restos de intervenciones pasadas no debidamente documentadas. A modo de ejemplo, en esta página se muestran los espectros DRIFT y XRF de una caracterización de una zona de mortero de las pinturas murales de Alaiza.

El espectro DRIFT, cuyas bandas principales se indican en la figura, mostró la presencia de una resina acrílica utilizada como consolidante en una

Caracterización multispectroscópica (Raman, DRIFT, XRF) de las pinturas murales y paredes decoradas de la iglesia de Alaiza, en Álava

Espectros DRIFT y XRF de una zona de mortero de las pinturas murales de Alaiza



actuación pasada de restauración, junto con la esperada calcita del mortero. El espectro XRF confirmó la presencia de calcita (el Ca es el elemento más abundante) pero también aportó la información relativa a la presencia de Si, Al, Fe y K lo que sugiere la presencia de un aluminio silicato de Fe y K usado posiblemente para obtener un mortero con cal hidráulica más resistente que la cal apagada común.

Se sugiere profundizar en el conocimiento de las pinturas murales a través de una revisión científica publicada hace pocos años (Costantini, Castro and Madariaga 2018) donde se describen distintos estudios realizados en Europa sobre pinturas murales medievales, generalmente conservadas en el interior de iglesias situadas fuera de las urbes. En ese trabajo, se describe la importante cantidad de procesos de deterioro que sufren este tipo de obras de arte.

DESARROLLOS FUTUROS

El gran impulso que está experimentando el uso de las imágenes espectroscópicas Raman, DRIFT y EXR con instrumentos de laboratorio hará en pocos años que estas capacidades sean incorporadas en los instrumentos portátiles. Ya hay en el mercado una primera aproximación a la obtención de imágenes XRF en un equipo portátil.

En pocos años es seguro que se implantarán sensores que midan en una matriz 2D de puntos, en lugar de las actuales configuraciones donde sólo se mide un punto. Estos sensores ya están siendo desarrollados, aunque todavía no hay ningún instrumento comercial que los está incorporando.

Otro desarrollo que llegará en pocos años será la capacidad de obtener distintas imágenes espectroscópicas de una misma área, combinándolas para maximizar la obtención de información relevante. Esto requerirá hacer un desarrollo en paralelo de métodos quimiométricos que ayuden en la comparativas de la información espectral con la información equivalente de patrones de los distintos compuestos individuales que han sido ya detectados en la caracterización de los materiales originales y de sus productos de degradación en patrimonio cultural.

Para el caso particular de paneles verticales (pinturas de caballete y pinturas murales) ya existe un equipo comercial transportable que permite obtener macro-imágenes XRF de grandes superficies (Saverwyns, Currie y Lamas-Delgado 2018), con lo que es posible tener el detalle del conjunto, en vez de la suma de detalles individuales de distintas zonas de la obra en estudio. Estos desarrollos han experimentado avances importantes al reducir el tamaño y peso de los sistemas experimentales para facilitar su portabilidad.

En resumen, el uso de técnicas analíticas NI/ND, que empezó a finales del siglo XX con el empleo de las primeras generaciones de instrumentos portátiles (Madariaga 2015), se extenderá más y más a medida que nuevos desarrollos instrumentales aparezcan en el mercado. Es necesario recordar que siempre se deben combinar una técnica de análisis para los elementos químicos presentes en la obra con otra técnica de análisis de las moléculas (orgánicas e inorgánicas) en que están organizados los elementos que han sido detectados previamente.

BIBLIOGRAFÍA

- Arrizabalaga, I., Gómez-Laserna, O., Arana, G. y Madariaga, J.M. (2014) Applicability of a Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform handheld spectrometer to perform in-situ analyses on Cultural Heritage materials. *Spectrochimica Acta Part A*, vol. 129, pp. 259-267. Doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2014.03.096>
- Bitossi, G., Giorgi R., Mauro M., Salvadori B. y Dei, L. (2005) Spectroscopic Techniques in Cultural Heritage: A Survey. *App Spectrosc Rev*, vol. 40, pp. 187-228
- Castro, K., Pérez-Alonso, M., Rodríguez-Laso, M.D. y Madariaga, J.M. (2004) Raman fiber optic approach to artwork dating. *Spectrochimica Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 60, n.º 12, pp. 2919-2924. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.saa.2004.02.004>
- Castro, K., Sarmiento, A., Princi, E., Pérez-Alonso, M., Rodríguez-Laso, M.D., Vicini, S., Madariaga, J.M. y Pedemonte, E., (2007) Vibrational Spectroscopy at the Service of Industrial Archaeology: XIX century of Wallpaper Industry. *TRAC, Trends in Analytical Chemistry*, vol. 26, pp. 347-359
- Costantini, I., Castro, K. and Madariaga, J.M. (2018) Portable and laboratory analytical instruments for the study of the materials, techniques and environmental impacts in mediaeval mural paintings. *Analytical Methods*, n.º 40, pp. 4854-4870. Doi: <https://doi.org/10.1039/c8ay00871j>
- Haschke, M. (2014) *Laboratory Micro-X-Ray Fluorescence Spectroscopy*. 1st ed. Springer Cham (Springer Series in Surface Sciences SSSUR, volume 55) Doi: <https://doi-org.ehu.idm.oclc.org/10.1007/978-3-319-04864-2> [Consulta: 27/06/2023]
- Jenkins, R., (1999) *X-Ray Fluorescence Spectrometry*. 2th Ed. United States of America: John Wiley & Sons, Inc.
- Madariaga, J.M., (2015) Analytical Chemistry in the field of Cultural Heritage. *Analytical Methods*, n.º 12, pp. 4848-4876. Doi: <http://dx.doi.org/10.1039/c5ay00072f>
- Maguregui, M., Knuutinen, U., Martínez-Arkarazo, I., Giakoumaki, A., Castro, K., y Madariaga, J.M. (2012) Field Raman analysis to diagnose the conservation state of excavated walls and wall paintings in the archaeological site of Pompeii (Italy). *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 43, pp. 1747-1753. Doi: <https://doi.org/10.1002/jrs.4109>
- Mazzinghi, A., Ruberto, C., Castelli, L., Czelusniak, C., Giuntini, L., Mandò, P.A. y Taccetti, F. (2021) MA-XRF for the Characterisation of the Painting Materials and Technique of the Entombment of Christ by Rogier van der Weyden. *Applied Sciences*, vol. 11, n.º 13, 6151. Disponible en: <https://doi.org/10.3390/app11136151> [Consulta: 28/06/2023]
- Pitarch, A., Ruiz, J.F., Fdez-Ortiz de Vallejuelo, S., Hernanz, A., Maguregui, M. y Madariaga, J.M. (2014) In situ characterization by Raman and X-ray fluorescence spectroscopy of post-Paleolithic blackish pictographs exposed to the open air in Los Chaparros shelter (Albalate del Arzobispo, Teruel, Spain). *Analytical Methods*, vol. 6, pp. 6641-6650. Doi: <https://doi.org/10.1039/c4ay00539b>
- Saverwyns, S., Currie, C. y Lamas-Delgado, E. (2018) Macro X-ray fluorescence scanning (MA-XRF) as tool in the authentication of paintings. *MicroChemical Journal*, vol. 137, pp. 139-147. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.microc.2017.10.008>
- Schrader, B. (1995) General survey of vibrational spectroscopy. En: Schrader, B. (ed.) *Infrared and Raman Spectroscopy: Methods and Applications*. Berlin: VCH Editors, pp 7-61. Doi: <https://doi.org/10.1002/9783527615438.ch02>
- Sibilia, J.P. (1996) *A Guide to Materials Characterization and Chemical Analysis*. New York: VCH Publishers
- Veneranda, M., Irazola, M., Diez, M., Iturregui, A., Aramendia, J., Castro, K. y Madariaga, J.M. (2014) Raman spectroscopy study of the degradation of a middle age mural painting due to agricultural activities. *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 45, n.º 11-12, pp. 1010-1018. Doi: <https://doi.org/10.1002/jrs.4485>