

CARACTERIZACIÓN DE PIGMENTOS MEDIANTE ESPECTROSCOPIA RAMAN.

A.C. Prieto, L.F. Sanz, B. Torres, D. Sánchez, A. Sanz. Dpto. de Física de la Materia Condensada, Cristalografía y Mineralogía. Universidad de Valladolid. prieto@fmc.uva.es
M. Barrera, I. Sánchez. Centro de Conservación y Restauración de Bienes Culturales. Junta de Castilla y León.

INTRODUCCIÓN

El objeto fundamental de este trabajo consiste en presentar la espectroscopía Raman como técnica valiosa en los análisis de rutina de caracterización de obras pictóricas.

Las primeras referencias acerca de la contribución de la espectroscopía Raman como técnica instrumental de utilidad en el campo del arte se deben a Coupry et al. (1), Clark (2) y Ruiz Moreno (3) entre otros. Posteriores estudios (4-15) corroboran la bondad del método espectroscópico en la caracterización, determinación y análisis de obras de arte.

En los últimos años se han llevado a cabo numerosas investigaciones que combinan microscopía óptica y espectroscopía micro-Raman (9,15-19) como método de análisis de fases mineralógicas en perfiles estratigráficos. Las principales ventajas de esta técnica son su carácter no destructivo y su alta resolución lateral espacial, solamente limitada por el criterio de difracción de Rayleigh ($\Delta r = 1.22\lambda/NA$, donde λ es la longitud de onda incidente y NA la apertura numérica del objetivo utilizado), que en nuestro caso es cercana a 1 μm . Todo ello, junto a la peculiaridad de poder analizar la composición de una probeta según un perfil a intervalos micrométricos, la sitúa como una poderosa herramienta para el análisis de sistemas multicapa, como es el caso de la disposición estratigráfica de materiales en una obra de arte.

Un análisis por medio de espectroscopía Raman de secciones transversales, estratigrafías, ofrece prestaciones que la hacen casi única para determinar los granos minerales y fases cromóforas utilizadas como pigmentos en capas de preparación, imprimación y pictóricas al ser capaz de identificar granos minerales individuales del orden de nanogramos. Permite de modo mínimamente invasivo, conocer la paleta del autor así como determinar el número y naturaleza de las posibles y sucesivas intervenciones ejecutadas sobre una obra.

A partir del espectro Raman se puede extraer información sobre la composición, estado y fases mineralógicas evaluando distintos parámetros característicos. El número de onda (cm^{-1}) y la posición de

bandas y picos Raman, identifican con precisión el tipo de material y especie química analizada. La intensidad de las bandas permite realizar estudios cuantitativos. La anchura a media altura de las bandas (FWHM, cm^{-1}) ofrece información sobre la anarmonicidad vibracional e informa de la presencia de tensiones y elongaciones que afectan a las distancias de enlaces involucrados en la dinámica vibracional y grado de cristalinidad del material. Todo ello ofrece valiosa información sobre la estructura dinámica vibracional de fases cristalinas y moleculares que componen la base estructural de una obra de arte.

En el presente trabajo se pretende mostrar su aplicación para caracterizar la estructura, composición química y mineralógica, estado de conservación y posibles intervenciones habidas a lo largo del tiempo, de tres obras sobre tabla “Natividad”, “Flagelación” y “Coronación”, del autor castellano de la escuela hispano-flamenca Fernando Gallego, restauradas en el Centro de Restauración de Bienes Culturales de la Junta de Castilla y León.

METODOLOGÍA

Las muestras incluidas en una resina polimérica, Technovit 4004, con superficies pulidas hasta calidad óptica, fueron utilizadas tanto en los análisis estratigráficos como en los dinámico-vibracionales.

El estudio estratigráfico se ha realizado mediante un microscopio petrográfico LEICA DMLP de luz transmitida e incidente, equipado con objetivos x4, x10, x50, x100, de interferometría diferencial tipo Nomarski e iluminación convencional de transmisión y reflexión. Dispone de iluminación de incidencia epifluorescente con lámpara de Hg de 1000 W, y sistema colector compuesto de filtro verde para autofluorescencia en el rango espectral azul (420-490 nm.), espejo divisor de excitación RK a 510 nm. Y filtro de barrera LP de 515 nm. El equipo dispone de un sistema de captura en tiempo real y tratamiento de imágenes mediante una cámara digital LEICA DC 100.

Los espectros Raman se han recogido con un espectrómetro Raman LABRAM HR (Alta Resolución) 800 UV Horiba – Jobin & Yvon Spex, con 800 mm de focal y redes de difracción de 600, 1200 y 2400 líneas/mm. El detector es una CCD refrigerada por nitrógeno líquido. Esta equipado con un microscopio Olympus BX41 con objetivos hasta x100, platina motorizada XY con posicionamiento de precisión de 0.1 μm , sistema confocal y focalización automática de muestras. Las líneas de excitación disponibles son de 325, 514.5, 632.8 y 785 nm procedentes de láseres UV de HeCd, Ar⁺, HeNe y diodo láser IR, respectivamente. La adquisición espectral se ha efectuado de modo puntual y lineal con excitación UV y Visible. Las condiciones experimentales utilizadas son 2 acumulaciones espectrales, tiempos de adquisición de entre 1 y 5 min., rendijas de 200 y 400 μm y potencias

comprendidas entre 6 y 160 mW, según la composición química elemental y la conductividad térmica de la fase mineral analizada.

Se han efectuado análisis preliminares según el método clásico de identificación de materiales pictóricos (test microquímicos) que permiten determinar únicamente los compuestos (aniones o cationes) mayoritarios de la muestra. Así, para las tres tablas objeto de estudio se llegó a la siguiente identificación:

- En la “Natividad” la capa de preparación es de sulfato de calcio y cola animal. Sobre la misma se encuentra una capa de imprimación oleaginoso. Los colores utilizados, rojos y azules, se logran con bermellón, laca orgánica carmín, azul azurita, y albayalde.
- La “Flagelación” lleva una capa de preparación de sulfato de calcio y cola animal. Las tonalidades verdes se han conseguido utilizando pigmentos de cobre, principalmente verdigrís. Los amarillos llevan blanco de plomo y óxido de hierro.
- En la tabla de la “Coronación” la preparación es, en su mayor parte, de sulfato de calcio con trazas de carbonato cálcico. El color blanco predominante en el manto de la Virgen, túnicas de los Ángeles e inscripciones se logra con albayalde, el verde se consiguió con verdigrís y en los tonos rojos se ha detectado bermellón y laca roja.

Un ejemplo de análisis estratigráfico por espectroscopía microRaman es el desarrollado en la caracterización de los diferentes pigmentos de las tablas antes referidas de Fernando Gallego.

Fernando Gallego es considerado como el mejor representante castellano de la escuela hispano-flamenca y se caracteriza por una gran perfección en la ejecución de la pintura al óleo. Otra de sus virtudes es el brillante colorido, con tonos enteros y laqueados. El empleo de veladuras hace posible una mayor brillantez del color procurando mejores matices y texturas, dando profundidad a sus obras.

Previamente a la restauración de la obra y para su estudio, documentación y análisis, se tomaron de zonas discretas y representativas las muestras estratigráficas mínimas necesarias, que aseguran la obtención de la gama cromática más significativa de la paleta del autor, con colores blancos, rojos, azules, verdes, grises y tonos terrosos.

En la tabla de la Natividad se han recogido los espectros Raman correspondientes a los distintos estratos pictóricos de dos muestras seleccionadas, una tomada del suelo, color ocre y una segunda muestra localizada en el rojo del reverso del manto de San José. El

suelo presenta capas de preparación, imprimación y pictórica con potencias de 240, 10 y 25 μm respectivamente. La estratigrafía del manto esta constituida por seis capas: blanca de preparación (130 μm), imprimación beige traslucida (20 μm) que da continuidad a una capa blanca con cristales naranjas y rojos de naturaleza orgánica (20 μm), capa pictórica roja (20 μm), capa de resina roja (5 μm) y un retoque blanco (10 μm). El registro Raman obtenido de la capa de preparación corresponde a las fases mineralógicas anhidrita y yeso (**Figura 1**). En la capa pictórica se han identificado las siguientes fases minerales: dolomita, cerusita, masas cristalinas de negro de humo (**Figura 2**), además de colorante granza, para conseguir el tono ocre anaranjado del suelo y cerusita, hidrocerusita, tetróxido de plomo, cinabrio y colorante granza en el rojo del manto. Existe un retoque a base de un estuco de yeso, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

En la tabla 1 se recogen las bandas Raman características de los modos vibracionales de estos materiales. La tabla 2 refleja los pigmentos que componen la paleta del autor. Los espectros microRaman correspondientes a minio y bermellón en la capa pictórica del manto se recogen en la **Figura 3**.

Tabla 1

<i>Materiales</i>	<i>Fórmula</i>	<i>Nº de onda (cm^{-1})</i>
Anhidrita	CaSO_4	124m, 420, 493, 675mw, 1020s, 1134, 1170m
Dolomita	$\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$	176, 299m, 725w, 1099s, 1448w
Cerusita	$\text{Pb}(\text{CO}_3)_2$	667, 687, 829w, 1050s
Hidrocerusita	$\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$	1049-1053s, 1363w, 3530s
Minio	Pb_3O_4	121s, 150m, 229, 313, 340, 390, 480w, 547s
Cinabrio	HgS	251s, 285w,sh, 343m
Granza	$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_5$	953m, 1019w, 1049m, 1091, 1138, 1160w, 1229, 1312s, 1334s,sh, 1394, 1452s
Carbón	C	1380, 1599s, 2685, 2919 w

w: pequeña, m: mediana, s: intensa, sh: hombro (banda ancha).

Tabla 2

<i>Paleta de Color</i>	<i>Pigmento</i>
Blanco	Albayalde, anhidrita, yeso, dolomita.
Rojo	Bermellón, minio, granza.
Negro	Negro de humo

De la tabla denominada “Flagelación” se han estudiado tres muestras correspondientes a otros tantos colores significativos utilizados frecuentemente por el autor. Se trata de los colores verde, amarillo y azul, correspondientes a las camisas de los sayones de la izquierda y de la derecha, respectivamente, y del fondo azul grisáceo. La disposición estratigráfica de la probeta verde (sayón de la izquierda)

muestra sobre las capas de preparación e imprimación (100 μm) dos capas de 20 μm y 15 μm , con tonos verdes resinoso y negro, respectivamente. La muestra de la camisa del sayón de la derecha presenta las capas de preparación e imprimación con potencias de 200 y 50 μm y sobre ellas dos capas blanco amarillento con masas cristalinas azules y negras de 10 y 25 μm de espesor. La estratigrafía correspondiente al fondo de la tabla muestra una capa blanca de 70 μm , con cristales azules de granulometría homogénea, sobre las capas de imprimación y preparación.

Las fases minerales encontradas en las capas pictóricas de esta Tabla, han sido acetato básico de cobre (II) hidratado, cerusita, monóxido de plomo y carbonato básico de cobre. En la tabla 3 aparecen los números de onda atribuibles a los modos vibracionales de cada una de las especies. Las figuras (**Figuras 4 y 5**) representan los espectros Raman de azurita y verdigrís respectivamente. Los pigmentos utilizados por el autor son albayalde, azurita, verdigrís y massicot como queda reflejado en la tabla 4.

Tabla 3

<i>Materiales</i>	<i>Fórmula</i>	<i>Nº de onda (cm^{-1})</i>
Acetato básico de cobre (II) hidratado	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$	532w, 748m, 903, 959, 1012, 1153, 1298w, 1336, 1446, 1541s, 1615, 2852, 2919s
Cerusita	$\text{Pb}(\text{CO}_3)_2$	667, 687, 829w, 1050s
Monóxido de plomo	PbO	144s, 283w
Carbonato básico de cobre	$\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$	145, 173, 226w, 250m, 284, 335w, 399, 407s, 545, 746w,sh, 767,839m, 940w, 1098, 1432m, 1459w, 1580m, 1635w.

w: pequeña, m: mediana, s: intensa, sh: hombro (banda ancha).

Tabla 4

<i>Color</i>	<i>Pigmento</i>
Blanco	Albayalde.
Azul	Azurita
Verde	Verdigrís
Amarillo	Massicot

La tabla “Coronación de la Virgen” es la que presenta un mejor estado de conservación. La toma de muestras se ha restringido a los bordes de la tabla y, en concreto, a los tonos verdes. La estratigrafía presenta una superposición de cuatro capas, preparación, imprimación y capa pictórica aplicada por veladuras, con potencias respectivas de 80, 20, 50 y 40 μm , respectivamente. Se han identificado como fases pictóricas cerusita, acetato básico de cobre (II) hidratado y calcita. Los modos de vibración de los mismos son los referidos para dichas fases

en las tablas anteriores. Como pigmentos se han utilizado albayalde y verdigrís. Hemos de señalar que el aspecto más interesante en esta obra, en concreto, es observar la superposición de las capas de pintura para conseguir los tonos laqueados, sobre todo, de los mantos como queda reflejado en la imagen de la **Figura 6**.

CONCLUSIONES

En el presente trabajo se ha hecho uso de la microscopía óptica junto a la espectroscopia Raman para determinar la paleta del pintor Fernando Gallego⁽¹⁾ en tres de sus obras “Natividad”, “Flagelación” y “Coronación de la Virgen” sobre tabla.

La espectroscopia Raman ha permitido identificar las fases minerales y cromóforas presentes en los diferentes estratos observables en las secciones transversales realizadas a partir de la obra pictórica. De este modo ha sido posible determinar la paleta del autor y la composición de alguno de los retoques que presenta⁽²⁾.

La paleta y la técnica de ejecución no se aparta de lo establecido en los Tratados de Pintura⁽³⁾. Utilizando la espectroscopia Raman ha sido posible identificar los pigmentos utilizados en las obras objeto de estudio. Los resultados han confirmado la presencia de anhidrita, albayalde, dolomita, calcita, yeso, negro de humo, verdigrís, massicot, bermellón, granza y azurita. La anhidrita constituye la preparación en todas las tablas y en la “Coronación de la Virgen” aparece junto con trazas de calcita y yeso. El albayalde, y en menor proporción la dolomita, son los pigmentos utilizados en los blancos y como base de la laca de granza. El albayalde va mezclado con todos los demás pigmentos, en particular con el verdigrís, cuando se trata de conseguir diferentes gradaciones de tonalidad. El bermellón no es pigmento predominante, aparece a nivel de trazas como matizador de los rojos de minio y granza. El yeso corresponde al estucado de una intervención anterior.

Se pone de manifiesto que la espectroscopia Raman es una poderosa herramienta al servicio de la caracterización y análisis de obras pictóricas de valor patrimonial.

¹ Las tablas actualmente en el Museo Diocesano de Salamanca proceden de dos municipios de esta provincia. Se cree que originariamente formaban parte de un Retablo. Son obras de taller ejecutadas por varias manos aunque los tratadistas reconocen la autoría de Fernando Gallego.

² Está documentada, entre otras, una intervención cronológicamente no muy lejana, donde al margen de cambios estructurales se hace constar la realización de un estucado y reintegración pictórica puntual.

³ Con mayor ó menor acierto en el siglo XV y en Castilla, independientemente de influencias artísticas, la ejecución y los materiales utilizados, con un escaso margen, eran muy similares

BIBLIOGRAFÍA

- (1) COUPRY, C., LAUTIE, A., REVAULT, M. «Contribution of Raman Spectroscopy to Art and History». *J. Raman Spectroscopy*, 1994, 25, p.89-94.
- (2) CLARK, R.J. «Application to the identification of Pigments on Medieval Manuscripts». *Chemical Society Reviews*, 1995, p. 187-196.
- (3) RUIZ-MORENO, S., MANZANEDA, M., YUFERA, J.M., SEDO, M.J., SONEIRA, M.J. «El renacimiento de la espectroscopia Raman en la identificación de materiales pictóricos». *Actas del XI Congreso de Restauración Castellón*, 1996, p. 187-193.
- (4) RUIZ-MORENO, S., MANZANEDA, M., YUFERA, J.M., GUITART, J. «El láser en la Restauración Controlada de Obras de Arte». *Mundo Electrónico*, 1994, N° 251, p. 64-69.
- (5) BELL, I.M., CLARK, R.J., GIBBS, P.J. «Raman spectroscopic library of natural and synthetic pigments (pre-approximately 1850 AD)». *Spectrochim*, 1997, Act Part A, N° 53, p. 2159-2179.
- (6) BURGIO, L., CIOMARTIN, R.J., CLARK, J. «Pigment identification on medieval manuscripts, paintings and other artifacts by Raman microscopy: applications to the study of three German manuscripts». *J. Mol. Struct.*, 1997, N° 405, p. 1-11.
- (7) CLARK, R.J., CURRI, L., HENSHAW, G.S., LAGANARA, C. «Characterization of Brown-Black and Blue Pigments in Glazed Pottery Fragments from Castel Fiorentino (Foggia, Italy) by Raman Microscopy, X-Ray Powder Diffractometry and X-Ray Photoelectron Spectroscopy». *J. Raman Spectrosc.*, 1997, N° 28, p. 105-109.
- (8) CLARK, R.J., GIBBS, P.J. «Raman Microscopy of a 13th Century Illuminated Text». *Anal. Chem.*, 1998, N° 70, p. 99A-104A.
- (9) BRUNI, S., CARIATI, F., CASADIO, F., TONIOLO, L. «Identification of pigments on a XV century illuminated parchment by Raman and FTIR microspectroscopies». *Spectrochim.*, 1999, Acta A, N° 55, p. 1371-1377.
- (10) CLARK, R.J. «Raman microscopy: sensitive probe of pigments on manuscripts, paintings and other artefacts». *J. Mol. Struct.*, 1999, N° 480-481, p. 15-20.
- (11) EDWARDS, H.G.M., NEWTON, E.M., RUSS, J. «Raman spectroscopic analysis of pigments and substrata in prehistoric rock art». *J. Mol. Struct.*, 2000, N° 550-551, p. 254-256.
- (12) VANDENABEELE, P., VON BOLEEN, A., MOENS, L., KLOCKENKÄMPER, R., JOUKES, F., DEWISPELAERE, G. «Spectroscopic examination of two Egyptian masks: an approach». *Anal. Lett.*, 2000, N° 33, p. 3315-3332.
- (13) RULL, F., «Aplicación de la espectroscopia Raman al análisis mineral: del patrimonio histórico a la cosmogeoquímica». *Bol. Soc. Esp. Mineral*, 2001, N°24, p. 117-133.

- (14)BURGIO, L., CLARK, R.J.H. «Library of FT-Raman spectra of pigments, minerals, pigment media and varnishes, and supplement to existing library of Raman spectra of pigments with visible excitation». *Spectrochim. Act., Part. A*, 2001, N° 57, p. 1491-1521.
- (15)EDWARDS, H.G.M., CHALMERS, J.M. «Raman Spectroscopy in archaeology and art History». Eds. N.W. Barnett, RSC Analytical Spectroscopy Monographs, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 2005.
- (16)PRIETO, A.C., RULL, F. «Espectroscopía Raman: una herramienta al servicio del Patrimonio Histórico y Artístico». *Macla*, 2005, Vol. 1, p. 18-28.
- (17)PRIETO, A.C., GUEDES, A., DORIA, A., NORONHA, F. «Characterization of Pigments in a Limestone Sculpture “Las tres generaciones” (Cathedral’s Museum of Santiago de Compostela, Spain) by Optical Microscopy and Micro-Raman Spectroscopy» *Canadian Journal of Analytical Sciences and Spectroscopy*, 2005, Vol. 50, N° 2, p. 59-68.
- (18)DIEZ, E., CALVO, B., SANCHEZ, I., BARRERA, M., PRIETO, A.C. «Estudio de fases minerales en preparaciones de pintura de caballete (lienzo y tabla) a través de las épocas artísticas». *Macla*, 2004, II, p. 61-62.
- (19)PADILLA, B., CASTRO, M.I., SAIZ, C., CALVO, B., SANZ, A., SANCHEZ, I., BARRERA, M., PRIETO, A.C. «Caracterización de pigmentos en obras de arte sobre soportes orgánicos e inorgánicos » *Macla* 2004, II , p.77-78.

CURRICULUM VITAE

PRIETO, A.C. Doctor en Ciencias Químicas por la Universidad de Valladolid en el año 1982. Profesor Titular de Universidad del Área de Cristalografía y Mineralogía del Departamento de Física de la Materia Condensada, Cristalografía y Mineralogía de la Universidad de Valladolid. Especialista en espectroscopía Raman y tecnología láser. Autor de más de 80 artículos en revistas científicas y de mas de 110 ponencias y comunicaciones en congresos nacionales e internacionales.

SANZ, L.F. Doctor en Ciencias Físicas por la Universidad de Valladolid. Profesor Titular de Universidad del Área de Física de la Materia Condensada. Especialista en Microscopía y Fotoluminiscencia. Autor de más de 40 artículos en revistas científicas y de más de 50 ponencias y comunicaciones en congresos nacionales e internacionales.

TORRES, B. Licenciado en Físicas por la Universidad de Valladolid en el año 2005.

SÁNCHEZ, D. Licenciado en Físicas por la Universidad de Valladolid en el año 2005.

SANZ, A. Licenciado en Ciencias Químicas por la Universidad de Valladolid en el año 1995. Ingeniero Superior Químico por la Universidad de Valladolid en el año 2000. Becario de investigación de la Universidad de Valladolid desde 2001. Técnico de laboratorio en la UVA, dedicado a análisis por espectroscopía Raman e Infrarrojo. Autor de 2 artículos publicados en revistas científicas especializadas, y 16 comunicaciones a congresos.

BARRERA, M. Doctora en Ciencias Químicas por la Universidad de Valladolid en el año 1984. Químico en el Centro de Conservación y Restauración de Bienes Culturales de la Junta de Castilla y León desde 1988. Participación en diversos trabajos de investigación en el campo del Patrimonio Histórico centrados en las técnicas Laser y Espectroscopía Raman.

SANCHEZ, I. Licenciada en Ciencias Químicas por la Universidad de Valladolid en el año 1985. Analista en el Centro de Conservación y Restauración de Bienes Culturales de la Junta de Castilla y León desde 2001. Participación en diversos trabajos de investigación en el campo del Patrimonio Histórico realizados en el Centro de Restauración (C.C.R.B.C.)