

COMPARACION DE DIVERSOS METODOS DE ANALISIS BASADOS EN LA ESPECTROSCOPIA INFRARROJA, Y SU APLICACION A LA CARACTERIZACION DE MUESTRAS PROCEDENTES DEL PATRIMONIO CULTURAL

Núria Ferrer
Serveis Científicotècnics.
Universitat de Barcelona
nferrer@sct.ub.es

1. INTRODUCCIÓN

La espectroscopía de infrarrojos ha sido una técnica tradicionalmente aplicada a la caracterización de moléculas especialmente en el campo de las ciencias experimentales. En las últimas dos décadas, los espectrómetros de infrarrojo dispersivos convencionales han sido substituidos por equipos de infrarrojos por transformada de Fourier, los cuales incorporan un interferómetro Michelson y presentan toda una serie de ventajas respecto a los equipos dispersivos, como una mayor cantidad de energía y una medida simultánea de todo el rango espectral.

Gracias a estas mejoras, la espectroscopía de infrarrojos ha tenido un gran desarrollo en los últimos años debido de la posibilidad de adaptar nuevos accesorios a los espectrómetros y así poder analizar muestras de las cuales era imposible obtener su espectro hace unos años. Entre estos accesorios encontramos el de reflexión difusa, reflexión especular, reflexión total atenuada, microscopio, etc.

Una de las disciplinas donde la técnica ha tenido un mayor desarrollo ha sido la del patrimonio artístico cultural. La posibilidad de analizar e identificar partículas microscópicas, la comparación precisa entre muestras de diversos orígenes, y el hecho de no tener que destruir la muestra para caracterizarla, han hecho que la espectroscopía de infrarrojos por transformada de Fourier sea una herramienta cada vez más valiosa en diversos campos como el del análisis forense y el de la restauración-conservación.

Algunas de las familias de materiales que pueden ser fácilmente identificados por infrarrojos son: pinturas, barnices, adhesivos, papeles, tintas, textiles, polímeros, cerámicas, gemas, pieles, maderas, etc.

La técnica permite obtener la huella dactilar de una substancia, y así poder caracterizarla de manera bastante precisa.

Las técnicas de infrarrojo situadas en los Servicios Científico Técnico de la Universidad de Barcelona han sido utilizadas durante más de 15 años para el análisis de todo tipo de muestras en diversas matrices.

Muchos de los análisis realizados en el campo de la conservación restauración, han sido solicitados por departamentos de Bellas Artes,

museos, talleres de restauración, policía científica, así como también por particulares.

En esta ponencia se pretende dar una visión general de las diversas aplicaciones que la espectroscopía de infrarrojos ofrece en el campo específico de la restauración-conservación y de las diferentes metodologías de análisis que pueden utilizarse para cada problema.

2. ACCESORIOS Y METODOLOGÍAS

Las dos particularidades que más limitan la manera de analizar las muestras por infrarrojos son el tamaño y las posibilidades de manipulación. Hay básicamente tres tipos de compartimentos de muestras según su tamaño:

- macro: utiliza un haz de luz entre 2 y 10 mm y se pueden colocar todo tipo de accesorios
- semimicro: el área iluminada es del orden de 1 o 2 mm, cosa que implica la utilización de un condensador de haz
- micro: la muestra es menor de 1mm y es necesaria la utilización de un microscopio

2.1- Pastillas de KBr

Ha sido la técnica tradicionalmente utilizada. Requiere disponer de pocos miligramos de muestra pulverizada, con la que se fabrica una pastilla después de su mezclado con KBr u otra sal iónica transparente en la zona del infrarrojo medio. Tiene el inconveniente de ser destructiva.

2.2- Celda de diamante

Es una de las metodologías más empleadas en el análisis de muestras procedentes del patrimonio artístico-cultural. Normalmente se utiliza cuando las muestras son muy pequeñas. La partícula o fibra, que puede ser tan pequeña como 5 micras, se coloca en una ventana de diamante y se somete a presión con otra ventana. La presión de la celda hace que la muestra quede esparcida, aumente la superficie y disminuya el grueso, de manera que la luz infrarroja pueda atravesarla y por tanto obtener el espectro por transmisión. Las agujas de tungsteno son buenas herramientas normalmente utilizadas para transportar la muestra hasta la ventana y manipularla.

Las celdas de diamante son de unos 4 mm² y según la superficie que ocupa la muestra se puede colocar en el condensador de haz o en el microscopio. A pesar de que el diamante tiene cierta absorción en la zona del infrarrojo medio, la gran reproducibilidad de números de onda de esta técnica, hace que la substracción espectral permita obtener un espectro de calidad.

2.3- Reflexión especular

Cuando la muestra no puede ser manipulada en absoluto, no es transparente y tiene una superficie especular o pulida, la reflexión especular es la técnica adecuada, tanto con el microscopio como en el compartimento macro. En algunas ocasiones es necesario analizar una superficie de unos milímetros sin que esto implique la separación de esta fracción de muestra del resto de la matriz, como podría ser el análisis de la pintura de una miniatura en un manuscrito. Una de las limitaciones serían las medidas físicas de la muestra, ya que tiene que poder ser colocada en el compartimento de muestras del equipo: unos 20 cm. Por tanto, ejemplares grandes de libros, manuscritos o cuadros, pueden presentar problemas para entrarlos en el equipo.

2.4- Reflexión difusa

Si la superficie de la muestra no es especular y existe una cierta componente difusa, es la técnica más utilizada. En el caso de gemas talladas es una de las opciones elegidas, ya que puede medirse toda la radiación emitida por la muestra. En este caso la muestra no puede ser mayor de unos 2 cm ya que tiene que ser colocada dentro de la semiesfera integradora.

2.5- Reflexión total atenuada

La reflexión total atenuada es aplicable a muestras donde interesa conocer la composición de la superficie. Se utiliza un cristal que puede ser de diversas naturalezas, en el que la luz infrarroja penetra, posteriormente entra en la muestra que está en contacto con él y vuelve otra vez al cristal. Es aplicable a muestras blandas adaptables y la única consideración que hace falta tener en cuenta es que la muestra esté en contacto íntimo con el cristal.

Cuando se trata de superficies muy pequeñas existe la opción de utilizar un objetivo ATR acoplado al microscopio.

3. INSTRUMENTACIÓN

Los equipos utilizados en nuestro laboratorio para el análisis de muestras procedentes del patrimonio artístico-cultural han sido los siguientes:

Espectrómetro de infrarrojos Bomem DA3 con posibilidad de adaptación de diversos detectores en los rangos del infrarrojo lejano, medio y cercano, divisores de haz y fuentes de luz. El equipo permite trabajar en modo de vacío con lo que se evitan las interferencias causadas por la humedad ambiental y el dióxido de carbono. El equipo dispone de los accesorios de reflexión difusa (DRIFT), reflexión especular de ángulo variable y reflexión total atenuada (ATR) con cristal de ZnSe.

Spectrofotómetro de infrarrojos Bomem MB120 con detector DTGS, fuente Glowbar y divisor de haz de KBr. El equipo dispone de un condensador de haz y un microscopio Spectra-Tech acoplado. Con el

microscopio es posible trabajar en modo transmisión y reflexión, además de tener un objetivo ATR de ZnSe.

Los rangos espectrales correspondientes a los ejemplos que se muestran son de 4000 a 350 cm^{-1} , excepto para los espectros obtenidos con el microscopio, ya que el detector asociado permite sólo medir hasta 720 cm^{-1} .

4. APLICACIONES

4.1 Análisis de fibras textiles y papeles

Las fibras son un tipo de muestras cuyo análisis por infrarrojos da muy buenos resultados. En este caso la opción que permite obtener buenos espectros es la celda de diamante por transmisión. Es necesaria la presión entre dos diamantes o la utilización de un pequeño rodillo para allanar la fibra, ya que su configuración cilíndrica hace que la luz sea reflejada y el espectro obtenido de baja calidad. A menudo, en muestras con pigmentos sobre la fibra, bien sea de papel o textil, es posible observar zonas coloreadas debidas a pigmentaciones superficiales y por tanto hacer el espectro de una zona no coloreada para ver el tipo de fibra y posteriormente de una zona coloreada para poder observar las bandas correspondientes al pigmento o tinta.

En la figura 1 se observan los espectros de una fibra de polietileno tereftalato (PET) que presentaba una pigmentación azul. La diferencia entre los espectros de la fibra sin pigmentación y con ella, coinciden con el pigmento que se sospechaba que fue utilizado para pintarla (1188, 1055 y 923 cm^{-1})

En la figura 2 se muestran dos espectros de un papel que contenía manchas superficiales. Debido a que el papel mostraba un aspecto muy fino en su superficie y a que no era posible manipularlo en absoluto, se procedió al uso del objetivo ATR del microscopio para analizar las manchas y compararlas con el espectro del papel limpio. En este caso se identificaron parafinas en las manchas (2916, 2848 y 1464 cm^{-1}).

Otra de las aplicaciones que han sido de interés en los últimos años son las desarrolladas para el análisis de manuscritos antiguos. El objetivo de este estudio es el de conocer el estado del papel y tintas para poder proceder a su posterior restauración. Las tintas ferrogánicas son las responsables de la degradación de muchos documentos antiguos. En el caso de tintas sobre pergamino, la utilización del objetivo ATR del microscopio es la más adecuada, debido a la mayor homogeneidad que presenta su superficie en comparación con la celulosa. Las tintas sobre celulosa están en muchos casos en el interior de ésta y no presentan una superficie suficientemente homogénea como para que el accesorio ATR pueda utilizarse. Normalmente un estudio visual bajo la lupa es suficiente para poder decidir si el tipo de recubrimiento es superficial y homogéneo o bien se encuentra embebido en las fibras. En la figura 3 se observan varios compuestos

identificados en la tinta de un pergamino del siglo XVII. Entre ellos destacan el sulfato de hierro y el oxalato de hierro y potasio.

La comparación de los espectros de diversos manuscritos en función del pH pudo ser validada utilizando la técnica de reflexión difusa. Se observó que las bandas del grupo carbonilo (1740 cm^{-1}) aumentaban a medida que disminuía el pH. Las muestras más degradadas mostraban mayor presencia de grupos carbonilo. Las bandas correspondientes al carbonato y situadas a 875 cm^{-1} , aparecían sólo en muestras con pHs superiores a 7. Un estudio realizado sobre 17 muestras de papel de manuscritos mostró una buena correlación entre las bandas del carbonilo y los pHs medidos con técnicas tradicionales.

4.2 Análisis de gemas

Los trabajos realizados en el campo de las gemas han consistido hasta ahora en la determinación de piezas sintéticas o naturales, el estudio de inclusiones causadas por tratamientos diversos, y la posibilidad de identificar una gema gracias a las impurezas que contenga, cosa que hace muy difícil poder confundirla con otra.

La técnica utilizada para este tipo de muestras es la reflexión difusa. Las gemas están talladas para producir un efecto de dispersión de luz, característica óptima para poder obtener un buen espectro.

En las figuras 4 y 5 se muestran ejemplares de diamantes y esmeraldas naturales y sintéticos. En los diamantes naturales es posible detectar las impurezas de hidrógeno ($4496, 4170, 3237, 3108$ y 2786 cm^{-1}) y nitrógeno ($1500-1000\text{ cm}^{-1}$), consecuencia de un crecimiento lento en la naturaleza. En las esmeraldas naturales se observan las bandas del agua (sobre 3500 cm^{-1}) y del dióxido de carbono (sobre 2360 cm^{-1}) características también de un crecimiento natural. Para la determinación de las bandas de agua y dióxido de carbono, se utiliza el espectrómetro que permite trabajar en vacío, evitándose así las absorciones de las moléculas mencionadas, pero de origen ambiental.

4.3 Análisis de pinturas

Los análisis aplicados a pinturas pueden ser muy complejos debido a la presencia de diversos componentes: pigmentos, aglutinantes, rellenos, barnices u otros recubrimientos externos, además de las capas que pueden servir de soporte para la pintura. En función de la posibilidad de separar estos compuestos, el análisis puede ser más o menos exitoso. Los cortes transversales mediante inclusión de la muestra en un bloque de parafina, o la separación de los diversos componentes mediante agujas de tungsteno, se apuntan como las herramientas que pueden dar mejores resultados.

Estos métodos consisten en embeber la muestra en un bloque de parafina, y proceder a realizar cortes con un microtomo de manera que la dirección de estos cortes sean perpendiculares a las capas. El microtomo debe permitir realizar cortes de unas 20 micras de grueso, de manera que puedan ser colocados sobre una ventana de KBr o

diamante, y la luz infrarroja pueda pasar a través de ellos. Las agujas de tungsteno pueden ayudar a separar capas en caso de que éstas se encuentren mezcladas.

Algunos de los compuestos que pueden ser caracterizados son: carbonato de calcio, sulfato de calcio, caolín, aglutinantes proteicos, barnices superficiales, etc.

4.4. Análisis de maderas

En un estudio realizado sobre maderas de diferentes tipos de árboles, se observó que a pesar de la gran similitud espectral que mostraban, podían diferenciarse entre ellas gracias a la presencia de ciertas bandas características.

En la figura 6 se observan los espectros de tres tipos de maderas: cerezo, pino y boj. Los espectros corresponden a tres piezas diferentes de tampones antiguos procedentes de una biblioteca pública. Las muestras se prepararon rascando finamente unos 3 mg de madera y mezclándola con KBr para obtener una pastilla. En caso de disponer de menos muestra, la separación de una pequeña fibra y su análisis mediante la celda de diamante, también mostró buenos resultados.

La madera de conífera muestra una absorción a 810 cm^{-1} . El cerezo absorbe en la zona de 780 cm^{-1} , mientras que el boj no presenta absorciones en esta zona. La banda a 810 cm^{-1} de las coníferas es atribuida a la deformación C-H fuera de plano de los anillos aromáticos con sustituciones en las posiciones 1, 3 i 4 del anillo. Otras zonas donde es posible diferenciar estas tres maderas son las de 1600 , 1317 y 1250 cm^{-1} , aunque en este caso se trata de tendencias o formas de bandas en lugar de picos bien diferenciados.

4.5 Análisis de residuos en vasijas

Otros problemas que han podido ser resueltos en nuestro centro, han sido los concernientes a vasijas antiguas con diversos contenidos. En algunos de los casos se han podido identificar tartratos, con lo que se ha atribuido el uso de la vasija a un contenedor de vino. Los tartratos son producidos por el hongo responsable de la fermentación del vino. En otra ocasión se identificaron oxalatos, lo que motivó por parte de los arqueólogos, junto con otras informaciones adicionales, como el descubrimiento de molinos con restos de cereal malteado, la conclusión de que la vasija había contenido cerveza. Los oxalatos representan el precipitado mayoritario en la cerveza malteada.

Los análisis se realizaron rascando pequeñas cantidades de los residuos y prensándolos con KBr para obtener una pastilla.

Análisis de conchas marinas, rellenos de seres vivos disecados, colecciones de sellos, fachadas de catedrales y un largo etcétera son tipos de muestras que comúnmente llegan a nuestros laboratorios. La espectroscopía de infrarrojos ofrece la posibilidad de obtener un análisis rápido y no destructivo, que en una primera aproximación nos puede dar idea del tipo de muestra que tenemos delante, e incluso llegar a identificarla. En algunas ocasiones, y debido a que las

muestras pueden estar constituidas por diversos componentes, es necesario recurrir a otro tipo de análisis.

5. CONCLUSIONES

La espectroscopía de infrarrojos por transformada de Fourier se presenta como una técnica clave en el estudio de muestras de patrimonio. La rapidez en la obtención de un espectro, así como la poca manipulación que se requiere de las muestras, hacen que sea una de las primeras técnicas a utilizar en cualquier trabajo de conservación y restauración.

Se pueden utilizar diversos métodos de análisis en función del tipo de muestra:

- microscopio en modo transmisión, cuando una pequeña partícula o fibra puede ser extraída de la muestra
- microscopio en modo reflexión, cuando no puede haber ningún tipo de manipulación
- transmisión con pastilla de KBr, cuando se parte de unos 3 mg de muestra y ésta puede ser molturada finamente
- reflexión especular, cuando la muestra tiene una superficie pulida y podemos disponer de dimensiones del orden de centímetros
- reflexión difusa, cuando la muestra tienen una superficie rugosa o no plana y podemos disponer de dimensiones del orden de 1 centímetro.
- reflexión total atenuada, cuando la muestra es blanda y adaptable al cristal del accesorio. Si es pequeña se utiliza el objetivo ATR del microscopio, y si es grande puede usarse el accesorio macro.

BIBLIOGRAFIA

VAN DER WEERD, J.; HEEREN, R.; BOON, J. "Preparation methods and accessories for the infrared spectroscopic analysis of multi-layer paint films" *Studies in Conservation* 49, 2004, 193-210

MEILUNAS, R.; BENTSEN, J.; STEINBERG, A. "Analysis of aged paint binders by FTIR spectroscopy". *Studies in Conservation* 35, 1990, 33-51

WACHOWIAK, M. "Efficient new methods for embedding paint and varnish samples for microscopy" *JAIC* 43, 2004, 205-226

CALVINI, P.; GORASSINI, A. "The degradation action of iron and copper on paper. A FTIR deconvolution analysis". *Restaurator*, 2002, 205-221

FERRER, N., *Forensic Science Applications of Infrared Spectroscopy. Vibrational, Rotational and Raman Spectroscopies*. Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry (p.603-615)

Academic Press Ltd. 2000
Ed. John C. Lindon, George E. Tranter and John L. Holmes

SISTACH, M.C.; FERRER, N.; ROMERO, M.T., "Fourier Transform Infrared Spectroscopy Applied to the Analysis of Ancient Manuscripts" *Restaurator*, 1998, 173-186

SISTACH, M.C.; GIBERT, J. M.; AREAL, R., "Ageing of laboratory iron gall inks studied by reflectance spectrometry". *Restaurator*, 1999, 151-166.

ROMERO, M.T.; FERRER, N., "Fourier Transform Infrared Spectroscopy Applied to the Characterisation of 17th-20th Century Calcographic and Xylographic inks", *Mikrochimica Acta* 131, 1999, 237-245

FERRER, N.; SISTACH, M.C., "Characterisation by FTIR Spectroscopy of Ink Components in Ancient Manuscripts", *Restaurator* (in press)

FERRER, N.; NOGUÉS, J.M., "Characterisation study of cut gem diamond by IR spectroscopy", *Diamond and Related Materials*, 1996, 598-602

FERRER, N.; NOGUES, J.M.; SÁNCHEZ, J., "La espectroscopía Infrarroja por transformada de Fourier en la identificación y caracterización de gemas: ventajas e inconvenientes.", *Química Analítica*, 1994, 13:82-89

MCGOVERN, P.; GLUSKER, D.; MOREAU, R.; NUÑEZ, A.; BECK, C.; SIMPSON, E.; BUTRYM, E.; EXNER, L.; STOUT, E. "A funerary feast fit for King Midas 863", *Nature* 402, 1999, 863-864

CURRICULUM VITAE

Núria Ferrer es licenciada y doctora en Ciencias Químicas por la Universidad de Barcelona.

En los últimos 17 años ha estado trabajando como responsable de la unidad de espectroscopía molecular de los Servicios Científico Técnico de la Universidad de Barcelona.