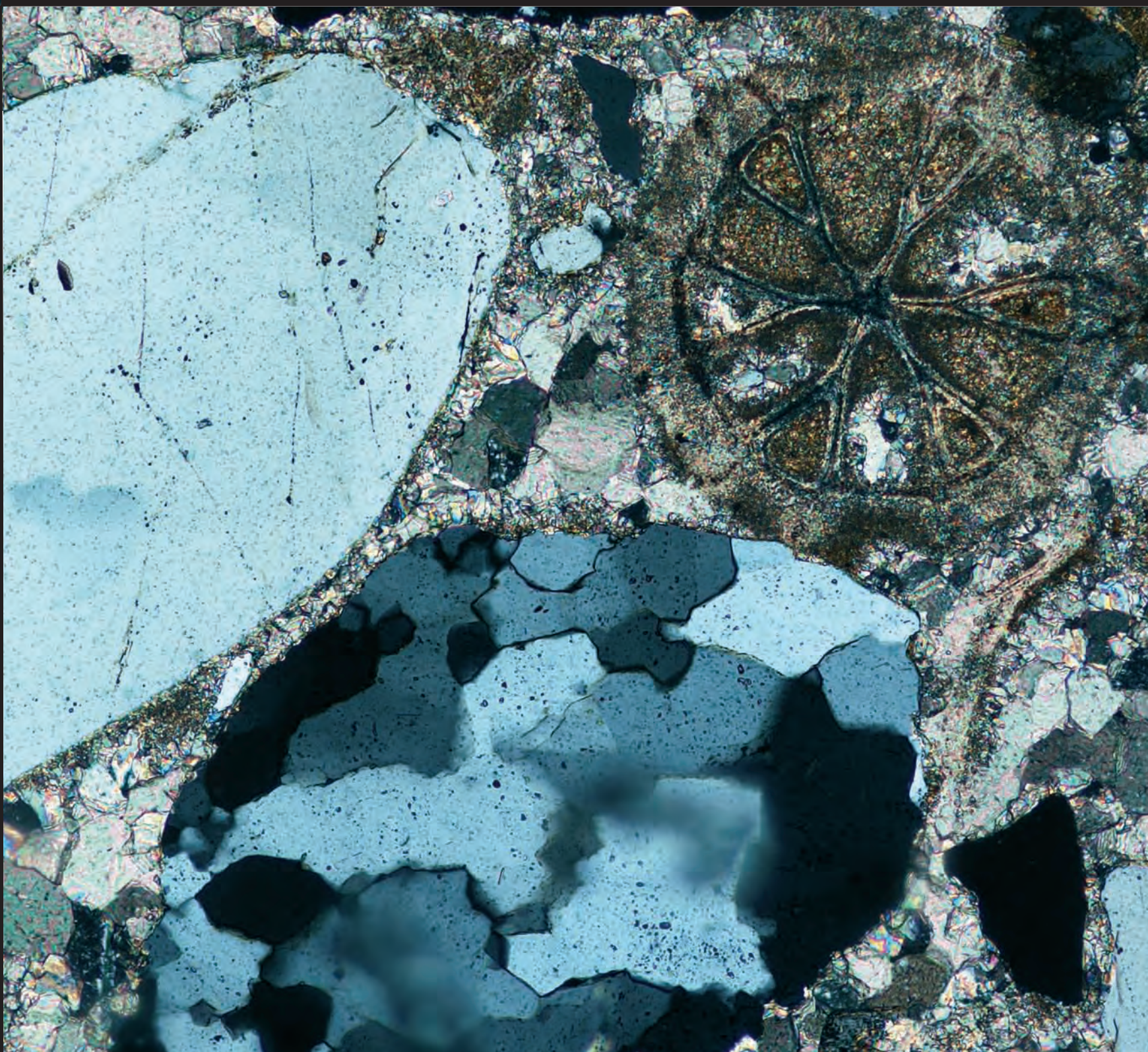


La Ciencia y el Arte

Ciencias experimentales y conservación del Patrimonio Histórico

Instituto
del
Patrimonio
Histórico
Español



La Ciencia y el Arte

Ciencias experimentales y conservación
del Patrimonio Histórico



INSTITUTO DEL PATRIMONIO HISTÓRICO ESPAÑOL

- Coordinación de la Edición: Socorro Prous, Jefe del servicio de Documentación, IPHE
- Coordinación Científica: Marián del Egado, IPHE. Timás Calderón, UAM



MINISTERIO DE CULTURA

Edita:
© SECRETARÍA GENERAL TÉCNICA
Subdirección General
de Publicaciones, Información y Documentación

NIPO: 551-10-094-5



César Antonio Molina
Ministro Cultura

María Dolores Carrión Martín
Secretaria de Cultura

José Jiménez Jiménez
Director General de Bellas Artes y Bienes Culturales

El presente libro es el resultado de la colaboración, existente desde hace años, entre la Universidad Autónoma de Madrid y el Instituto del Patrimonio Histórico Español y su publicación nos parece muy oportuna no sólo desde el punto de vista técnico de cada una de las aportaciones de los especialistas que contiene, sino como una manifestación de nuestro firme convencimiento de que hoy en día sólo es posible afrontar la complejidad de las tareas que comporta la conservación del patrimonio histórico con la colaboración de la Universidad, por ser ella quien prepara a los diversos especialistas requeridos para intentar, en la medida de lo posible, paliar el deterioro que el paso del tiempo y otras incidencias producen en los bienes culturales.

El importante desarrollo tecnológico producido en la segunda mitad del s. XX ha influido también en la conservación del patrimonio al ofrecer a los profesionales de este sector poderosas herramientas para el análisis, diagnóstico y tratamiento de los bienes culturales. Contamos ahora con la experiencia acumulada durante los últimos cincuenta años de aplicaciones de tratamientos protectores, eliminación del uso de productos por su toxicidad o por los malos resultados registrados a medio plazo, introducción de técnicas rediseñadas específicamente para bienes culturales, implantación de diversas posibilidades de estudios in situ, minimización progresiva de la cantidad de muestra necesaria, elaboración de proyectos con instalaciones más racionales y de menor coste de mantenimiento. Parece, desde este punto de vista, el momento idóneo de adentrarse en esta publicación.

Este libro se propone exponer de manera accesible las posibilidades que las ciencias ofrecen en la mejora de la investigación y la conservación de los bienes culturales para todos aquellos profesionales del patrimonio o personas que quiera profundizar en el conocimiento de los bienes culturales. Uno de los principales objetivos es dar a conocer terminología y principios básicos, en los primeros capítulos del libro, para llegar después a casos de aplicación directa. No se ha pretendido elaborar un manual científico que aborde conceptos profundos de las ciencias físicas, químicas, biológicas y geológicas, sino incidir en aquellos aspectos fundamentales que puedan hallar aplicación en la conservación del patrimonio. También se ha pretendido profundizar en el carácter divulgativo de los contenidos de modo que se favorezca alcanzar el deseado acercamiento interdisciplinar.

Este libro se propone exponer de manera accesible las posibilidades que las ciencias ofrecen en la mejora de la investigación y la conservación de los bienes culturales para todos aquellos profesionales del patrimonio o personas que quiera profundizar en el conocimiento de los bienes culturales. Uno de los principales objetivos es dar a conocer terminología y principios básicos, en los primeros capítulos del libro, para llegar después a casos de aplicación directa. No se ha pretendido elaborar un manual científico que aborde conceptos profundos de las ciencias físicas, químicas, biológicas y geológicas, sino incidir en aquellos aspectos fundamentales que puedan hallar aplicación en la conservación del patrimonio. También se ha pretendido profundizar en el carác-

ter divulgativo de los contenidos de modo que se favorezca alcanzar el deseado acercamiento interdisciplinar.

Un segundo objetivo guía este trabajo. No hay muchas publicaciones en castellano que recojan las posibilidades y experiencias de las ciencias experimentales en nuestro patrimonio histórico. Frente a la importante literatura desarrollada en los países de nuestro entorno relacionada con este tema, con revistas monográficas incluidas como la francesa *Techné*, se observa en el nuestro un cierto vacío difícil de asumir en un país con tan rico patrimonio. Como ocurre en otros ámbitos científicos, España no alcanza todavía el nivel de implantación de la tecnología y la investigación que le corresponde. Sucede también que los departamentos científicos dedicados a patrimonio son escasos, y su falta de personal unida a una inquietante falta de decisión política, no sólo en la Administración General del Estado, sino también en las Autonómicas, impide una adecuada implantación y un buen desarrollo de esta profesión. Una de las consecuencias más directas de esto es la falta de formación básica del conservador y del restaurador para enfrentarse a las decisiones del mundo pluridisciplinar en que se ha convertido su competencia profesional.

Álvaro Martínez-Novillo
Subdirector General del IPHE
Ministerio de Cultura

Indice

Puente entre dos culturas	11
Capítulo 1. Reflexiones sobre las ciencias aplicadas y la conservación del Patrimonio	13
<i>Marian del Egado. Departamento Científico IPHE. Madrid</i>	
Capítulo 2. Estudios y análisis por métodos físicos	25
2.1. Un espacio para lo invisible	25
<i>Araceli Gabaldón. Tomas Antelo. Carmen Vega. Miriam Bueso. Departamento científico PHE. Madrid.</i>	
2.2. Datación	38
<i>Tomás Calderón, A. Millán y P. Benítez. Laboratorio de Datación y Radioquímica. UAM. Madrid</i>	
2.3. Ionoluminiscencia: Aplicaciones en bienes culturales (Gemas y minerales)	58
<i>Helena Calvo del Castillo. Departamento Geoquímica. UAM. Madrid</i>	
Capítulo 3. Métodos de caracterización de bienes culturales	68
3.1. Aplicaciones de la Microscopía óptica y electrónica de barrido	68
<i>David Juanes, Carmen Martín de Hijas, Auxiliador Gómez Moran. IAPH</i>	
3.2. La Microscopía Electrónica de Transmisión para el análisis de bienes culturales	81
<i>Margarita San Andrés, Isabel Báez Aglio. Facultad de Bellas Artes, Dpto. de Pintura, Universidad Complutense de Madrid</i>	
<i>Juan Luis Baldonado. Centro de Microscopía Electrónica, Universidad Complutense de Madrid</i>	
3.3. El láser para restauración de obras de arte	96
<i>J. J. Romero y José García Solé. UAM. Madrid</i>	
3.4. Espectroscopia Raman	117
<i>Fernando Agulló Rueda. Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, CSIC</i>	
3.5. Espectroscopia de Resonancia Paramagnética Electrónica	125
<i>Carlos Siéiro. Departamento de Química Física aplicada UAM. Madrid</i>	
3.6. Aplicaciones de la difracción de rayos X al estudio de los Bienes Culturales	134
<i>José V. Navarro Gascón. Laboratorio de análisis de materiales. Instituto del Patrimonio Histórico Español (IPHE)</i>	
3.7. Fluorescencia de Rayos - X mediante equipo portátil aplicada al estudio y conservación del patrimonio cultural	140
<i>Clodoaldo Roldán García. ICMUV.</i>	
<i>David Juanes Barber. IPHE. Madrid.</i>	
3.8. Las Técnicas de Origen Nuclear: PIXE y RBS	151
<i>Jose Luis Ruvalcaba. Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México, México</i>	
3.9. Técnicas cromatográficas aplicadas al estudio de Bienes Muebles	173
<i>Maria Antonia García</i>	

Capítulo 4. Biodeterioro	183
4.1. Diversidad microbiana y biodeterioro en la conservación del Patrimonio	183
<i>Juan M. González y Cesáreo Saiz-Jimenez. Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología. CSIC Sevilla</i>	
4.2. Biodeterioro de los bienes culturales. Materiales orgánicos	190
<i>Nieves Valentín. Departamento Científico IPHE. Madrid</i>	
Capítulo 5. Ejemplos de aplicación. El arte como objeto científico	198
5.1. Tejidos y su caracterización	198
<i>Pilar Borrego, Ángela Arteaga y Carmen Martín Hijas. IPHE. Madrid</i>	
5.2. Identificación de gemas	206
<i>M^a Victoria López-Acevedo Cornejo. Departamento de Cristalografía y Mineralogía. Fa. de CC Geológicas. Universidad Complutense</i>	
5.3. La escritura como elemento artístico de interés científico	212
<i>Tomás Calderón. Universidad Autónoma de Madrid. UNAM (México).</i>	
5.4. Cerámica y su caracterización	223
<i>Raquel Vigil de la Villa Mencía y Rosario García Giménez. Departamento de Geología y Geoquímica. Facultad de Ciencias. UAM.</i>	
5.5. Las vidrieras y su caracterización	234
<i>Fernando Cortes Pizano. CVMA.</i>	
Capítulo 6. Seguimiento científico en la restauración	259
<i>Marisa Gómez, química y restauradora. Departamento Científico IPHE.</i>	

Puente entre las dos culturas: Ciencias experimentales para la conservación del Patrimonio

El importante desarrollo tecnológico producido en la segunda mitad del s. XX ha influido también en la conservación del patrimonio al ofrecer a los profesionales de este sector poderosas herramientas para el análisis, diagnóstico y tratamiento de los bienes culturales. Contamos ahora con la experiencia acumulada durante los últimos cincuenta años de aplicaciones de tratamientos protectores, eliminación del uso de productos por su toxicidad o por los malos resultados registrados a medio plazo, introducción de técnicas rediseñadas específicamente para bienes culturales, implantación de diversas posibilidades de estudios in situ, minimización progresiva de la cantidad de muestra necesaria, elaboración de proyectos con instalaciones más racionales y de menor coste de mantenimiento. Parece, desde este punto de vista, el momento idóneo de adentrarse en esta publicación.

11

Una parte muy importante del libro va dedicado al estudio de los materiales. No se debería esperar un verdadero progreso en la historia sin introducirse en el conocimiento de la materia del bien cultural que es su testimonio directo. Obviamente, el valor de un bien cultural no sólo reside en su materia sino también en su significado y aquello que consigue transmitir. Sin embargo, el arte y la historia se han plasmado en materiales que la humanidad utiliza, transforma y modifica a lo largo de los siglos. La naturaleza material y su transformación son, pues, capítulos extensos y de gran importancia que acercan a la conservación y restauración, así como a una más correcta interpretación y conocimiento de nuestra historia. Los contenidos de la parte analítica del libro versarán sobre el análisis elemental, los métodos estructurales y moleculares y la datación e isótopos.

También las posibilidades de los estudios físicos realizados mediante la incidencia de radiación de diferente longitud de onda sobre los bienes culturales ocupa un destacado lugar. Las posibilidades de estudios estructurales sin toma de muestra y las grandes mejoras introducidas por la tecnología digital de recepción y tratamiento de imagen ofrecen muy buenos resultados para la conservación.

Los estudios del deterioro de origen biológico producido sobre los bienes culturales, no sólo en la identificación y diagnóstico, sino de manera muy relevante en los posibles tratamientos, han evolucionado significativamente en los últimos años. La introducción de la biología molecular así como el diseño específico de tratamientos no dañinos para bienes culturales son algunos de los hitos logrados.

El capítulo dedicado a la conservación preventiva suele ser el más olvidado en la bibliografía dedicada a las aplicaciones tecnológicas al patrimonio. Es este, sin embargo, el aspecto que debe estar siempre en la mente de cualquier profesional de la conservación y que debe aglutinar todas las posibilidades científicas para la conservación

a medio y largo plazo. La aceptación generalizada de unos pocos principios básicos ha convertido esta disciplina en un lugar común de generalidades que poco ayudan a la necesaria especificidad de un buen proyecto de conservación preventiva. Su profesionalización todavía está por implantarse en España.

Los últimos dos capítulos van dedicados a casos concretos en diferentes tipos de bienes culturales bajo un enfoque general de utilización de los métodos antes mencionados, así como a los últimos estudios sobre materiales para la restauración. Este último aspecto también se encuentra con dificultad en la bibliografía científica aplicada a la conservación, que tiende a la descripción de lo existente en detrimento de la comprometida propuesta para el tratamiento.

Por último, queda recordar que este libro parte de la suma de conocimientos y experiencias acumuladas en el desarrollo profesional de sus autores a lo largo de los años. Su disponibilidad a colaborar desinteresadamente en esta publicación es ya signo de su profundo compromiso con la conservación del patrimonio. Por fortuna, hay en España, además de los participantes en esta publicación, otros científicos dedicados total o parcialmente a la conservación del patrimonio, profesionales de enorme prestigio con cuya colaboración esperamos contar en el futuro.

Marián del Egidio y Tomás Calderón
Dirección Científica

Capítulo 1

Reflexiones sobre las Ciencias Aplicadas y la Conservación del Patrimonio

Marián del Egidio
Departamento Científico del IPHE

Prejuicios, presupuestos y pretensiones

La participación de las ciencias naturales en un ámbito tradicionalmente propio de las ciencias humanas, como es el patrimonio histórico, ha sido y sigue siendo, en algunos círculos, motivo de controversia. Desde hace algunos años, los restauradores profesionales se valen de conocimientos científicos y técnicos muy específicos en sus trabajos de conservación y restauración. A pesar de ello, y de que esta tendencia se ha incrementado progresivamente con el tiempo, algunas diferencias y desconfianzas siguen presentes.

Por el título de este libro, parece claro que su contenido apuesta por la conjunción de las ciencias experimentales y el patrimonio histórico. Estos dos campos del saber, a priori, no parecen obligados a caminar de la mano. Más bien al contrario, pertenecen a ámbitos diferentes del conocimiento en cuanto al objetivo que persiguen y a la metodología que les caracteriza. Analicemos el significado de cada uno de ellos.

El DRAE define ciencia como “Conjunto de conocimientos obtenidos mediante la observación y el razonamiento, sistemáticamente estructurados y de los que se deducen principios y leyes generales” como primera acepción. A esta definición podríamos añadir que ese cuerpo intelectual no sólo explica y describe, sino que además predice bajo determinadas circunstancias [López Barajas, 1988]. Hay que señalar que la

evolución que este concepto ha sufrido a lo largo de la historia ha sido grande y también lo han sido las posibles clasificaciones que de las ciencias se pueden hacer. No se pretende aquí un estudio en profundidad del tema, sino simplemente la identificación de los campos del conocimiento a los que nos referiremos en adelante.

Según el filósofo alemán Heinrich Rickert [Rickert, 1922], las ciencias pueden clasificarse según sus métodos en dos grandes grupos: las que aplican el método naturalista, buscando leyes para el conocimiento general, y las que aplican el método histórico para el conocimiento de lo singular, a las que denomina ciencias culturales. A las primeras pertenecen las ciencias exactas, fisicoquímicas y biológicas que se ocupan del universo natural con especial énfasis en el uso del método científico, en su versión más positivista, para descubrir leyes de alcance universal. A éstas se refiere también la cuarta acepción del DRAE para las ciencias “Conjunto de conocimientos relativos a las ciencias exactas, fisicoquímicas y naturales”. Las segundas se ocupan de las manifestaciones materiales e inmateriales de las sociedades, de la interpretación del sentido de la acción humana. Entre ellas se encuentran la historia, la arqueología y la antropología.

Esta clasificación es tan profundamente analizada y criticada por la filosofía de la ciencia y de la cultura como aceptada en nuestra sociedad. Generalmente, al conjunto de los

contenidos de los campos diferentes de las ciencias culturales se denomina “cultura”, a diferencia de las ciencias exactas, físicas y naturales, que también han obtenido el calificativo habitual de “ciencias”. También las propias instituciones y administraciones educativas utilizan esta fórmula. Obligan a los estudiantes a escoger entre ciencias y humanidades dependiendo de a qué rama del saber querrán dirigir sus estudios universitarios. También se estructuran así los centros de investigación científica y se mantiene los objetivos del Ministerio de Cultura en el ámbito de las así denominadas ciencias culturales casi ajenas a las ciencias naturales o físico-químicas.

Además, en nuestro caso, nos referimos al término “ciencias aplicadas”, objeto que nos ocupa en conservación de bienes culturales. Las ciencias aplicadas consideran el conocimiento científico teniendo en cuenta sus aplicaciones a las necesidades humanas, a la solución de problemas prácticos y al desarrollo tecnológico.

En el otro platillo de esta balanza se sitúa el patrimonio histórico, que, en su concepción moderna, ha superado la consideración de lo artístico e histórico para introducir todos aquellos elementos o características tangibles e intangibles producidos a lo largo de la historia por una sociedad para la que es seña de identidad. El patrimonio histórico es considerado, mayoritariamente, según la clasificación antes presentada, una ciencia cultural.

En la interpretación moderna de patrimonio histórico queda recogida, no sólo un conjunto de objetos materiales o inmuebles, como afirma el artículo 1 de la ley 16/1985 de 25 de junio, de Patrimonio Histórico Español, sino también toda actividad intelectual y conjunto de bienes inmateriales, a través de los testigos producidos en esa interacción dinámica y continuada entre las sociedades y su entorno. Además de obras de arte y monumentos, las partituras musicales, las imágenes fotográficas, los paisajes culturales, los ritos y costumbres, merecen también consideración, protección y conservación como elementos integrantes del patrimonio histórico.

Este concepto globalizado ha contribuido a introducir nuevas estrategias, a potenciar los acercamientos interdisciplinarios, a requerir estudios científicos y técnicos con más detalle y a obligar a un uso racional de los recursos para la conservación del patrimonio en todas sus posibilidades y vertientes. Las implicaciones económicas que esto acarrea no son una cuestión fácil, especialmente en países en vías de desarrollo. Al emprender un proyecto de conservación de patrimonio histórico, siempre hay un debate relacionado con hasta dónde hay que llegar en el esfuerzo de recursos humanos destinados e inversión económica, en detrimento de otras inversiones sociales también necesarias y consideradas de manera más sensible por la población, como pueden ser la pobreza o el desempleo. Esta cuestión se suscita habitualmente y ha producido mucha literatura. Unos defienden

la obligación legal de conservar el patrimonio para la posteridad; otros consideran éste un sector económico en alza con el fomento del turismo. Sin embargo, el contexto en el que debe reconocerse la importancia del patrimonio histórico es la necesidad de conocer el pasado para construir un futuro mejor [Oddy, 1998]. La importancia de conservar el patrimonio también ha sido reconocida y promovida por organismos de autoridad internacional como UNESCO, reconociendo en sus trabajos que se trata de un problema que va más allá de una preocupación local.

Nuestra propuesta metodológica plantea la imbricación de las ciencias naturales aplicadas y las ciencias culturales a través de la conservación de su patrimonio. La interdisciplinariedad se convierte, pues, en una característica intrínseca de la conservación imprescindible para su progreso [Torraca, 1996:442]. Aunque son muchas las voces que se han alzado por la consideración global de la ciencia, al margen de las clasificaciones tradicionales y la defensa de la interdisciplinariedad como valor a defender y proteger en la investigación científica, se antoja difícil luchar contra toda una estructura organizativa y administrativa basada en ese otro presupuesto de partida que divide y diferencia los campos del saber y, con ello, contribuye al distanciamiento entre los distintos ámbitos profesionales. Un claro ejemplo de esto es que, en nuestro país, los organismos públicos encargados de la conservación del patrimonio, los museos y el IPHE, no son considerados administrativamente Organismos Públicos de Investigación. Esto conduce al cierre de algunas puertas para la investigación.

Además, las dificultades encontradas en el camino son numerosas. Las metodologías de trabajo en ciencias experimentales no son siempre semejantes a las de las ciencias culturales: el enfoque cognoscitivo de una misma realidad, el bien cultural, puede ser muy diferente en sendos campos del saber. La experimentación y validación de los resultados mediante la repetibilidad de las experiencias siguen siendo importantes características de las ciencias naturales aplicadas a la conservación, propias también del método científico en su interpretación positivista. Estas formas de estudio no son de aplicación en las ciencias culturales.

También se ha de considerar seriamente la barrera quizá más importante: las diferencias en el lenguaje que provocan una falta de entendimiento que puede convertir en inviable el mejor de los proyectos de conservación. En el campo artístico, el mensaje va más allá de cualquier restricción espacio temporal real y entra en los dominios de la intuición y del sentimiento [Ciliberto, 2000:2]. En el ámbito en el que se mueve el lenguaje científico, el empeño se produce en desenmascarar la realidad a través de procedimientos y métodos codificados en un sistema de coordenadas espacio temporales. La diferencia percibida es tan profunda por algunos profesionales, que hay voces de prestigio que plante-

an la necesidad de prescindir del reconocimiento de que las ciencias dedicadas a la conservación sean ciencias realmente [Torraca, 1999:11].

Para superar estos problemas sin necesidad de renunciar a ningún principio básico, el acercamiento terminológico a un lugar común entre los profesionales implicados debe ser objetivo principal de todos. Por ello, las ciencias y técnicas aplicadas a la conservación deben conjugar la necesaria descripción de los procesos con la comunicación en un marco interdisciplinario. Hemos de ser capaces de aceptar este reto aunque esto pueda significar un cierto rechazo en ciertos ámbitos de las ciencias “oficiales” incapaces de asumir un lenguaje exacto aunque formalmente menos riguroso, al mismo tiempo que otros profesionales critican la actitud del científico para la conservación magnificando los errores cometidos y poniendo en burla esa imagen, a veces emitida, de salvador del patrimonio [Torraca, 1996:441]. Si la conservación científica necesita añadir condicionantes metodológicos o lingüísticos al método científico debemos asumirlos en aras de un objetivo final no alcanzable de otro modo: la preservación de nuestra cultura material.

Estas dificultades se intensifican cuando se trata de obras de arte. En este campo todavía se encuentran especialistas cuyo alejamiento de las ciencias aparece justificado por sus potenciales peligros, sus limitaciones, su reduccionismo de lo humano frente a la eternidad y la inefabilidad que el arte comunica al hombre. Desde este punto de vista, las ciencias nada pueden ofrecer al arte en cuanto que no afectan a las emociones que suscita, su creación y su contemplación. Esta valoración proviene, en el mejor de los casos, del desconocimiento de las ciencias naturales y exactas por una parte del que denominamos popularmente “hombre culto”. En el peor, por la falta de atención hacia la más profunda realidad polisémica que es una obra de arte. Su naturaleza físico química es indisoluble de cualquier otra que también se le atribuya, y es la que permite al científico desvelar su estructura constitutiva, intenciones del artista, etapas evolutivas de la obra y del autor con lo que conlleva de identificación de dudas, reflexiones teóricas y decisiones, autorías diversas, reutilizaciones y arrepentimientos, conocimientos técnicos y toda una serie de informaciones que facilita nuestra comprensión y también nuestra delectación presente, además de la propuesta de condiciones que permitan continuar con su disfrute en el futuro. La investigación científica en la obra de arte no sólo contribuye a su conservación y restauración, sino que enriquece su contemplación y contribuye a desvelar la multiplicidad de sus significados [Changeux, 1995:10].

A estas dificultades se une la inherente a la tarea de preservar y proteger nuestro patrimonio histórico en el presente y para el futuro. No obstante, esto se convierte también en acicate para el aumento de un continuo interés por parte de los profesionales de la conservación por mejorar y completar

nuevas tecnologías y metodologías técnicas aplicables a este campo. Existen muchas técnicas ya descubiertas y probadas en diferentes especialidades que, tras la implantación de la adecuada transferencia tecnológica, pueden ser adaptadas específicamente para responder a las necesidades de la conservación. Al mismo tiempo, los especialistas en conservación deben mantener un continuo interés por la puesta al día de posibilidades técnicas y hallazgos en otros campos que puedan ser susceptibles de ser aplicados al patrimonio.

Por todo ello, la integración de vertientes diversas del conocimiento y de prácticas y competencias profesionales heterogéneas convierte a la conservación de bienes culturales en una singular conquista cultural. Es un ámbito enormemente rico en posibilidades de reunir, integrar y mezclar conocimientos en ocasiones muy distantes para regenerar la práctica profesional. Por ello, se trata de defender la construcción de un sólido puente que establezca los lazos necesarios entre las ciencias naturales y exactas y el patrimonio histórico a favor de una magnífica causa: su conservación.

Criterios y ámbitos de actuación

Profundicemos algo en lo que podemos considerar nuestro ámbito de trabajo que denominamos “ciencias aplicadas para la conservación”. En principio, es fácil asumir que se pueden denominar técnicas de conservación a aquellas específicamente diseñadas, ya sea por su configuración experimental o por la metodología de aplicación, para el apoyo y el desarrollo de los recursos para la conservación del patrimonio. El sustento y el uso de tecnologías para la conservación pueden extender el campo de nuestros conocimientos y el cuidado del patrimonio histórico mejorando en cantidad, calidad, efectividad, tipo y utilidad de la información recogida.

La introducción de las ciencias experimentales para la conservación de bienes culturales ha modificado notablemente la forma de trabajar de los profesionales más directamente implicados en ella. Los proyectos museográficos, las condiciones de almacenamiento, los requerimientos técnicos para la cesión, transporte y embalaje, la investigación y la documentación históricas, las exigencias para la visita pública y una adecuada difusión, la protección frente a catástrofes, la gestión y la programación de exposiciones, los proyectos preventivos, todas estas facetas del quehacer profesional habitual de conservadores y restauradores, se han enriquecido al introducirse, paulatinamente pero con firmeza, los estudios científicos y técnicos como herramientas de análisis, diagnóstico y prescripción. Este proceso de renovación va adquiriendo cada vez mayor relieve, tanto en España, como en los países de nuestro entorno responsables de un rico patrimonio que conservar.

No obstante, a esto hay que añadir un matiz decisivo para alcanzar un buen enfoque del problema. Partir del conocimiento de una técnica, una práctica o una sustancia derivadas de alguna ciencia experimental, y adjudicarle posibilidades en el ámbito del patrimonio histórico, es un error de planteamiento que puede conducir a la realización de un esfuerzo humano y económico inútil para nuestro problema, cuando no a la creación de un problema de conservación mayor. Las consecuencias de este enfoque erróneo han dado lugar a ejemplos perversos que han utilizado los detractores de las ciencias experimentales en el patrimonio para generalizar el rechazo y la desconfianza [Melucco, 1996:426]. La utilización de fórmulas secretas y magistrales como recubrimiento, capa de protección y barniz, por ejemplo, vienen provocando desde hace años deterioros y daños irreversibles en pinturas, monumentos de piedra y objetos de metal. Su aplicación se basa exclusivamente en experiencias de laboratorio o en el comportamiento de materiales industriales, campo ajeno en el que nada significan los principios básicos de la conservación, como mínima intervención, aspiración a la reversibilidad, documentación del proceso. Todos estos tratamientos llenos de “buenas intenciones” y de un injustificado sentimiento de superioridad conducen a resultados que han provocado o acelerado los procesos de deterioro. También han contribuido al rechazo a la integración real de los científicos en los proyectos de conservación por parte de algunos responsables de patrimonio que han interpretado esto como una inexcusable falta de compromiso real [Urbani, 1982:7-10].

Para evitar daños irreparables, hay que tener siempre presente que el objetivo es la conservación del patrimonio. Por tanto, sus requerimientos deben ser el punto de partida de la investigación, contando con tres aspectos importantes.

En primer lugar, la utilización de tecnologías científicas en el ámbito de los bienes culturales debe basarse en preguntas cuya respuesta fuera interesante para los conservadores y restauradores de ese bien, de modo que se constituya en una herramienta útil para su trabajo [Barrera, 1998:374]. Las respuestas buscadas deben contribuir a [Tapol, 2005:469]:

- El aumento del conocimiento histórico, arqueológico, artístico o antropológico, es decir, aspectos relativos al pasado de ese bien cultural
- La mejora de sus condiciones de conservación mediante la identificación de los materiales de alteración y la diagnosis sobre el estado de conservación, la propuesta de nuevos materiales y técnicas para su restauración, y también mediante el diseño de sistemas adecuados relacionados con su difusión - transporte, embalajes, exposición-. Todo ello vinculado con el presente del bien cultural
- La identificación e implantación del sistema que ofrezca los parámetros más adecuados en función del ecosistema en que se encuentre el bien y que permitan su conservación futura.

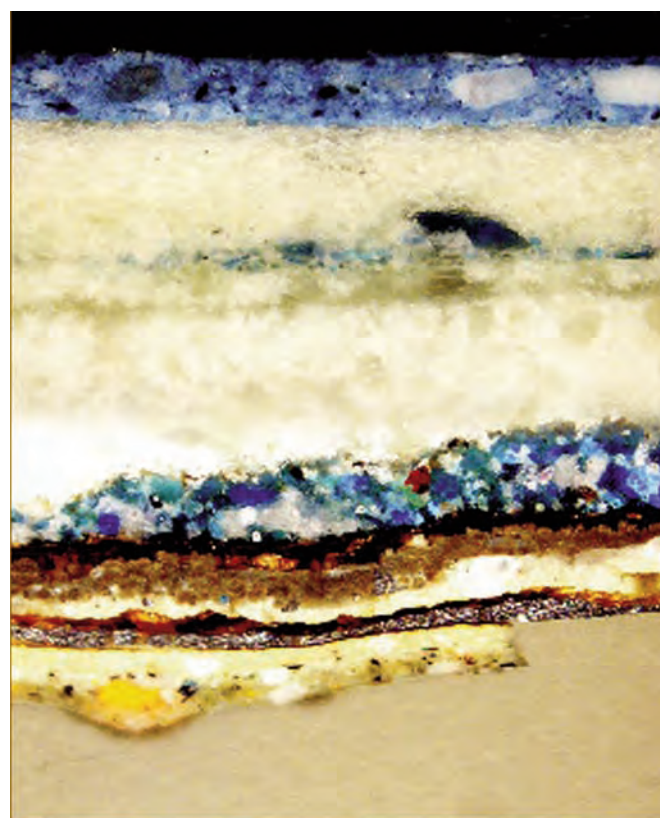


Fig. 1. Estratigrafía que muestra la superposición de policromías de épocas diferentes. Policromía del hábito de la Virgen de la Asunción. Retablo de la catedral de Toledo. Estudio realizado por M. Gómez (IPHE).

En segundo lugar, cualquiera que sea la tecnología utilizada, no debe modificar los valores históricos y artísticos del bien cultural estudiado. Este aspecto supone, en muchas ocasiones, diferencias importantes en los puntos de vista entre los que proponen una técnica y los responsables de la conservación y restauración. Los límites para los estudios científicos deben ser identificados, reconocidos y asumidos, aunque esto suponga aceptar que no todo tiene una solución abordable en la actualidad y que, seguramente en un corto espacio de tiem-

po, alguna técnica podrá adaptarse mejor a los requisitos específicos de ese bien cultural. Unos y otros debemos esforzarnos en llegar a puntos de encuentro que permitan la realización de las investigaciones científicas o las aplicaciones de tratamiento oportunas, al mismo tiempo que se procure la mínima intervención posible, y que favorezcan climas de confianza en las posibilidades de las tecnologías. La prudencia y la honestidad de dejar para el futuro lo que no tiene una solución aceptable en la actualidad dan buenos resultados en el estudio de bienes culturales.

En tercer lugar, hay que valorar seriamente la utilización proporcionada de los medios tecnológicos, dependiendo del bien y de su estado de conservación. Las numerosas innovaciones tecnológicas de las últimas décadas y las evidentes mejoras y utilidades introducidas en nuestra vida cotidiana, han impregnado también los métodos y técnicas de conservación, produciendo en algunos casos el abandono de prácticas, que tradicionalmente han sido eficaces, por otras innovadoras, que se presuponen beneficiosas y que proceden habitualmente de sectores industriales. La falta de una investigación y una validación adecuadas para su aplicación en materiales históricos ha producido muy malos resultados, constatados con el paso del tiempo, que han motivado un escepticismo generalizado igualmente injustificado. Ocurre, en ocasiones, que se realizan grandes inversiones en equipamiento para obtener información relativa a determinadas condiciones del entorno de un bien. Pero carecen de la planificación previa que asegure que esos datos tienen como objetivo la implantación de alguna medida correctora que mejore la conservación. La recopilación de datos microclimáticos, mediante un complejo sistema de sensores controlados electrónicamente en un museo, debe ir acompañada del trabajo de un especialista que valore los resultados e implante el plan de conservación necesario para modificar los parámetros que supongan un riesgo para las colecciones. El sistema, por sí mismo, no resuelve nada. Igualmente, la instalación de sistemas de filtrado de radiación ultravioleta o automatismos de ventilación deben ir acompañados de un compromiso de mantenimiento por parte del propietario del bien cultural en el que se plantea el proyecto. Este aspecto queda en el olvido en demasiadas ocasiones, con la consiguiente pérdida económica y frustración profesional que supone toda una planificación y proyecto que sólo funcionará adecuadamente, a lo sumo, durante el primer año de instalación.

En este sentido, es aconsejable la prudencia a la hora de introducción de nuevas tecnologías que puedan ser desconocidas o complejas para su mantenimiento posterior, resultando de gran utilidad combinar nuevas técnicas y aquellas otras tradicionales que han venido funcionando desde hace tiempo. Un magnífico ejemplo es la introducción sistemática de instalaciones de aire acondicionado, que deben cumplir con unos determinados requerimientos fijos de humedad y tem-

peratura, dejando de lado el uso y mejora de sistemas tradicionales de ventilación, menos rigurosos en sus valores de parámetros microclimáticos, pero más en equilibrio con su ecosistema. La generalización de estos sistemas ha provocado resultados negativos, pero no porque el sistema no sea adecuado, sino porque no ha habido un necesario enfoque individualizado.

Otro aspecto que hay que resaltar es que las ciencias experimentales para la conservación quedan integradas en el contexto cultural del patrimonio histórico. El acceso a la cultura y al patrimonio común es un derecho público, reconocido por las leyes fundamentales de la mayoría de los países. La conservación del patrimonio y la ciencia y la tecnología utilizadas en esta preservación se realizan, por tanto, en el contexto de lo público [Knudson, 1999], por lo que los poderes públicos están obligados a prestar apoyo a los proyectos científicos para la conservación, como depositarios de los recursos, de la gestión de su uso y de los criterios que rigen la conservación [Messenger, 1999]. Las ciencias experimentales aplicadas a la conservación tienen, por ello, un importante compromiso que atender derivado del derecho de los ciudadanos a conocer y disfrutar de su memoria colectiva. Esta mayor exigencia actual, debe verse correspondida con una mayor cantidad y calidad de tecnologías disponibles y posibilidades científicas al servicio del patrimonio, así como de un mayor reconocimiento y apoyo, por parte de las administraciones, del que actualmente goza.

17

Posibles enfoques

Las ciencias aplicadas para la conservación tratan de la conservación de la materia, lo que pasa por el conocimiento de su estructura y composición, la comprensión de sus mecanismos de degradación, en función de sus características específicas y de las condiciones a las que el objeto ha sido sometido. Conocidos todos estos datos, se elabora un diagnóstico y se propone el tratamiento, que incluirá medidas correctivas y también preventivas.

Las técnicas científicas permiten realizar:

- Exámenes y análisis de obras para caracterización.
- Diagnóstico del estado de conservación, de productos de alteración y de presencia de microorganismos.
- Propuestas acerca de métodos de limpieza y productos para la restauración.
- Estudios de envejecimiento de materiales.
- Proyectos de conservación preventiva.

Hay que señalar que ninguna de estas técnicas tendrá resultados provechosos si no partimos de un conocimiento previo de lo que tenemos y aquello que queremos contestar. Para identificar el tipo de información relevante, se ha de partir del conocimiento de ese tipo de información en el contexto his-

tórico del bien cultural y de si la técnica analítica es la adecuada para dar respuesta a esa necesidad, todo ello para asegurar una buena interpretación de los datos. Las técnicas científicas dependerán de la metodología utilizada, y esto requiere de muchos aspectos a tener en cuenta.

Para alcanzar estos objetivos, el estudio científico experimental puede realizarse desde diversas vertientes. Desde luego, el más desarrollado históricamente y también en la actualidad en el ámbito de las ciencias experimentales, es el referido al análisis de materiales. Obviamente, el valor de un bien cultural no sólo reside en su materia, sino también en su significado y aquello que consigue transmitir. Sin embargo, el arte y la historia se han plasmado en materiales que la humanidad utiliza, transforma y modifica a lo largo de los siglos. El conocimiento en profundidad de la naturaleza material de los bienes culturales es fundamental para su conservación, además de proveer de valiosos datos para una acertada reconstrucción de la historia, sus usos y culturas.

Los métodos analíticos tienen como objetivos la datación de los materiales, el estudio de su procedencia, el conocimiento de su técnica de fabricación y uso, y la identificación de los mecanismos de transformación que provocan su degradación. Todos estos aspectos dan lugar a capítulos extensos, profundos y de gran importancia para la conservación y restauración de los bienes culturales.

Las técnicas analíticas son los primeros métodos científicos experimentales en introducirse aplicados a bienes culturales. Su trayectoria es más larga y, por ello, la investigación se encuentra en estado de mayor desarrollo. La interacción entre métodos analíticos, historia y cultura material ha dado lugar al nacimiento de disciplinas como la arqueometría, término acuñado en la década de 1950 por Hawkes, profesor del Laboratorio de Arqueología e Historia del Arte de Oxford, disciplina que goza de gran reconocimiento y cuenta con mayor número de publicaciones científicas dedicadas a patrimonio.

Las inmensas posibilidades que actualmente ofrece la ciencia en lo que se refiere a técnicas analíticas deben, sin embargo, valorarse adecuadamente en cada caso y no solamente por la identificación material buscada, sino también dependiendo del tipo de materiales, tamaño, estado de conservación, posibilidades reales, y siempre bajo los preceptos de mínima intervención en la obra y nula modificación de su valor histórico, artístico y cultural. Ocurre con frecuencia que muchas técnicas analíticas pueden ofrecer la información buscada, cada una con una metodología propia de la tecnología en que se basa. Las ventajas y los inconvenientes deben ser valorados en cada caso. Algo es seguro en la experiencia de trabajo con bienes culturales: no hay recetas que permitan generalizar las decisiones. Es recomendable estudiar todas las posibilidades, teniendo siempre en cuenta que la dirección adecuada es partir de la conservación de un bien cultural con características específicas

para llegar a un método analítico que se adapte a sus particularidades, como pueden ser la necesidad de análisis *in situ*, con o sin toma de muestra, la cantidad de muestra posible, la destructividad de la prueba analítica, etc.

Los estudios analíticos son de gran valor desde diversos puntos de vista. Aportan un importante conocimiento acerca de materiales y tecnologías conocidas en un horizonte cultural concreto, que permiten concluir al historiador acerca del nivel de desarrollo de esa sociedad. Así, la identificación de cochinilla (*porphyrophora hameli*) y madera de Brasil (*Caesalpinia sappan*) en los colorantes de tejidos hispanomusulmanes almorávides, confirma su utilización en épocas anteriores al descubrimiento de América, fecha a partir de la que se solía vincular su uso, y con ello, una mayor influencia de colorantes orientales en la tecnología textil islámica medieval [Gayo, 2005:134]. La compilación de resultados analíticos realizados sobre obras de arte a lo largo de la historia nos permite también establecer criterios que permiten identificar falsificaciones, reproducciones o intervenciones de otra época sobre una obra [Ciliberto, 2000:2]. Por ejemplo, la identificación de dos tipos de blanco, uno de sulfato de bario y otro de albayalde en una tabla del s. XVI, permite diferenciar claramente las zonas de pigmento original de aquellas otras añadidas a partir del s. XIX.

Otro aspecto importante en el estudio analítico es el estado de degradación de los materiales. De acuerdo con el Segundo Principio de la Termodinámica la entropía aumenta en toda transformación espontánea, siendo la entropía la magnitud que mide el grado de desorden de un sistema aislado. La Naturaleza evoluciona en la dirección de mayor probabilidad que es la de mayor entropía, y por tanto, mayor desorden. Los materiales constituyentes de un bien cultural tienden a degradarse, y no es físicamente posible devolver al bien cultural al estado original. Parecería pues que mientras nuestro patrimonio histórico representa valores artísticos y culturales atemporales, su naturaleza material actúa en sentido inverso [Egido, 2005:34]. Sin embargo, la velocidad de la degradación es susceptible de ser controlada en función del material y las características del entorno en que se halla inmerso. Un diagnóstico eficaz de la causa de la degradación, así como la identificación de sus indicadores, nos permiten elaborar el tratamiento que ralentice el deterioro para alcanzar la mayor conservación posible a largo plazo del bien cultural [Ciliberto, 2000:3].

Las técnicas analíticas también proveen de valiosa información sobre los materiales de restauración, su naturaleza y compatibilidad con los materiales originales del bien cultural, su comportamiento frente a alteraciones y su posible toxicidad.

El problema de la toma de muestras es algo intrínseco al uso de técnicas analíticas. Antes de decidirse por una técnica, hay que valorar cuánta muestra es requerida para obtener un resultado con un grado de precisión adecuado, valorar si la



Fig. 2. Estudio mediante fluorescencia de rayos X sin toma de muestra. *Fernando VII*, Francisco de Goya, Real Academia de Bellas Artes de San Fernando. Estudio realizado por D. Juanes C. Martín, M del Egido (IPHE).

cantidad de muestra es representativa del objeto de modo que pueda interpolarse el resultado, si las zonas de toma de muestra pueden verse alteradas por ello, y cuál es el límite permitido en la toma de muestra para no dañar el objeto. Hay una clasificación general que diferencia las técnicas denominadas no destructivas de las denominadas destructivas, que si bien es perfectamente aplicable en el ámbito industrial, no está tan clara su interpretación en bienes culturales. En general, parece destructiva una técnica que necesita de toma de muestra por el hecho de producir una separación irreversible de material en el bien cultural. Sin embargo, técnicas consideradas no destructivas pueden producir modificaciones de las propiedades físicas, químicas o biológicas del material sobre el que inciden sin que esto sea aparentemente perceptible. La mayor dificultad de estas consideraciones en bienes culturales se debe a que, a las ya existentes en el mundo de los materiales industriales o tecnológicos, se une la obligación de proceder de modo que el bien cultural se vea afectado lo mínimo posible por la realización del análisis. Las piezas con las que tra-

bajamos son únicas y su destrucción no es sólo una cuestión económica. Por ello, en el ámbito de los bienes culturales, es mejor referirse a técnicas con o sin toma de muestra, y evaluar la no destructividad, destructividad o microdestructividad de la técnica utilizada en cada caso.

Otro aspecto muy importante en lo que se refiere a la toma de muestras es la decisión de cuántas, de dónde y cómo se manipulan. La manipulación de muestras de micras de longitud requiere de gran experiencia para su preparación para las posteriores técnicas analíticas que permitan optimizar los resultados con la mínima materia posible. Algo tan elemental como el pulido de las muestras es fundamental para que la estructura física y naturaleza química de los materiales presentes sean descubiertos sin error.

En todos los casos, tanto con toma como sin toma de muestras, para minimizar los riesgos es muy recomendable un estudio superficial preliminar lo más exhaustivo posible, de modo que queden identificados exactamente los puntos de interés para el estudio.

Es imprescindible la conservación de los archivos de muestras y de los análisis realizados. En ocasiones, la técnica es necesariamente destructiva para alcanzar la información deseada y la muestra se pierde. Estas consecuencias deben ser medidas y sopesadas previamente frente a las ventajas obtenidas. Esto ha permitido el desarrollo, para bienes culturales, de una gran cantidad de técnicas microdestructivas o no destructivas. Además, un gran número de técnicas con toma de muestra necesitan de muestras de microgramos y algunas miligramos. No obstante, hay que contar con que la preparación de muestras previa al análisis y su tratamiento físico y químico requieren, en ocasiones, de una mayor cantidad que la técnica en sí misma.

Otro enfoque muy utilizado es el de los estudios físicos relacionados con la estructura y morfología de los bienes culturales. Estos estudios proveen de información cualitativa, ma-

yoritariamente mediante imágenes, de la respuesta del material ante el impacto de alguna forma de energía. Los estudios físicos basados en el sonido y la radiación de cualquier frecuencia, desde los rayos gamma hasta el ultravioleta, son tradicionalmente considerados métodos no destructivos en los estudios y proyectos de conservación del patrimonio [Livingston, 1999].

Tan sólo tres meses después del descubrimiento de los rayos X en 1895 por el alemán Wilhelm Conrad Roetgen, Toepler realizó un estudio comparando el grado de transparencia a esta radiación de distintos pigmentos metálicos y orgánicos. La primera radiografía de una tabla fue realizada en 1896 por W. König y en 1897 se realizó un estudio radiográfico de la obra de Durero en Londres. Actualmente, casi todas las instituciones dedicadas a la conservación del patrimonio cuentan con esta técnica. Es sabido que la radiografía aporta valiosa información sobre la estructura y el soporte de un cuadro o una escultura en madera, posibles modificaciones y reconstrucciones que haya sufrido el bien cultural, técnica y decoraciones, y todo ello en prácticamente todos los materiales habituales. También es una herramienta de gran interés para especialistas capaces de detectar e identificar semejanzas y diferencias técnicas representativas, entre obras de un mismo autor o de autoría no reconocida [Gabaldón, 2003].

Los estudios reflectográficos son también una técnica básica en el estudio de imágenes subyacentes, firmas y textos perdidos u ocultos, técnicas preparatorias y pictóricas características de cada autor, entre otras aplicaciones. La reflectografía infrarroja, de uso generalizado para el estudio de los bienes culturales tras los numerosos estudios realizados por Van Asperen en la década de 1970, se encuentra actualmente en una fase crítica de revisión y mejora de la tecnología que permita la obtención de imágenes reflectográficas de mayor calidad y de adquisición mecanizada. También las características técnicas de aquellas cámaras CCD que trabajaban en torno a 1.1 micras, longitud de onda en la que algunos pigmentos permanecían opacos, han sido sustituidas por otras de características técnicas más adecuadas a su uso en bienes culturales. Las imágenes mediante luz ultravioleta reflejada son consideradas de gran utilidad en el estudio y restauración de una obra porque revelan la naturaleza heterogénea de los materiales presentes, su ubicación y las zonas adecuadas para la toma de muestras, el estudio analítico y su adecuada interpretación.

Otra vertiente de la aplicación de la física a la investigación del patrimonio histórico es la relacionada con las técnicas de datación. Tras la Segunda Guerra Mundial se produce el descubrimiento por parte de Libby de la datación radiocarbónica. Este método suscitó un gran interés en el mundo de la arqueología y contribuyó notablemente a la datación de restos arqueológicos, hasta el momento enclavados en épocas

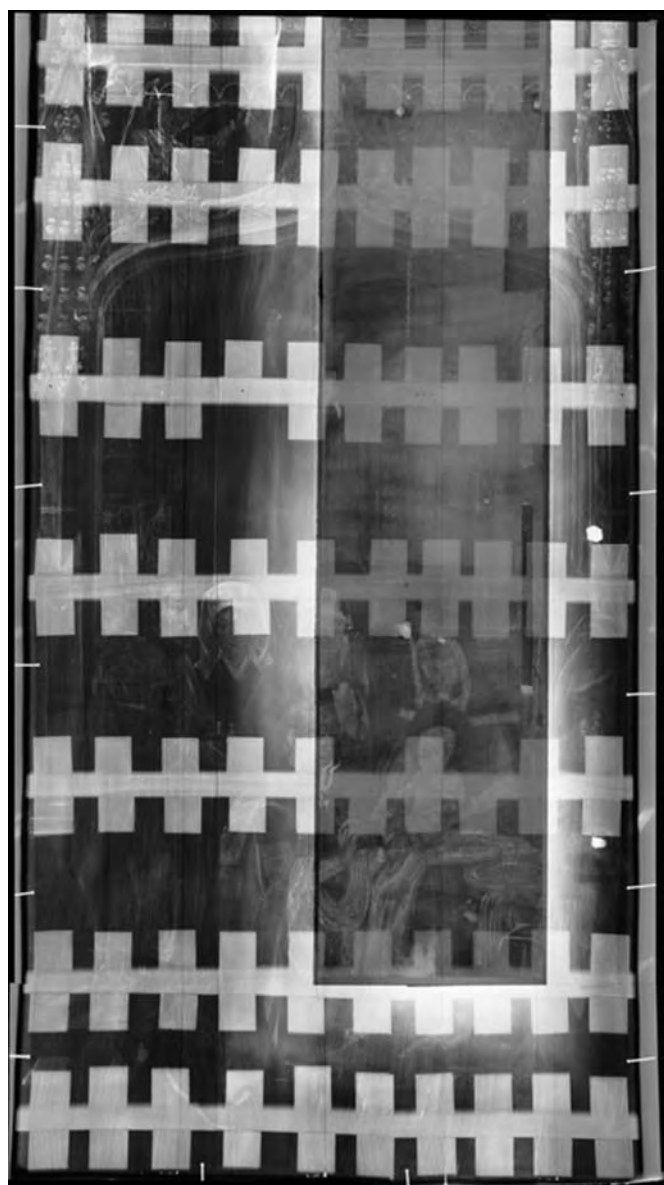


Fig. 3. Adición de diferente época realizada en una pintura sobre tabla. Observada mediante radiografía 160 kV. Estudio realizado por A. Gabaldón y T. Antelo (IPHE).

incorrectas [Taylor, 2000]. El trabajo de Libby fue reconocido con la concesión del Premio Nobel en 1960 y los laboratorios de datación radiocarbónica empezaron a proliferar en todo el mundo. A finales de la década de 1960 otra técnica de datación se unió a la anterior. La termoluminiscencia, desarrollada en la Universidad de Oxford, permitió la datación de otro tipo de materiales, en su mayoría complementarios a aquellos a los que se había podido aplicar el método del Carbono 14. Durante estas décadas se produjo una notable efervescencia en torno a los análisis y los sorprendentes resultados obtenidos. Restos arqueológicos cuya datación, establecida hasta ese momento, debía ser sometida a revisión, así como todo lo que de ello se deducía en cuanto a evolución de las culturas. En la actualidad, estas técnicas de datación todavía tienen retos en su camino, como es la disminución de la cantidad de muestra necesaria para el análisis.

El deterioro causado por organismos vivos es otro importante punto de vista que sumar a la investigación y conservación del patrimonio mediante ciencias experimentales. El biodeterioro es la modificación de las propiedades físicas y químicas de la materia producidas por el metabolismo de organismos y microorganismos. El resultado suele ser un aumento del estado de degradación de los soportes y una importante modificación estética del bien cultural. Ejemplos de todos conocidos son la aparición de manchas provocadas por hongos en la superficie de una pintura sobre lienzo, la decoloración producida por bacterias reductoras que producen la precipitación del sulfuro férrico, el debilitamiento producido en estructuras y soportes por la pérdida del material que ingieren o metabolizan, todos ellos daños muy importantes y difíciles de contrarrestar.

La identificación de los organismos y microorganismos implicados y los efectos producidos, deben conducir al diseño de un tratamiento adecuado, tanto por la utilización de biocidas como por la modificación de las condiciones ambientales y el entorno, de modo que su desarrollo no se vea favorecido. En este sentido, se han producido novedosas aportaciones en las últimas décadas en lo que se refiere a tratamientos. La introducción de métodos no tóxicos de desinsectación mediante atmósferas controladas [Valentín, 1993] se ha consolidado como una muy buena alternativa a la utilización de sistemas de fumigación con gases, generalmente tóxicos y con efectos secundarios sobre algunos materiales, como son la modificación del color en pergamino tratado con bromuro de metilo, las pérdidas de tintas de impresión antiguas por la utilización de timol o la degradación que produce en pieles y cueros la utilización del formaldehído [Vaillant, 1996:109-111].

A los conocimientos y técnicas especializadas en biodeterioro, hay que sumar una actitud ética cada vez más defendida en lo que se refiere a la lucha contra el biodeterioro de bienes culturales. La experiencia ha demostrado que los tra-

tamientos curativos son complicados y los daños producidos por los organismos atacantes son mayoritariamente irreversibles. En el diagnóstico, son precisas, no sólo la identificación del organismo vivo, sino las causas que han provocado su aparición, datos de los que se derivarán las decisiones técnicas que inhiban su desarrollo, y también la selección del tratamiento más adecuado a cada caso de entre todos los posibles. En suma, la aceptación de que no existe un tratamiento generalizable para un mismo agente de biodeterioro. Las contaminaciones de origen orgánico requieren de una interpretación global del entorno y el ecosistema en que se encuentran, para la comprensión del fenómeno biológico producido como método adecuado para elaborar una propuesta de erradicación y prevención. Ejemplos claros de estos enfoques están presentes en los numerosos trabajos realizados sobre contaminación microbiológica en cuevas con mayor y menor número de visitantes, resultando determinante que una visita controlada contribuye notablemente a la disminución de la contaminación microbiológica [Arroyo, 1997].

Otro enfoque posible de ciencias experimentales aplicadas a bienes culturales es la conservación preventiva, concepto muy generalizado que, en ocasiones, ha derivado hacia estudios difusos. Es cierto que la conservación preventiva es un método de trabajo incluido en el esquema general de la conservación de los bienes culturales, más que una disciplina de contenidos específicos [Herráez, 1999:144]. Sin embargo, el control del deterioro en el patrimonio antes de que se produzca requiere de la identificación de los materiales del soporte mediante estudios geofísicos y químicos, de la posibilidad de desarrollo biológico, así como de estudios microclimáticos que identifiquen y evalúen las incidencias del entorno sobre esos materiales, y conduzcan a la elaboración de propuestas que inhiban o retarden el deterioro. Hay casos en los que un adecuado estudio científico para la conservación preventiva mediante dinámica de fluidos permite proponer sistemas de ventilación natural en las cimentaciones de los edificios, de modo que desaparezcan las humedades. Este problema tradicional, que siempre se subsanó con la experiencia, hoy día puede proyectarse y calcularse de modo que el método se hace generalizado y fiable allí donde se tenga en cuenta.

La conservación preventiva es una estrategia de trabajo sistemático, con metodología científica, para prevenir el deterioro. La interdisciplinariedad es una de sus señas de identidad dado que restauradores, conservadores, arquitectos, físicos, químicos, biólogos, responsables de almacén, manipulación y transporte, diseñadores, ingenieros, gestores de patrimonio, es decir, todos los profesionales susceptibles de trabajar en algún momento con un bien cultural, deben colaborar en la medida de sus competencias en la conservación preventiva.

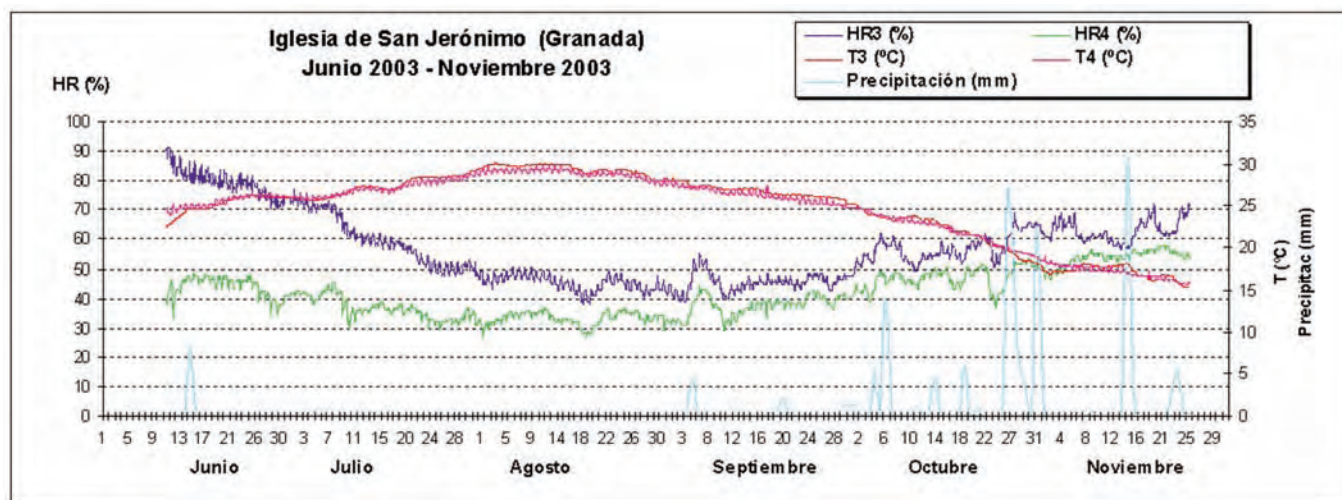


Fig. 4. Resultado de los datos de control microclimático en dos puntos de la Iglesia de San Jerónimo de Granada, dentro de un proyecto de restauración. Estudio realizado por J.A. Herráez (IPHE).

La conservación preventiva es una de las disciplinas que más literatura ha producido en el ámbito de los bienes culturales y sin embargo, desde un punto de vista aplicado, su sistematización todavía hoy no es satisfactoria. Esto se debe, probablemente, a que, si bien desde un punto de vista económico la rentabilidad de esta estrategia es grande, la inmediatez de sus resultados no lo es. En un contexto cultural que otorga fuerza a lo inmediato y minusvalora la memoria, es difícil defender políticamente inversiones económicas medias, cuyos resultados no serán visibles hasta varios años después. Muchos proyectos de conservación preventiva bien diseñados, equilibrados y prácticos acaban reduciéndose a la utilización de medidores de humedad y temperatura o a la instalación de sistemas de control de iluminación cuyas características técnicas no se respetarán en su reposición. La falta de mantenimiento en los monumentos es una de las causas más habituales que malogran muchos planes de prevención. Esta situación merece una mayor dedicación e investigación crítica respecto al modo de abordar esta disciplina.

Otros muchos enfoques pueden sumarse a los mencionados, como son por ejemplo, los estudios paleobotánicos y geológicos, capaces de reconstruir los entornos habitados en épocas pasadas por las culturas que los moraban. Todos estos métodos y técnicas de las ciencias experimentales, consolidados, en proceso de implantación o todavía por desarrollar, son oportunidades para la investigación y la conservación del patrimonio histórico.

Conclusión

El incremento de la actividad científica y tecnológica de las últimas décadas ha afectado también a la conservación, produciendo nuevos materiales y adaptando tecnologías que

dibujan un estimulante panorama de novedades. Hemos pasado de experiencias numerosas, aisladas, deshilvanadas, tímidamente iniciadas en el s. XVIII y XIX a una disciplina que se perfila progresivamente como una magnífica posibilidad para la conservación [Nieto, 1970:26] desde los inicios del s. XX, aunque conviviendo con serias reticencias [Torraca, 1996:439-444]. En la actualidad, es una disciplina consolidada con conocimientos y métodos reconocidos que van integrándose de manera habitual en los proyectos de conservación [V.V.A.A., 2000]. El grado de desarrollo de las ciencias aplicadas a la conservación del patrimonio, ha dado lugar al avance en calidad metodológica, y a que no sólo se apliquen tecnologías conocidas e investigadas en otros campos al patrimonio, sino que ya existan instalaciones e investigaciones específicas de ciencias experimentales para bienes culturales.

Por otra parte, en la actualidad, los bienes culturales se ven sometidos a distintos procesos que dificultan enormemente su conservación. Se producen graves deterioros en su manipulación, su transporte y su exposición, actividades éstas habituales e incluso, en ocasiones, demasiado frecuentes desde el punto de vista de la conservación, guiadas por intenciones políticas o económicas ajenas. Las modificaciones en nuestro medio ambiente provocadas por la emisión de gases contaminantes es un factor más que colabora en el proceso de degradación. También hay que reconocer que intervenciones de restauración realizadas con criterios y métodos ya obsoletos han producido importantes deterioros y pérdidas irreversibles. Los seres vivos, agentes de biodeterioro, con su capacidad de adaptación, continúan siendo un factor importante en la degradación de los bienes culturales.

Por todo ello, la conservación de los bienes culturales entraña una inmensa contradicción al pretender ligar los valores artísticos, históricos y culturales atemporales que repre-

senta, con una naturaleza material cuya tendencia natural es el aumento de entropía, es decir, su deterioro. En esta dificultad intrínseca, las ciencias experimentales ofrecen la posibilidad de ralentizar el deterioro mediante una adecuada selección de parámetros y materiales en el entorno, así como técnicas de restauración y tratamiento que propicien en el subsistema procesos cuasiestáticos reversibles y, con ello, una conservación a más largo plazo.

Las dificultades de esta empresa son numerosas debido, también, a algunas actitudes de excesivo cientifismo, la falta de comunicación entre conservadores, científicos y res-

tauradores, la ausencia de estudios científicos en la restauración basada únicamente en una percepción subjetiva como si de un acto taumatúrgico se tratara, actitudes todas ellas que han contribuido a frenar las aportaciones de las ciencias experimentales para la conservación.

El inmenso reto intelectual de la conservación del patrimonio requiere de la superación de conflictos y de una complementariedad fructífera que, unido al apoyo y a la inversión de las administraciones públicas implicadas, contribuya a ofrecer a la sociedad lo que ésta ha construido y producido a lo largo de su historia.

Bibliografía

Arroyo G.; Arroyo I.; Arroyo E. (1997) "Microbiological Analysis of Maltravieso Cave (Cáceres), Spain", *International Biodeterioration and Biodegradation*, 40 (2), pp. 131-139.

Barrera, M. (1998) "El papel de la ciencia en el conocimiento y conservación del patrimonio", *Métodos, técnicas y criterios en la conservación del patrimonio mueble e inmueble. Actas del Congreso Internacional Restaurar la Memoria*. Valladolid.

Changeux, J.P. (1995) "La réconciliation des arts et des sciences", *Autoportrait d'un laboratoire. Le Laboratoire de recherche des musées de France. Techné*, 2, pp. 9-12.

Ciliberto, E. (2000) "Analytical Methods in Art and Archaeology", Ciliberto, E.; Spoto, G. (Ed.) *Modern Analytical Methods in Art and Archaeology*. John Wiley & Sons, Inc.

Egido, M. del (2005) "Propuestas para el estudio científico aplicado a la conservación de tejidos históricos", *Bienes Culturales*, 5, pp. 21-36

Gabaldón, A.; Antelo, A. (2003) "Las radiografías de la Piedad del Museo Thyssen-Bornemisza y el Entierro de Cristo del Museo de Bellas Artes de Asturias: análisis comparativo", *Ribera "La Piedad"*, Contextos de la Colección Permanente, 14, Museo Thyssen-Bornemisza, pp. 61-68.

Gayo, M.D., Arteaga, A. (2005) "Análisis de colorantes de un grupo de tejidos hispanomusulmanes", *Bienes Culturales*, 5, pp. 123-146.

Herráez, J.A.; Rodríguez, M.A. (1999) "La conservación preventiva de las obras de arte", *Arbor*, CLXIV, 645, pp. 141-156.

Knudson, R. (1999) "Cultural Resource Management in Context", Williamson, R.A.; Nickens, P.R. (ed.) *Science and Technology in Historic Preservation. Advances in Archaeological and Museum Science; Volume 4*. New York.: Kluwer Academic/Plenum Publishers.

Livingston, R. (1999) "Nondestructive testing of historic structures", Williamson, R.A.; Nickens, P.R. (ed.) *Science and Technology in Historic Preservation. Advances in Archaeological and Museum Science; Volume 4*. New York.: Kluwer Academic/Plenum Publishers.

López Barajas-Zayas, E. (1988) *Fundamentos de Metodología Científica*. Madrid: UNED.

Melucco, A. (1996) "The role of science and technology", Price, S. et al (ed.) *Historical and Philosophical Issues in the Conservation of Cultural Heritage*. Los Angeles: The Getty Conservation Institute.

Messenger, P. M. (1999) *The Ethics of Collecting Cultural Property: Whose Culture? Whose Property?* Albuquerque: University of New Mexico Press.

Nieto, G. (1970) "Auxilios que la ciencia presta para el estudio y conservación de los bienes culturales", *Informes y trabajos del Instituto de Conservación y Restauración de Obras de Arte, Arqueología y Etnología*, 11. Comunicaciones del ICCR al XXIX Congreso Hispano-Luso para el Progreso de las Ciencias.

Rickert, H. (1922) *Ciencia cultural y ciencia natural*, Calpe: Madrid.

Tapol, B. de (2005) "¿Qué orientación dar a la ciencia de la conservación?", *Investigación en conservación y restauración*. II Congreso del GEIIC, 9, 10 y 11 de noviembre de 2005. Barcelona: Museu Nacional d'Art de Catalunya, pp. 469-479.

Taylor, R.E. (2000). "The contribution of radiocarbon dating to the New World Archaeology". *Radiocarbon*, 42 (1): 1-21.

Torraca, G. (1996) "The Scientist's Role in Historic Preservation with Particular Reference to Stone Conservation", Price, S. et al (ed.) *Historical and Philosophical Issues in the Conservation of Cultural Heritage*. Los Angeles: The Getty

Conservation Institute. Original publicado en *Conservation of Historic Stone Buildings and Monuments: Report of the Committee on Conservation of Historic Stone Buildings and Monuments*. Washington: National Academy Press, 1982.

Torraca, G. (1999) "The Scientist in Conservation", *Conservation. The GCI Newsletter*, 14 (3), pp. 8-11

Urbani, G. (1982) "La scienza e l'arte della conservazione dei beni culturali", *La scienza e l'arte della conservazione: Storici dell'arte, tecnici, restauratori a confronto sui temi ancora irrisolti del restauro*. Roma: La Nuova Italia Scientifica. Pp 7-10

Vaillant, M.; Valentín, N. (1996) *Principios básicos de la conservación documental y causas de su deterioro*. Madrid: Ministerio de Cultura.

Valentin, N. (1993). "Comparative Analysis of Insect Control by Nitrogen, Argon and Carbon Dioxide in Museum, Archive and Herbarium Collections." *International Biodeterioration & Biodegradation*, 32, pp. 263-278.

V.V.A.A. (2000). *University Postgraduate Curricula for Conservation Scientists*, Proceedings of the International Seminar, Bologna, November 26-27, 1999. Roma: IC-CROM.

Capítulo 2

Estudios y análisis por métodos físicos

2.1. Un espacio para lo invisible

Tomás Antelo, Miriam Bueso, Araceli Gabaldón y Carmen Vega
Departamento Científico de Conservación. Unidad de Estudios Físicos. IPHE

25

Introducción

La radiografía, reflectografía de infrarrojos y la fotografía, en sus diferentes facetas, son técnicas de análisis que se basan en la física cuántica y que tienen una especial relevancia en el estudio de los bienes culturales. Se caracterizan por no necesitar toma de muestra, y porque su resultado queda plasmado en una imagen visible en la que la variación de una característica física local permite efectuar el diagnóstico.

Una forma de designar a estas técnicas, es utilizando el léxico médico que las denomina “técnicas para el análisis y diagnóstico por imagen”.

Su aplicación al campo de los bienes culturales no es muy novedosa y, a excepción de la reflectografía de infrarrojos, ninguna de ellas se ha desarrollado específicamente para esta área.

La radiografía se usó prácticamente desde el descubrimiento de los rayos X, pues ya W. C. Röntgen efectuó la primera a modo de ensayo (1895), y años después (1914) Faber empieza a utilizarla de una manera sistemática. Las primeras radiografías de que se dispone en los archivos del Instituto del Patrimonio Histórico Español (IPHE) datan de los años 60,

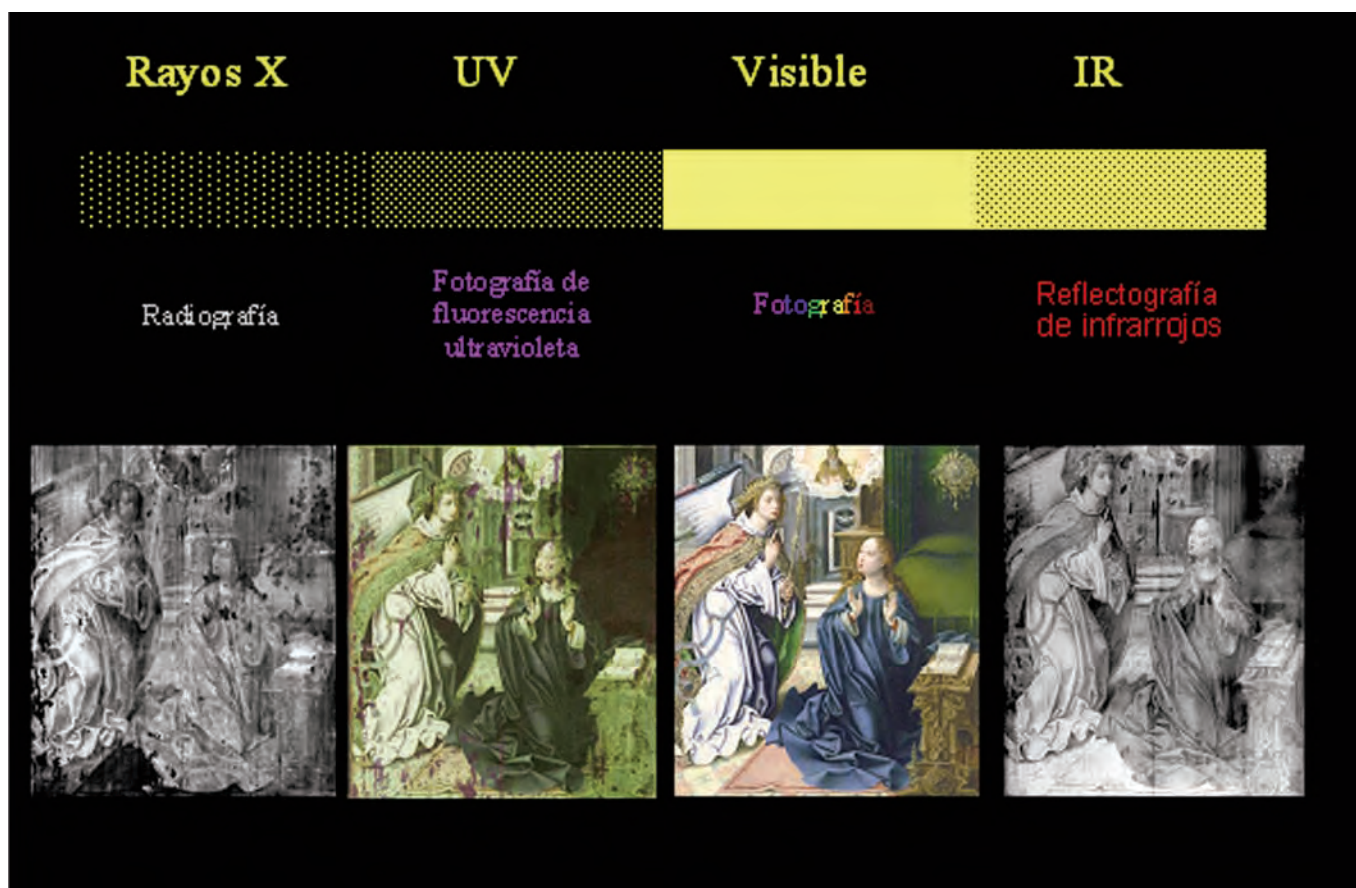
efectuadas en el Instituto de Restauración de Obras de Arte (ICROA).

La utilización de la radiación infrarroja comienza en los años 30 del siglo pasado, Lyon publica un texto sobre esta materia. Utilizando una película sensible al infrarrojo y al visible, fotografió un icono al tiempo que estudió el grado de permeabilidad al infrarrojo de 13 pigmentos dispersados en diferentes aglutinantes.

La sensibilidad de la película al infrarrojo la conseguía añadiendo a la gelatina unos colorantes especiales y la radiación visible la eliminaba con un filtro Wratten 87 de Kodak.

El gran avance en la utilización del infrarrojo se debe a J.R.J. van Asperen de Boer con la reflectografía de infrarrojos, técnica que desarrolló en su tesis doctoral. Esta aportación tiene una gran importancia por ser el único desarrollo efectuado específicamente para el estudio de pinturas.

También el ICROA en sus comienzos utilizó la radiación infrarroja, tomando las primeras fotografías con una cámara convencional, película infrarroja de 35 mm y el filtro Wratten 87. Un fotógrafo profesional era el encargado de este cometido, pues no era sencillo conseguir el enfoque y la exposición correctos al estar las cámaras preparadas para trabajar en la zona visible del espectro.



Radiografía

BASES DE LA RADIOGRAFÍA

Los rayos γ , X, ultravioleta (UV), visibles (V), infrarrojos (IR), etc, son las manifestaciones mas conocidas de las que componen el espectro electromagnético. Cuando la energía se libera de un soporte material, crea una perturbación caracterizada por la aparición de campos eléctricos y magnéticos en forma de ondas. Esta perturbación, independiente de cualquier movimiento relativo se propaga a una velocidad que depende del medio en el que viaja, siendo el aire aproximadamente de 300.000km/s. El número de pulsaciones que pasa ante un observador por unidad de tiempo, recibe el nombre de frecuencia de la radiación, y la relación por cociente entre la velocidad y la frecuencia, para una onda monocromática, es la longitud de onda λ . ($f = c/\lambda$)

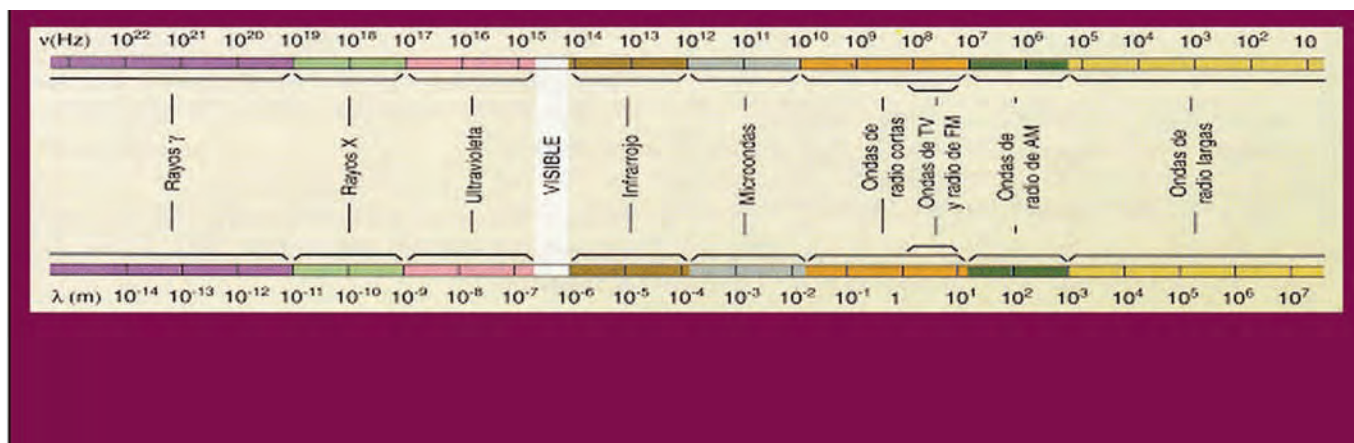
El análisis del espectro electromagnético establece la posición relativa en frecuencia o en longitud de onda entre la llamada luz visible, de sobra conocida por todos, y el resto de las radiaciones utilizadas en las técnicas aplicadas al estudio de objetos artísticos -rayos X, rayos ultravioleta, rayos infrarrojos-. No existe frontera física definida entre las diferentes radiaciones; así pasamos desde la corriente continua de una ba-

tería, sin oscilaciones y por tanto con longitud de onda infinita, hasta la radiación gamma de longitud de onda del orden de 1/1000 Å. Para clasificarlos se dan valores límites zonales de longitud de onda o de su frecuencia equivalente

Estas radiaciones no sólo tienen carácter ondulatorio, Plank postuló que la energía era emitida o absorbida según un múltiplo entero de la frecuencia " h " ($h = 6,63 \times 10^{-34}$ julios), es decir, que la radiación no sólo se comporta como una onda sino que también tiene un carácter material (dualidad onda-corpúsculo). A estos granos de radiación los llamó fotones, cuyas propiedades tienen una gran importancia en los análisis de los bienes culturales.

En la radiografía se utilizan rayos γ y X que gozan de las propiedades siguientes: se propagan en línea recta, se reflejan, se refractan, se difractan (mediante una red cristalina), atraviesan la materia, son ionizantes y pueden destruir células vivas.

De todas estas propiedades, la base de la radiografía es aquella por la cual son capaces de atravesar los cuerpos, (aspecto corpuscular). La penetración depende de su frecuencia y de la naturaleza de los cuerpos traspasados. Este carácter material tiene a su vez una gran importancia para explicar la granulosidad de la imagen radiográfica (ruido de fondo de la imagen).



FASES DEL PROCESO RADIOGRÁFICO

Antes de comenzar a hacer una radiografía es muy importante analizar el objeto en estudio. Su espesor, materiales constitutivos, en una palabra sus características físicas. Otro dato importante es el objetivo del estudio, pues la radiografía tiene sus limitaciones y el radiólogo debe decidir si la técnica es adecuada.

El paso siguiente es decidir el equipo a utilizar, sólo se hará referencia a la radiografía convencional que es la más utilizada en los bienes culturales. Hay que concluir si interesan rayos X o γ , por lo que es importante conocer las diferencias fundamentales que existen entre ellos.

En primer lugar los X son generados por sistemas electrónicos “equipos generadores de rayos X”, y los γ son producidos por la desintegración de los núcleos de los átomos de elementos radiactivos “fuentes isotópicas naturales o artificiales”.

La tensión de aceleración de los electrones en los equipos de rayos X es variable y el espectro emitido continuo lo que permite radiografiar objetos de diversa naturaleza y espesor y producen imágenes contrastadas.

La emisión en las fuentes isotópicas es fija y el espectro discreto, las imágenes son menos contrastadas y su ámbito de actuación es más restringido.

Desde el punto de vista de la protección radiológica son más fáciles de controlar los equipos de rayos X.

Las propiedades de los rayos X emitidos por un equipo se mantienen constantes a lo largo de su vida útil, mientras que la actividad de los isótopos radiactivos varía en función de su vida media.

En cuanto al precio y a la maniobrabilidad, las ventajas están del lado de las fuentes isotópicas.

Conocidas las diferencias, analizaremos que los bienes culturales que llegan a la instalación radiactiva de un centro de conservación, museo, etc, pueden ser pinturas de caballete, raramente con soporte metálico, esculturas en madera

policromada, tejidos y objetos metálicos de diferentes composiciones y espesores. La absorción radiográfica global de la mayoría de los objetos mencionados es media baja, sus formatos muy variados y la distribución de sus materiales constitutivos no es homogénea. Si consideramos el caso de una pintura sobre lienzo, como es lógico, se caracterizará por su colorido ejecutado con pigmentos de diferente absorción radiográfica. Para conseguir el mayor número de matices se necesitan instrumentos que permitan variar los parámetros de la toma para obtener y dar lugar a imágenes contrastadas por lo que resultan más adecuados los equipos de rayos X. Pero cuando se trata de objetos de gran absorción radiográfica, bien por su composición o por su volumen, en los que la tensión de aceleración de los electrones de los equipos de rayos X no es suficiente para atravesarlos se debe recurrir a las fuentes isotópicas.

Dada la extensa bibliografía en la que se explican los componentes de los equipos de rayos X¹ y γ , no se va a hacer hincapié en esos aspectos, sólo decir que no existen equipos diseñados específicamente para objetos artísticos. Con cualquier equipo, siempre que la tensión de aceleración o la energía de emisión de los rayos γ esté en el rango idóneo del objeto a estudio, se puede hacer una radiografía. No obstante es importante tener en cuenta que para conseguir un documento de óptima calidad, los equipos de rayos X más adecuados son los llamados de potencial constante y para materiales de media o baja absorción es fundamental que el cierre de la ventana por donde se emite la radiación sea de berilio y no se le superponga ningún otro tipo de filtro. El bajo número atómico de este material, permite el paso de los rayos X de muy baja energía, produciendo radiografías muy contrastadas.

¹ Se recomienda especialmente el trabajo de RAMÍREZ GÓMEZ, F., DE LOJO MORCILLO, G et VALDECANTOS, C. - *Introducción a los métodos de ensayos no destructivos*.- Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial (INTA), Madrid, 1984.

Decidida la fuente, las etapas a cubrir son las siguientes:

- Irradiación y detección
- Procesado y visualización
- Reproducción del documento obtenido.
- Análisis del documento obtenido.

IRRADIACIÓN Y DETECCIÓN.

La forma de actuación es colocar el objeto entre el equipo de rayos X o rayos γ y el instrumento captor de la radiación que puede ser película o un sistema electrónico. En las aplicaciones del campo de los bienes culturales, se sigue usando película. Entendemos que, de la misma manera que los sistemas de captación digital se están imponiendo poco a poco en la radiografía médica e industrial, se podrán introducir en el estudio de los objetos artísticos, cuando los formatos de los captores digitales se adecuen a las necesidades de este campo. Por lo que se hará referencia a la película.

La imagen formada en la película va a depender de diversos factores. Los más relevantes se explican a continuación.

- La tensión de aceleración de los electrones y de la intensidad de tubo, conocidos en el argot como kilovoltaje y miliamperaje, y del tiempo de exposición.
- La distancia entre el foco del equipo y la película.
- La situación respecto del objeto y del tamaño del foco emisor. Al propagarse los rayos X en línea recta, la proyección del objeto variará con la inclinación del haz y del tamaño, pues aunque idealmente se considere puntual, el foco no lo es, por lo que en los bordes del objeto radiografiado se puede observar una difusión -tanto más marcada cuanto más separada está la placa del objeto-, fenómeno conocido como penumbra. Cuanto menor sea el tamaño del foco, las imágenes serán más definidas. Es muy importante tener en cuenta que existe una distancia mínima foco-película, que depende de las características del equipo, por debajo de la cual no se debe realizar una radiografía.
- La imagen radiográfica obtenida, es una proyección cómica de la real, por lo que la película debe estar en contacto con el objeto. Este contacto no es siempre fácil de conseguir, sobre todo en los objetos volumétricos, por lo que las partes más lejanas a la placa aparecerán ligeramente borrosas y ampliadas de tamaño.
- De la atenuación que produzcan los elementos interpuestos entre el foco y la película como son los filtros de la ventana o las pantallas intensificadoras.
- Las pantallas intensificadoras tienen una gran importancia en los procesos radiográficos. Son unas láminas que se colocan a ambos lados de la película (como en bocado) y en íntimo contacto con ella y que se clasifican en dos grupos: salinas y metálicas.

Las salinas están constituidas por una base de poliéster sobre la que se han extendido dos capas, la primera de un material muy reflectante y la segunda fosforescente. Su objetivo es conseguir un mayor rendimiento de la película, por el fenómeno de fosforescencia que se produce al incidir la radiación sobre ellas intensificando la acción de la radiación, pero esto conlleva una pérdida de nitidez. Son las utilizadas en medicina pues consiguen minimizar la dosis que recibe el paciente, de vital importancia para la protección de las personas. Se desaconseja su uso en los objetos artísticos.

Las metálicas, se construyen pegando una lámina fina de 0,1 a 0,01 mm de un metal de alto número atómico, habitualmente plomo, a una cartulina que le da consistencia. La anterior que es la que se coloca entre la fuente de rayos X y el objeto, tiene la doble función de intensificación y de filtro.

Al producir, debido a su alto número atómico, fotoelectrones o electrones compton originan un efecto intensificador en la placa radiográfica y de filtro de la radiación difusa procedente del objeto consiguiendo que los bordes se vean más nítidos.

La posterior, actúa como filtro de la radiación difusa procedente de los objetos situados detrás de la película. Su efecto reforzador es muy leve, ya que sólo se producen fotoelectrones. No es aconsejable usar una pantalla metálica anterior a tensiones inferiores a 90 kV.

Si se usa pantalla con un equipo de ventana de berilio, se debe colocar el filtro de aluminio que habitualmente se proporciona con el equipo.

Las películas radiográficas son las encargadas de detectar la radiación. Son muy similares a las fotográficas; constan de una base generalmente de un plástico flexible y transparente (acetato), con una ligera coloración azulada. Aguanta altas temperaturas sin deteriorarse y la emulsión está constituida por haluros de plata suspendidos en gelatina². A la partícula de sal de plata de la emulsión se la conoce como grano y la imagen tendrá mayor definición cuanto menor sea el grano, pero necesitará un mayor tiempo de exposición. A diferencia de las fotográficas pueden llevar emulsión por ambas caras -bicapa- o por una sola -monocapa-, estas últimas sólo se usan en casos muy específicos.

Se clasifican, atendiendo a su comercialización, en médicas e industriales y más específicamente al "tamaño del grano".

Son las médicas las que tiene un mayor tamaño de grano, de esta manera el paciente recibe una menor dosis. Este pro-

² La composición exacta suele ser secreto de fabricación

blema no se plantea con los objetos artísticos por lo que las películas idóneas son las usadas en la industria, al igual que ocurre con los equipos; tampoco existe una película que se fabrique específicamente para estas aplicaciones.

Las normas de clasificación de las películas industriales más utilizadas son la CIM y la ASTM. La primera establece cuatro grupos de menor a mayor tamaño de grano G_1 , G_2 , G_3 y G_4 . La segunda, también de menor a mayor grano, contempla tres grupos, especial, 1 y 2. La selección de la película estará condicionada, en cada caso, por el tipo de problema que se deba resolver.

Las películas se distribuyen en placas de diferentes formatos o en rollos de varios metros de longitud y de un ancho máximo de 40 cm. Para grandes formatos se utiliza la película de rollo.

PROCESADO Y VISUALIZACIÓN

Es importante utilizar reveladoras automáticas, especialmente en el caso de obras de gran formato, para garantizar un resultado homogéneo.

En la industria, para poder controlar la calidad de la imagen y evaluar posibles defectos, se obliga a colocar en la toma un patrón conocido como penetrámetro y la evaluación será positiva en función de la densidad fotográfica que tenga. En el campo de los bienes culturales no existe hasta el momento ninguna normativa al respecto.

Se entiende por densidad fotográfica el logaritmo decimal del cociente entre la intensidad de la luz incidente y de la luz transmitida. El valor de la densidad puede variar entre "0", área completamente blanca y "4,5" área completamente negra. El equipo utilizado para medir este factor recibe el nombre de densitómetro.

Otro factor a tener en cuenta, es el contraste que se puede definir como la relación entre dos valores de intensidad luminosa. Se consideran varios tipos de contraste, el propio del objeto que se debe a la desigual absorción radiográfica de cada una de sus partes -que será mayor cuanto mayor sean estas diferencias-, y el intrínseco de la película, que depende del tipo de película (tamaño de su grano), del procesado al que se somete y de las pantallas cuando éstas se utilizan. Será mayor cuanto menor sea el tamaño del grano. El término matemático que cuantifica el contraste, para una determinada densidad, es el gradiente de la curva característica, que relaciona la dosis recibida por la película en cada punto, con la densidad medida en la película.

En las películas tienen gran importancia la latitud y el velo. La primera se define como su capacidad para reproducir objetos con grandes diferencias de densidad; cuanto mayor sea el grano de la película, mayor será su latitud. Y el velo es el exceso de densidad que se produce en los blancos de la imagen.

REPRODUCCIÓN

Existen materiales que permiten duplicar las radiografías, pero el formato máximo es de 30 cm x 40 cm, por lo que prácticamente no se utilizan.

Hasta épocas muy recientes únicamente se reproducían fotográficamente. Si se necesitaba una reproducción de calidad y la obra era de gran formato, se fotografiaba por partes y luego se unían. Cuando el tamaño lo permitía se escaneaban, el problema estaba en el rango de densidad óptica cuyo máximo estaba en 3,6.

Hoy en día existen sistemas que con una resolución suficiente, un rango de densidad óptica -que puede llegar hasta 4,5-, unido a la potencia de los nuevos ordenadores, permiten obtener muy buenos resultados; si bien debe tenerse en cuenta su elevado coste.

Otra forma de reproducción que se utiliza en el IPHE consiste en fotografiar por partes la radiografía, construyendo un mosaico cuyas teselas se solapan un pequeño espacio en las dos dimensiones vertical y horizontal. Cuando se ha fotografiado toda la placa se unen los detalles obtenidos con un programa denominado VARIM (Visión Artificial aplicada a la Reflectografía de Infrarrojos Mecanizada). Este proyecto se ha desarrollado en el marco de un proyecto PROFIT, promovido por el IPHE, en el que ha participado la ETSIT junto con las empresas INFAIMON y SERVIMATISMO, encargándose de las reproducciones, que se han ido necesitando, la empresa INTERPHOTO. Estará en la red y será, previa petición, de libre acceso para cualquier solicitante sin ánimo de lucro.

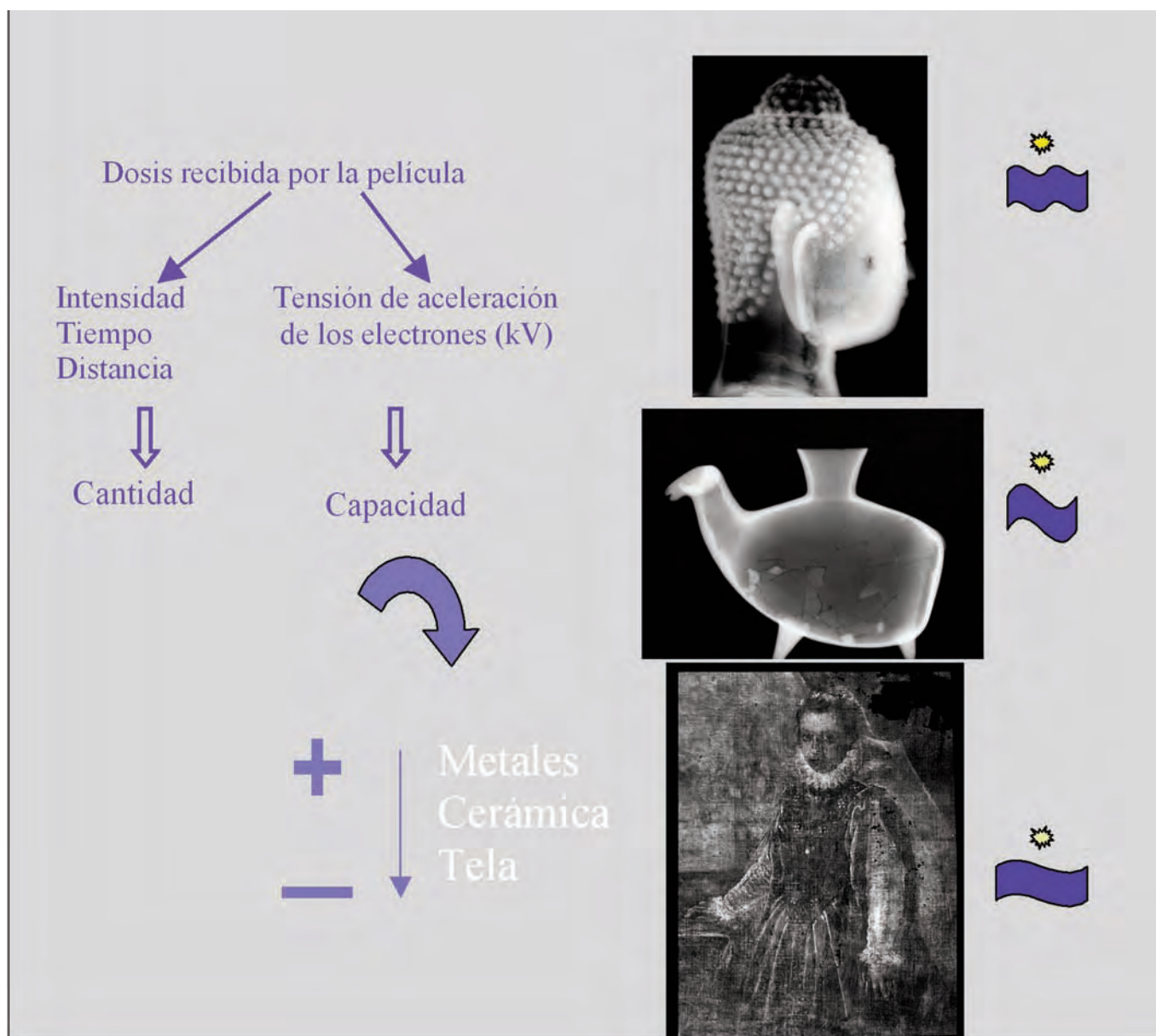
INFORMACIÓN QUE PUEDE PROPORCIONAR UNA RADIOGRAFÍA

Sirve de apoyo a dos tipos de estudios: los relativos a los procesos de conservación-restauración y a los estudios históricos. Ofrece información sobre su estado de conservación actual, posibles intervenciones sufridas a lo largo de su vida, técnica de ejecución y posibles reutilizaciones.

En cuanto a su campo de actuación, sus aplicaciones son muy amplias, ya que es raro el objeto que no permita ser radiografiado. Se podría decir que en una instalación dedicada a la radiografía de obras de arte no cabe la monotonía.

Se cree conveniente aclarar que la radiografía no permite conocer la composición química de los materiales constitutivos de los objetos estudiados; si se quiere saber ésta, es necesario acudir a las técnicas de identificación apropiadas.

La absorción radiográfica de los distintos objetos artísticos depende de dos factores principalmente: de sus materiales constitutivos y de su espesor. Cuanto mayor sea el número atómico mayor será su resistencia al paso de los rayos X y lo mismo ocurre con su espesor.



Si hacemos una clasificación, de mayor a menor, ateniéndonos a la absorción radiográfica de los distintos materiales constitutivos de los objetos, ésta sería: metales, cerámica, madera, tejido y papel.

Las zonas muy absorbentes a los rayos X aparecen más blancas y las menos absorbentes más oscuras³.

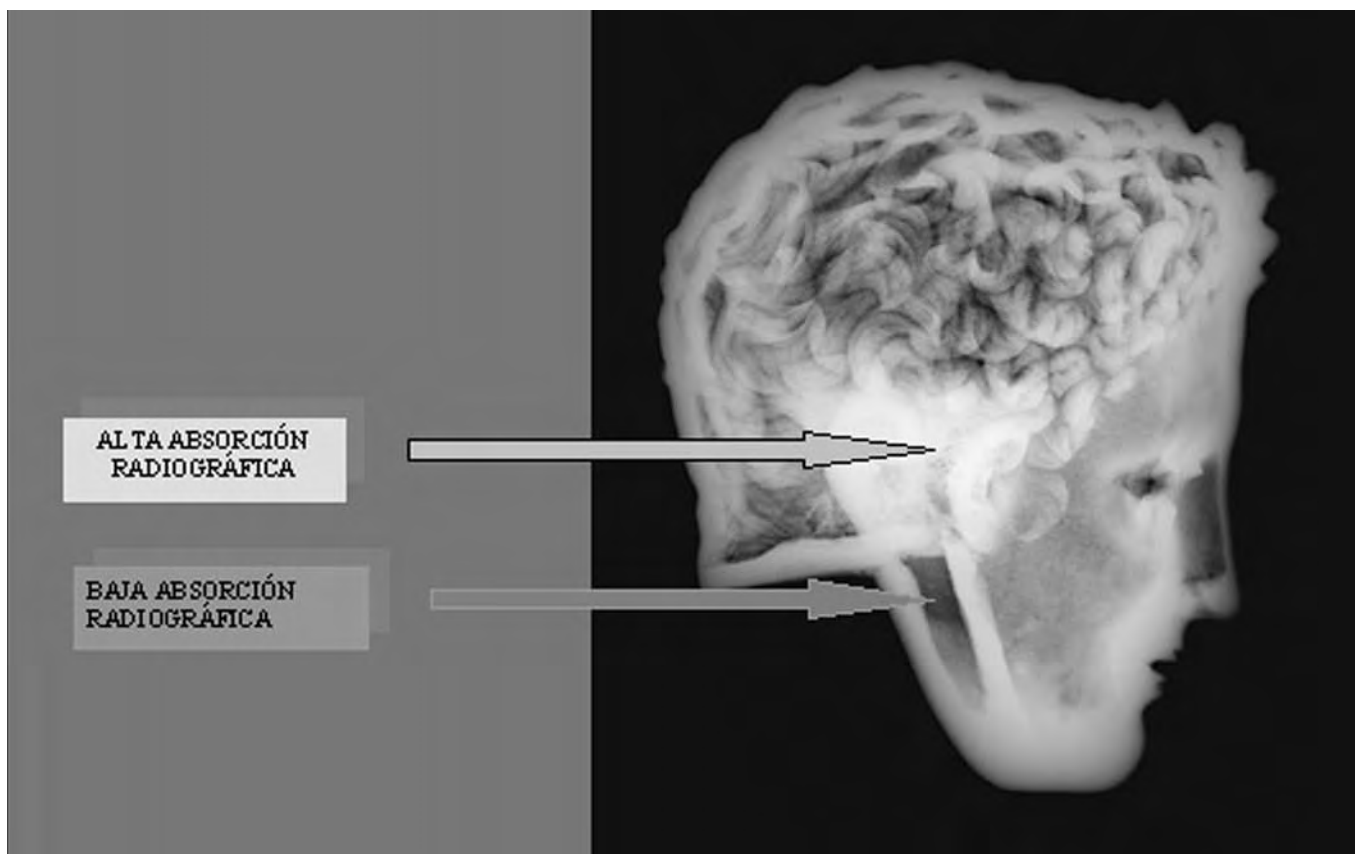
A continuación se va a intentar hacer un breve recorrido de las distintas aplicaciones de esta técnica y de su campo de actuación.

MATERIALES ARQUEOLÓGICOS:

Es ésta una de las utilidades más antiguas y más extendidas de la radiografía y, su importancia es innegable.

Con frecuencia, los arqueólogos se encuentran en sus excavaciones objetos no identificados, piezas completamente cubiertas de concreciones que no permiten reconocer forma alguna. La fase de limpieza, de por sí dificultosa, se agrava en estos casos, puesto que la capa de corrosión puede llegar a triplicar el volumen del objeto. La radiografía permite ver lo que el restau-

³ El léxico utilizado en las evaluaciones radiográficas puede dar sensación de contradicción según se haga referencia a la absorción del material o la imagen radiográfica final. Así las zonas más blancas se las llaman también: "muy radiopacas", "de alta densidad radiográfica" o "zonas de baja densidad fotográfica" (Se habla de densidad fotográfica, ya que la imagen que proporciona la radiografía es una imagen visible)



rador se va a encontrar debajo de esas capas, incluso en algunos casos se evita un arduo trabajo de limpieza infructuosa, al observarse en la placa radiográfica que lo que había bajo esas concreciones no era una pieza de valor arqueológico.

Continuando dentro del contexto arqueológico, esta forma de inspección aplicada al estudio de momias, permite conocer la existencia de restos en su interior sin necesidad de deteriorar la pieza.

No sólo en lo que respecta a los materiales arqueológicos, sino a cualquier objeto metálico, con la radiografía se pueden detectar tipos de soldadura, presencia de grietas, discontinuidades de la colada, etc. En resumen, informa sobre su estado interno, deterioro no visible, posibles restauraciones. Otras veces, esta inspección ayuda a diferenciar, aunque sin caracterizarlos, los distintos materiales que componen cualquier objeto metálico, con lo que se pueden conocer detalles relativos a su construcción en diferentes piezas de orfebrería, cálices, custodias o armas.

ESCULTURAS:

Salvo las momias, dada su geometría, por lo general no requieren más de una vista para su estudio. Pero en ocasiones, para conseguir una información más completa, hay que repetir la misma vista bajo diferentes parámetros, bien debido a la

diferencias de espesor y/o a los distintos materiales constitutivos de la pieza.

Cuando se trata de esculturas de bulto o de otros objetos de volumen o relieve acentuado, se hace imprescindible un mínimo de dos vistas, que podrán ser aumentadas en función del problema que se intente resolver.

¿Qué se puede buscar en los estudios de este tipo de objetos? Si comenzamos con aquellas cuyo soporte es metálico, igual que en los ejemplos anteriores, se podría ver el estado de las soldaduras, oquedades, poros, etc. Pero como además es una escultura, podría interesar conocer las piezas que la conforman, su forma de ensamble, diferentes espesores, zonas huecas o macizas. Por último, también se podrían reconocer las fisuras, grietas, y vestigios de restauraciones anteriores, vástagos metálicos, placas, etc.

Si el soporte es de madera (su absorción radiográfica será más baja al ser un material orgánico), la búsqueda será similar, aunque en estos casos podemos encontrar un tipo de deterioro propio de los materiales orgánicos: restos de ataques de xilófagos.

PINTURAS

Es importante tener en cuenta la incidencia, en lo que a la absorción radiográfica se refiere, de los diferentes elementos constitutivos de una pintura:

Los aparejos más usuales en pintura de caballete son las tierras caracterizadas por su baja absorción radiográfica por lo que su incidencia en la imagen radiográfica es baja; el carbonato cálcico y el sulfato cálcico con una incidencia media en la imagen radiográfica, debida más a su espesor que a su composición química, y el hidroxicarbonato de plomo (blanco de plomo, cerusa o albayalde) de alta incidencia en la imagen, debida tanto a su espesor como a su número atómico. La incidencia de los barnices es nula ya que son muy poco absorbentes. Los aceites y aglutinantes son compuestos orgánicos por lo que su incidencia es nula.

En cuanto a los pigmentos, su incidencia es muy variable al depender de su composición química.

En lo que se refiere a la información que proporciona, respecto al proceso creativo, la imagen obtenida dará una aproximación a la absorción radiográfica de sus diferentes elementos: soporte, preparación y capas de pintura, tipo de pincelada, y la relación entre ellas, poniendo de manifiesto el posible predominio de alguna de ellas, rectificaciones en pintura, detección de dibujo preparatorio en el caso de que éste sea inciso.

Si observamos el soporte, veremos la forma de ensamble de sus tablones -espigas, piezas metálicas, etc- incisiones para aumentar la adherencia de los pigmentos en el caso de la madera, estas mismas se pueden encontrar en los soportes metálicos, en los lienzos, reentelados, tipo de ligamento, costuras, etc

En cuanto al estado de conservación, faltas, retoques, repintes en la capa pictórica y añadidos, grietas, nudos de la madera, posible ataque de xilófagos en el soporte, etc.

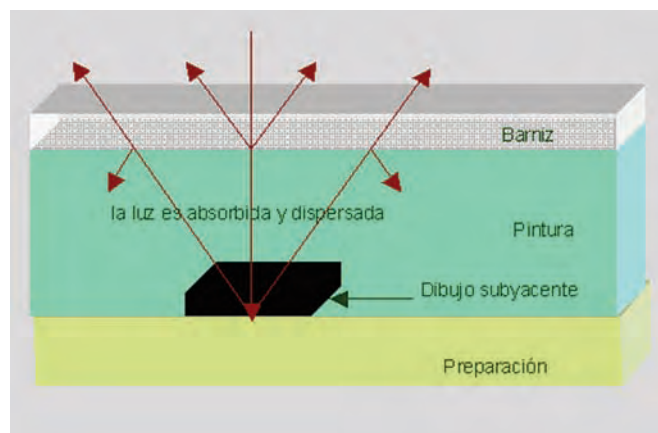
Por último, cabe decir que a pesar de toda la información que puede proporcionar cualquier tipo de análisis, éste por sí solo, da una información parcial del objeto. Para que ésta sea completa, se deben unir los resultados obtenidos con varias vías analíticas y valorarlos conjuntamente con el estudio histórico-artístico y la inspección visual efectuada por el restaurador.

INFRARROJO EN EL ESTUDIO DE OBJETOS ARTÍSTICOS

La capacidad de una pintura para ocultar un fondo depende en primer lugar de su poder de dispersión definido como el producto de un coeficiente de dispersión por el espesor de la capa.

En las pinturas industriales el poder cubriente se varía modificando el grosor de la capa, en las artísticas el espesor no puede ser modificado, y por lo tanto, la única forma de detectar el dibujo subyacente es disminuir la dispersión.

Según la teoría de la dispersión, para un mismo medio dispersante, ésta disminuye en razón inversa a la longitud de onda (mayor longitud de onda menor dispersión), por lo que el aumento de la longitud de onda disminuye el po-



der cubriente de las capas visibles. Este aumento debe circunscribirse a la región espectral del infrarrojo próximo, ya que para radiaciones con longitudes de onda mayores los barnices y aglutinantes dejan de ser opacos. Hay que tener en cuenta la radiación absorbida por la masa de vapor de agua del aire y la emitida por dicha masa que podría llegar a interferir con la incidente. Otras interferencias podrían producirse por vibraciones de grupos -OH, etc.

Van Asperen de Boer, en sus estudios realizados sobre el poder cubriente de capas de pinturas medievales, llegó a la conclusión de que las imágenes obtenidas con radiación alrededor de 2 m eran las más adecuadas. Para distinguirlas de las captadas por fotografía infrarroja le dio el nombre de reflectografía de infrarrojos.

Realmente lo que interesa para la detección del dibujo y de los cambios, es la recepción del flujo luminoso reflejado por la capa de preparación o capas subyacentes.

El haz incidente al chocar con la película pictórica es en parte absorbido y en parte dispersado por el medio, desencadenándose en el interior de la pintura dispersiones y retrodispersiones por parte de los granos de pigmento que producen la difusión del haz luminoso en el interior de dicha pintura.

La dispersión de la luz incidente dependerá del tamaño de los granos del pigmento y de su concentración volumétrica así como de la relación entre los índices de refracción del pigmento y del medio.

En las pinturas antiguas es muy difícil efectuar un estudio cuantitativo de todos los factores expuestos, ya que los colores no siempre están formados por un solo pigmento, dos pinceladas continuas pueden tener diferente grosor, el grano del pigmento no es homogéneo al provenir de una molienda manual, etc.

Las lacas y barnices no tienen poder de ocultación y pueden despreciarse como películas difusoras; los rojos, violetas, amarillos y pardos son igualmente claros y transparentes al infrarrojo; los verdes, negros y azules tienen una respuesta muy diferente. Mientras el azul de ultramar tiene

un bajo poder cubriente, el azul ejecutado con azurita es de los que produce un mayor poder cubriente en la zona visible. Los ocre y el siena tienen buen poder cubriente en el visible, pero disminuye rápidamente su poder de ocultación con la longitud de onda.

La longitud de onda de la radiación infrarroja es mayor que la de la visible por lo que permite diferenciar zonas aparentemente iguales para el ojo, ayudando a detectar retoques o repintes en las pinturas. Esta diferencia de vibración de la radiación, hace que varíe el poder cubriente de las capas de pintura, permitiendo la detección del dibujo preparatorio y de cambios de composición en la fase pictórica.

Técnicas que utilizan la radiación infrarroja

De todas las técnicas que emplean la radiación infrarroja, sólo se van a tratar las que se circunscriben al infrarrojo cercano al visible -entre 0,8 m y 2 m-: la fotografía y la reflectografía.

FOTOGRAFÍA INFRARROJA

La primera aplicación del infrarrojo cercano al campo de los bienes culturales fue la fotografía infrarroja; las imágenes se obtienen con una cámara convencional y película con una sensibilidad espectral adaptada a esta zona del espectro.

La sensibilidad espectral de las películas puede ir desde los 700 a 1.350 nm ($1\text{nm} = 10^{-9}\text{ m}$), pero debido a las limitaciones de las cámaras corrientes que no admiten todo

tipo de películas, la resolución espectral únicamente llegaba 900 nm ($0,9\text{ }\mu$).

Aunque el rango de niveles de gris es menor que el de una fotografía en blanco y negro, desde el punto de vista fotográfico se obtiene un documento aceptable. Pero su verdadera limitación, como se expuso en la introducción, está en su resolución espectral, que no permite traspasar determinados pigmentos. Éste es el motivo por el que en la actualidad prácticamente no se utiliza y su tendencia es a desaparecer debido a la introducción en el mercado de las cámaras digitales con sensores CCD o CMOS, que mejora tanto la respuesta espacial como la espectral (hasta 1100nm).

REFLECTOGRAFÍA INFRARROJA

La reflectografía se podría definir como la técnica que permite mediante un convertidor de imagen la detección de la radiación infrarroja, proveniente de un sustrato pictórico, transformándola en visible.

Dependiendo del convertidor de imagen utilizado el rango de actuación varía entre $1,1\text{ }\mu$ y $2,2\text{ }\mu$.

ELABORACIÓN DEL REFLECTOGRAMA

El proceso se puede dividir en las siguientes fases:

- Preparación
- Captación
- Reproducción
- Análisis del documento obtenido



Reflectografía completa y detalle de la Sagrada Familia de Giulio Romano (Museo de Bellas Artes de Bilbao) donde se puede observar la técnica utilizada para realizar el diseño preparatorio.

FASE PREPARATORIA

La reflectografía no necesita toma de muestra, pero a diferencia de la fotografía o de la radiografía -que en una sola toma proporciona una imagen completa de la obra-, en ésta se necesita ir captando detalles secuenciales, a modo de teselas de un mosaico -denominados fotogramas-, que posteriormente se unen para conseguir la imagen reflectográfica de la obra completa. El número de tomas unitarias (teselas) dependerá del motivo a estudiar.

La unión de los reflectogramas captados se puede hacer manual, reproduciendo por separado cada uno de ellos, o automáticamente utilizando programas de análisis de imagen. VARIM (Visión Artificial aplicada a la Reflectografía Infrarroja Mecanizada) ha sido desarrollado específicamente para reflectografía de infrarrojos, en un proyecto PROFIT promovido por el IPHE con la participación de la Escuela Técnica Superior de Ingenieros de telecomunicación (TELECO), el propio IPHE y las empresas INFAIMON Y SERVIMATISMOS.

Aunque programas como VARIM tienen un software que compensa las deformaciones geométricas y las desigualdades de iluminación producidas en la captación, es primordial, para la unión tanto automática como semi-automática, que el movimiento de la cámara esté perfectamente alineado con la obra y la iluminación controlada.

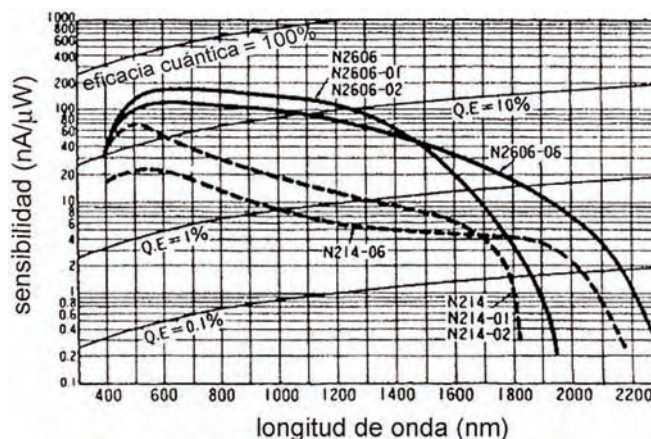
En el marco de VARIM, el IPHE ha construido un caballete mural mecanizado y una estructura mecánica para el desplazamiento de cámara que se controla desde el ordenador. Consta de tres elementos; un marco rectangular por el que se mueve la cámara y dos soportes, uno para trabajar en el laboratorio, y otro de gran formato que permite elevar la cámara hasta seis metros para estudiar grandes retablos.

FASE DE CAPTACIÓN

Los elementos fundamentales son: el dispositivo electrónico-detector-, el filtro infrarrojo y las luminarias.

El **detector** de la cámara, es un dispositivo electrónico, que debe tener un ancho de banda específico para la zona del infrarrojo. Los que en este momento dan mejor resultado, al tener la mejor respuesta espectral y que son los que se vienen utilizando a partir de que Van Asperen de Boer leyera su tesis doctoral, son los tubo vidicón Hamamatsu de la serie N2606, que pueden llegar hasta $2,2\mu$. La respuesta espacial depende de la cámara en la que se encuentre montado el tubo.

Es muy difícil evaluar el número total de fotogramas que puede llegar a tener un reflectograma completo, ya que depende del tamaño del cuadro y del grado de definición que precise el dibujo, pero no es raro encontrar mosaicos de varios cientos de Mega Bite hasta el Giga Bite⁴.



Otros detectores que se vienen usando en los últimos años son los CCD (Coupled Charge Device), en los que su mayor eficiencia cuántica está en las longitudes próximas al infrarrojo, desde 0,7 m llegando hasta 1,1 m. Su empleo se ha extendido debido a su precio -más asequible que el clásico vidicón- y a su implantación en las cámaras fotográficas digitales, aunque en el momento actual la mayoría de las casas comerciales les han empezado a colocar un filtro para que la respuesta corresponda únicamente a la zona visible. Aunque mejora considerablemente la respuesta espectral de la fotografía con película, ésta sigue sin ser la más adecuada. Su gran ventaja es su respuesta espacial, dependiendo de la cámara ésta puede ser mucho mejor que la obtenida con un vidicón.

Los detectores InGaAs, se están introduciendo, para esta aplicación, en estos últimos años.

En la universidad de Milán se ha diseñado, en el marco de un proyecto europeo, un prototipo que utiliza un detector de este tipo. Sus características son una respuesta espectral que llega hasta las 1,7 m. pero una baja resolución espacial, que el prototipo antes mencionado soluciona captando espacios muy pequeños.

El **filtro** tiene una gran importancia: los objetos reflejan radiación en el rango infrarrojo y en visible. La respuesta en la zona visible enmascara la respuesta infrarroja; para evitar esta interferencia se coloca un filtro en el objetivo del detector que la elimine. Los más usuales son el Wratten 87C de KODAK y el B+W 52 093

Las **lámparas** que emiten en la zona del infrarrojo son las incandescentes, por lo tanto son las que se deben usar. A la hora de la elección es muy difícil conocer la respuesta de las lámparas en la zona del infrarrojo, ya que las curvas que las casas comerciales ofrecen se circunscriben a la zona visible.

⁴ 1 Gigabyte = 1024 Megabyte

1 Megabyte = 1024 Kilobyte

SISTEMA DE VISUALIZACIÓN

La imagen captada, a excepción de las cámaras fotográficas digitales, es analógica por lo que la imagen se puede visualizar en un monitor analógico o en la pantalla de un ordenador si se dispone de un conversor analógico digital (tarjeta de captura).

Si se dispone del conversor analógico digital, al tiempo que la imagen se visualiza en la pantalla, se pueden ir grabando en tiempo real las imágenes para la posterior composición del mosaico.

APLICACIONES DE LA REFLECTOGRAFÍA

Se aplica en restauración y en documentación histórica. Permite detectar firmas, mejorar la legibilidad de documentos, siempre y cuando no estén escritos con tintas férricas. También se puede utilizar para mejorar la legibilidad de capas pictóricas cubiertas de suciedad, puede detectar retoques y repintes, etc. Pero es en la detección del dibujo subyacente de las pinturas donde tiene su principal utilidad.

El dibujo subyacente o dibujo preparatorio, constituye la primera fase creativa del maestro, por lo que permite seguir la génesis de la composición desvelando la forma de trabajo de los artistas.

El daño sufrido por el dibujo subyacente en las pinturas con el paso del tiempo ha sido mucho menor comparado con el de la capa pictórica; ésta le ha protegido de todo tipo de agresiones. En muchas obras en las que las capas superficiales están muy desgastadas, el dibujo se conserva en perfecto estado, e incluso llega a transparentarse al perder las capas pictóricas su poder cubriente.

También puede darse el caso de que en pinturas murales trasladadas, la impronta del dibujo se conserve en su emplazamiento original.

Según los tratados que se corroboran con los dibujos subyacentes detectados, la técnica de aplicación del dibujo puede ser en medio fluido o en seco. Para el medio fluido se utilizaban pincel y pluma, y los aglutinantes acuosos, oleosos o mixtos; lápiz, carboncillo y puntas metálicas para los trabajos en seco. Realmente estos útiles son los mismos que los autores utilizan en los dibujos para ser vistos, sin embargo las características del dibujo preparatorio varía, ya que su fin era una guía para la pintura y debían quedar ocultos.

Otra forma muy habitual de dibujo era el inciso que consistía en hacer incisiones, valga la redundancia, en la tabla, para algunos elementos de la composición, arquitecturas, líneas principales, etc. Estas líneas incisas pueden ser matizadas con trazos superpuestos ejecutados a pincel o con otro útil de los descritos. No es inusual que este tipo de esbozo conviva con otras técnicas de dibujo.

El estudio del dibujo subyacente permite observar la forma en la que el autor lo plasmó en la pintura. Unas veces, da la impresión de estar frente a un dibujo libre en el que se han marcado las líneas principales y algunos trazos para significar las sombras, otras veces el dibujo es muy elaborado y están marcados hasta los mínimos detalles, e incluso aparecen inscripciones que hacen referencia a los colores visibles. En el retablo de santa María de Trujillo encontramos muchas de estas inscripciones, que probablemente nos están hablando de una labor en equipo.

No siempre el motivo dibujado es creativo, el uso de cartones estaba muy extendido, de hecho en las testamentarias se puede ver cómo se heredaban o eran vendidos por los deudos. En algunas pinturas se detecta el punteado –estarcido– del traspaso del cartón. También es frecuente el uso de cuadrículas para situar la composición.

Cuando los diseños están hechos con negro de hueso, carbón vegetal o tinta china, se manifiestan con claridad en la reflectografía. Pero como toda técnica tiene sus limitaciones, cuando el material utilizado para la delineación es una tinta férrica, la reflectografía no las detecta, al no tener esos materiales respuesta en el infrarrojo.

A la hora de analizar la forma de efectuar la reflectografía debemos tener muy en cuenta la importancia del útil con el que se ha hecho el dibujo. Habitualmente el estudio se debe hacer a dos niveles de proximidad, uno en el que se estudie la composición, y vista ésta, otro de detalle a menor distancia con el fin de intentar discriminar el útil.

35

Técnicas fotográficas especiales

FOTOGRAFÍA EN EL RANGO VISIBLE

El término “luz” debe ser entendido en sentido amplio, no sólo como lo que es aparente a nuestros ojos sino como toda forma de energía radiada en forma de vibración electromagnética. Sin complicar innecesariamente los conceptos, se puede decir que tales vibraciones están definidas por su longitud de onda.

A niveles de iluminación normales, el ojo humano cubre la región del espectro comprendida entre 400 nm y los 800 nm. A esta región la llamamos luz blanca que es el efecto resultante -a nuestro ojo- de la suma de todos los colores del espectro visible (violeta, azul, verde, amarillo, naranja y rojo). Se considera normalmente que la visión del ojo humano se extiende desde los 380 nm hasta los 760 nm, pero en determinadas condiciones estos límites pueden ser sobrepasados. Así, bajo la influencia de intensas fuentes de infrarrojo la respuesta visual puede llegar hasta los 900 nm, y en la región del ultravioleta, algunas personas pueden detectar longitudes de onda por debajo de 350 nm.

De igual manera, utilizando diferentes películas fotográficas, se puede registrar desde el ultravioleta al infrarrojo cercano, siendo ambos invisibles al ojo humano, pasando por todo el espectro comprendido entre ambos en la zona del visible.

Ya en el año 1852, sólo 26 años después de la primera fotografía positiva de Joseph Nicéphore Niepce, se utilizaba la fotografía para reproducir obras de arte y arquitecturas. La fotografía se ha convertido desde entonces en el mejor método de difusión para el conocimiento del patrimonio artístico de un país y en el documento de referencia en el estudio de la obra de arte y su conservación. La llegada de los sistemas digitales elimina el problema del deterioro que sufren los papeles fotográficos y los negativos actuales, y los sistemas electrónicos vaticinan un mayor control sobre la reproducción del color.

Del campo de la fotografía mencionaremos sólo algunas técnicas fotográficas que pueden ayudar en el estudio de la obra de arte.

Fotografía con luz rasante: Consiste simplemente en dirigir la fuente de luz tangencialmente a la superficie de la obra de manera que pueda apreciarse su relieve. Obtendremos así información sobre su estado, como por ejemplo presencia de incisiones, texturas o cualquier otro tipo de discontinuidad.

Macrofotografía: Constituye la técnica de realizar fotografías en las que se obtiene una imagen del objeto fotografiado mayor que el mismo objeto.

En el campo del estudio de la obra del arte se utiliza para magnificar pequeñas zonas que puedan poner de manifiesto la estructura de la obra. Se pueden estudiar así craquelados, retoques, estructuras de telas, fisuras, etc.

Ambas técnicas combinadas, permiten estudiar detalles de pinceladas, útiles empleados, técnicas pictóricas, espesores, superposiciones, inscripciones, etc.

Otras técnicas que dependen del tipo de material en estudio pueden ser la Iluminación de campo brillante y la Iluminación de campo oscuro, para el caso de metales, y la Fotografía por transparencia y la Fotografía de contacto para el caso del papel.

FOTOGRAFÍA DE FLUORESCENCIA ULTRAVIOLETA

La región ultravioleta del espectro electromagnético ocupa el espacio comprendido entre las longitudes de onda 136 a 400 nm. Es invisible al ojo humano y tienen mayor poder de penetración en la materia que la luz visible.

Todas las sustancias absorben las radiaciones electromagnéticas en un cierto rango de longitudes de onda, y muchas “re-emiten” esta radiación. Este fenómeno se conoce con el nombre de luminiscencia. La luz luminiscente puede estar en el rango del visible y ser vista por el ojo humano (siempre que no quede enmascarada por la luz excitante), o puede caer en el rango invisible, lo que requerirá métodos físicos especiales para ser detectados. La luminiscencia se clasifica en:

Fluorescencia si la emisión se mantiene solamente mientras existe excitación.

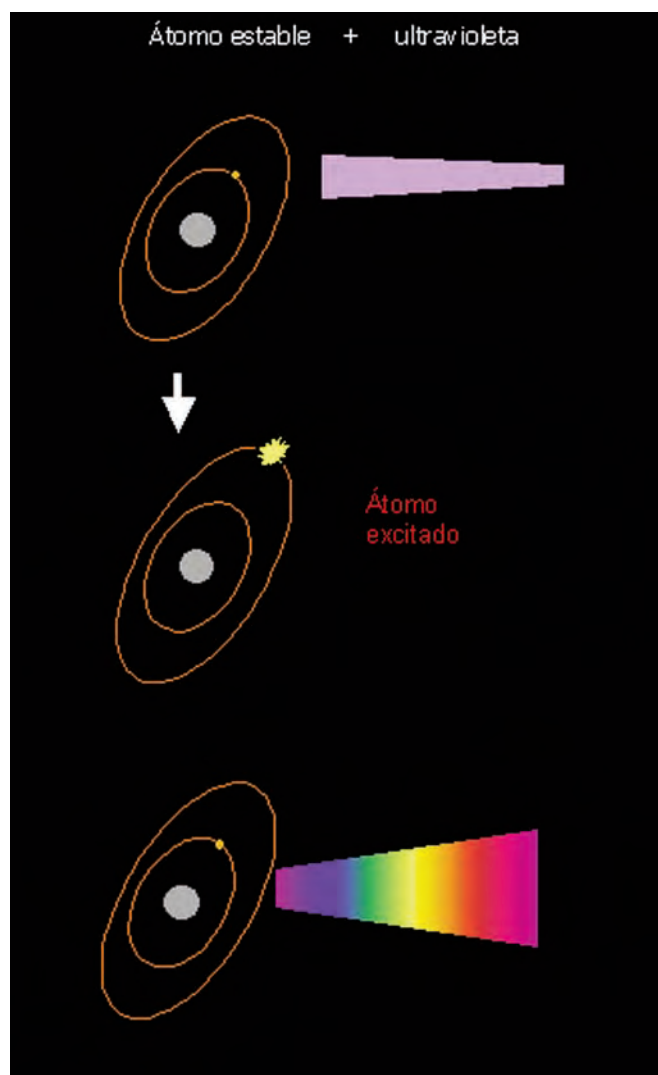
Fosforescencia si persiste una vez que cesa la excitación.

La explicación de este fenómeno es la siguiente:

Todas las sustancias están formadas por átomos, cuya estructura se caracteriza por un número de orbitales que rodean a un núcleo cargado positivamente. Estos orbitales están ocupados por electrones que llevan una unidad de carga negativa. Normalmente, cada electrón está limitado a moverse por un orbital determinado.

Muchas sustancias al ser expuestas a la radiación ultravioleta absorben esta energía provocando el desplazamiento de los electrones a orbitales más alejados del núcleo. Este proceso se denomina excitación.

El átomo excitado está en una situación inestable, y si los electrones vuelven a su orbital original se produce una emisión de radiación. La luz emitida como resultado de este proceso tiende a ser de longitud de onda mayor que la radiación ultravioleta inicial, por lo que puede caer en la región del espectro visible.



Para el caso que nos ocupa podríamos simplificar el proceso de la siguiente forma:

El estudio mediante fotografía de la fluorescencia provocada por la radiación ultravioleta en obras de arte permite diferenciar zonas aparentemente iguales en una inspección ocular normal y que en realidad son de naturaleza distinta. Se empieza a utilizar con este fin a partir de la comercialización de la lámpara de mercurio en los años 20.

El uso más extendido de esta técnica es sobre las pinturas. La capacidad de fluorescencia de un gran número de sustancias cambia con las alteraciones químicas y físicas producidas por el paso del tiempo. Así, los materiales antiguos tienden a fluorescer de manera distinta a los nuevos. Aprovechando esta circunstancia, la fotografía de la fluorescencia inducida por radiación ultravioleta nos permite una primera aproximación del estado de conservación de la superficie pictórica: presencia de repintes, añadidos y barnices.

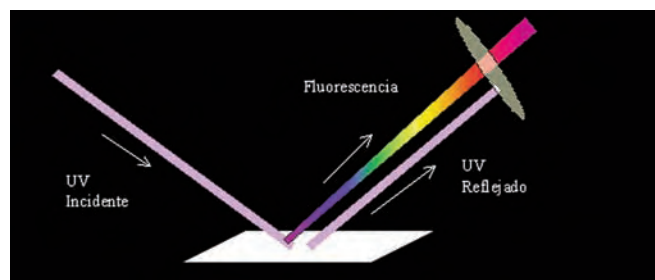
Los resultados de esta técnica por sí sola no deben ser utilizados de manera decisoria para una intervención o para extraer conclusiones en el estudio de una pintura. Se trata más bien de un método que dirige nuestra atención hacia determinadas regiones de la obra sobre las que se debe aplicar otras técnicas de mayor precisión.

METODOLOGÍA DE TRABAJO:

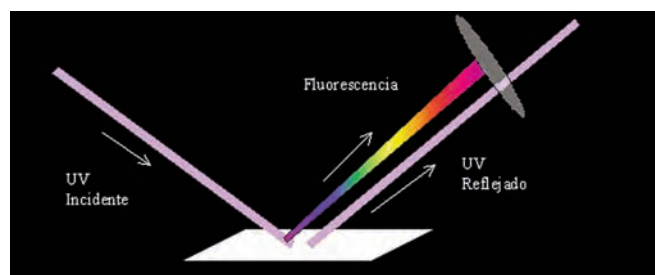
Para llevar a cabo esta técnica es necesario una fuente de radiación ultravioleta libre de contaminación de luz visible y una cámara fotográfica a la que se puedan adaptar filtros que eliminen el ultravioleta reflejado. La contaminación visible de las fuentes ultravioletas está generalmente filtrada de fábrica en las

lámparas comercializadas para estos fines. El ultravioleta reflejado se filtra en la cámara utilizando filtros del tipo Wratten 2A, Wratten 2B y Wratten 2E, que impiden el paso a la cámara de la mayor parte de radiaciones con longitudes de onda menores a 405 nm, 390 nm y 415 nm respectivamente.

El esquema del proceso es el siguiente:



Otra aplicación de esta técnica es el estudio del ultravioleta reflejado ya que podría aportar datos sobre diferentes pigmentos blancos, si bien esto no ha sido suficientemente estudiado. Su realización requeriría, además de un material sensible de alto contraste, un filtrado en la cámara opuesto al del esquema anterior, es decir:



BIBLIOGRAFÍA

- AITKEN, M.J *Physics and Archaeology*. Oxford,1974 .
- ALBA, L et GONZÁLEZ, A “Uso de la luz ultravioleta para el estudio del estado de conservación de la pintura de caballete” in *II Congreso del GEIIC “Investigación en Conservación y Restauración”*, Barcelona, 2005.
- ANTELO, T; DEL EGIDO, M; GABALDÓN, A; VEGA, C et TORRES, J “El proyecto VARIM: Visión Artificial aplicada a la Reflectografía de Infrarrojos Mecanizada”, *Innovación tecnológica en conservación y restauración del Patrimonio. Tecnología y Conservación del Patrimonio Arqueológico I*, 2006.

- ANTELO, T; GABALDÓN, A et VEGA, C “Proyecto VARIM (Visión Artificial aplicada a la Reflectografía de Infrarrojos) y sus aplicaciones”, *Tecnología y Calidad* nº 50, 2004.
- ANTELO, T; GABALDÓN, A et VEGA, C “El procedimiento radiográfico como técnica de estudio de los metales históricos”, *2º Congresso latino-americano de restauração de metais, MAST*, Rio de Janeiro, 2005.
- ANTELO, T; GABALDÓN, A et VEGA, C “Técnica radiográfica aplicada al estudio de la pintura contemporánea”, *VI Reunión del Grupo de Arte Contemporáneo del GEIIC*, Madrid, 2005.

ARNOLD, C.R; ROLLS, P.J. et STEWART, J.C.J.
Fotografía aplicada
, Barcelona ,1974.

BILLINGE, R; CUPITT, J; DESSIPRIS, N et SAUNDERS, D “A note on an improved procedure for the rapid assembly of infrared reflectogram mosaics” in *Studies in Conservation*, Vol 38, No. 3, 1993.

BURMESTER, A et BAYERER, F “Towards improved infrared reflectograms” in *Studies in Conservation*, Vol. 38, No. 2, 1993.

CHANU, P.L “ Dessin sous-jacent et histoire de l’art “ in *Téchne*, n°2.1995.

CODDINGTON, J, “The use of infra-red vidicon and image digitiz software in examining 20th-century works of art”, in *AIC paintings specialty group postprints*. Washington, 1991.

CREAGH, D.C et BRADLEY, D.A *Radiation in Art and Archeometry*, Elsevier, 2000.

DELANEY, J.K EASTAUGH, N “Digital image processing of infrared reflectographs and X-ray images” in

2.2. Datación

T .Calderón; A. Millán y P. Beneítez

Universidad Autónoma de Madrid. Laboratorio de Datación y Radioquímica

38

Resumen

Este capítulo tiene por objeto el estudio de los principales métodos de datación utilizados en la fechación de objetos de interés histórico artístico. La división de los métodos científicos conocidos en directos e indirectos, responde simplemente mas a una necesidad de contar con un esquema, que simplifique su estudio, que a otra cosa. Se estudiarán, además, algunos aspectos relativos a la autenticación por entender que la misma tiene importantes implicaciones en el mundo del arte.

1.- Datación: Principios, generalidades y clasificación de los métodos.

Existen varias definiciones validas para el termino datar que nos pueden servir de ayuda para aclarar este concepto; por ejemplo, aquella que propone datar en los siguientes términos: “ **Datar: poner la data o determinarla si no se conoce**”. Esto es, situar un suceso, objeto o fenómeno en el tiempo y de acuerdo con un calendario y, si no se conoce, determinarla mediante la utilización de algún método científico.

No es fácil, establecer de forma cronológica aquellos sucesos científicos que han ido jalonando la historia de la datación para llegar al grado de conocimiento y precisión de las técnicas que hoy disfrutamos. La Tabla II.1, trata de ofrecer una visión panorámica de tales sucesos.

El objetivo más importante de cualquier método de datación es encontrar un dispositivo (o coloquialmente, un “reloj”) que comience a medir, en una escala de tiempo asumible, en el momento histórico, o geológico que nos interesa, hasta nuestros días. Esto que parece sencillo es tremendamente complicado. Piense sino, ¿qué tiene en común la fecha de la ultima glaciación en Europa con el comienzo de fabricación de las primeras cerámicas Noc en África? La primera pregunta tendremos que contestarla en miles de años, la siguiente en cientos.

Es evidente, que el único testigo presente al día de hoy del momento de creación de cualquier obra, es ella misma o los materiales que estuvieron “presentes” cuando trabajó con ellos el artista. Parece lógico la utilización de estos materiales cuando se piensa en datación. La cuestión es el encontrar que tipo de propiedad comienza a variar en el mismo instante que el artista decide ejecutarla o, por ejemplo, cuando las legiones romanas se instalan en Mérida. ¿Difícil no?

Afortunadamente el descubrimiento de algunos fenómenos físicos y químicos, tales como, los radionucléidos, sus relaciones isotópicas, el alcance de su vida media, o fenómenos de acumulación de “daño” por los materiales, han servido para empezar a racionalizar este fenómeno de la datación y sus diversos métodos o *relojes*.

La historia de la datación y sus métodos es una historia de relojes con diversos mecanismos y si se quiere una historia de *rocas y relojes*.

Antes de establecer cualquier clasificación relativa a los de métodos de datación se hace inevitable hablar de la existencia de dos términos muy utilizados, me refiero a datación

Tiempo	Comentario
1872 A.C.	Los estudios de astronomía egipcios realizados en esta época permiten la fecha-ción de las primeras cinco dinastías.
400A.C	Herodoto, comparando los volúmenes de los depósitos aluviales acumulados por la sedimentación anual calcula en 20.000 años el tiempo necesario para formar el delta del Nilo.
Siglo XVIII	El estudio de la Biblia proporciona una edad de 4000 años para la Tierra.
1903	Rutherford usando la ley de decaimiento radiactivo calcula la edad de la Tierra en 500 Millones de años.
1907	Boltwood, asumió que el Plomo era el término estable de las series del Uranio y calcula una edad similar a la de Rutherford.
1938	Nier, establece las bases conceptuales para los futuros trabajos sobre datación isotópica.
1946	Comienzan los avances experimentales en medidas de razones isotópicas por espectrometría de masas. Se inician los métodos isotópicos conocidos.
1953	Primeros trabajos de Daniels & col sobre datación por Termoluminiscencia.
2005	Últimos trabajos de datación utilizando N.R.A. (Nuclear Reaction Análisis).

Tabla II.1.- Evolución de hechos significativos en la datación

absoluta y datación relativa. Existe una clara diferencia entre ambos términos; la data absoluta da la edad real y precisa de un objeto o acontecimiento; la segunda, da la edad en relación con una cronología establecida. En otros términos, datación absoluta significa publicar o hallar dataciones de acuerdo a un calendario sidereal; esto viene normalmente expresado como un numero de años mas una especificación del calendario usado; por ejemplo, antes de Cristo (A.C.); desde el presente (Before Present, B.P.). La edad relativa ha sido utilizada ampliamente en algunas ramas de la Geología, y la Historia. En general un suceso puede ser datado por si mismo si es posible (absoluta) o por el contexto donde se halla, estrato, fósiles presentes...etc.(relativa).

Desde una perspectiva histórica el interés por la datación comienza en tiempos relativamente recientes. Así, en el siglo XVIII el descubrimiento de las ciudades Herculano y Pompeya provoco un gran interés hacia toda la cultura clásica. En esta época, la fechación de un determinado material arqueológico solía hacerse por algunos de estos métodos:

Escritos : Normalmente en las grandes culturas clásicas ha existido un conjunto de autores que han dejado testimonio escrito de un gran numero sucesos (Herodoto, Estrabón, etc.). El único problema radica en la mayoría de ocasiones en que la escala de tiempos usada no es la misma de hoy y esto da lugar a la confusión de lugares y nombres.

Inscripciones : En monumentos importantes y monedas es frecuente su fechación de acuerdo a un determinado tipo de calendario.

Estilística : En cerámicas y en escultura este estudio se conoce con el nombre tipología. Su estudio detallado ha permitido en numerosas ocasiones la datación de objetos no solo de manera puntual sino en periodos que pueden llegar en ocasiones de manera continuada a varios siglos.

No existe a “priori” ninguna clasificación sobre métodos de datación establecida ya que la misma puede realizarse en función a distintos criterios. Nosotros hemos optado aquí por aquella clasificación que tiene en cuenta la posibilidad de establecer un cálculo directo, o no, de la edad.

Los métodos indirectos más importantes son:

a) Estratificación.

Basado en la disposición en estratos de un sedimento, parte de unos supuestos históricos concebidos por Steno en el siglo XVII, estos son:

- Principio de superposición. Todos los estratos van acumulándose de manera secuencial y continuada de tal manera que el que encontramos a mayor profundidad es más antiguo que el estrato que aparece en un nivel superior.
- Principio de horizontalidad.

Todos los estratos cuando se forman lo hacen en capas más o menos horizontales.

- Principio de continuidad.

La formación de estratos se realiza de forma continua en el tiempo y en el espacio.

b) Datación por varvas.

Las varvas son capas sucesivamente dispuestas de material sedimentario depositado en lagos en los cuales la fracción arcilla y la fracción arena se alterna en bandas de color claro y oscuro. Su origen se explica por variaciones estacionales en el transporte del agua, relacionado, a su vez, con la fusión de glaciares. Su uso en datación esta ligado a la dendrocronología.

c) Bioestratificación.

Basado en los conceptos desarrollados por Smith en el siglo XIX cuenta con la asociación fósil- estrato. Es decir ambos coinciden en el tiempo, luego uno sirve para datar al otro.

d) Métodos estructurales.

Basados en la utilización de criterios y conceptos geológicos tales como los movimientos tectónicos, o aquel mas específico de la datación por impacto de meteoritos. Ambos métodos tratan de situar un suceso histórico dentro de una escala geológica

e) Trazas Biológicas: Palinología, paleontología y micro-paleontología.

Entre los métodos de datación indirecta mas utilizados están, sin duda, el estudio de microorganismos (micro paleontología), análisis de polen (palinología) y el de restos fósiles de animales (paleontología).

En Paleontología se parte de la base de estudios previos acerca de la evolución de las especies mediante los cuales fue posible establecer las edades relativas del terreno y estas asociarlas a determinados fósiles que aparecen en los mismos. Este argumento puede ser utilizado también a la inversa, es decir, los fósiles pueden caracterizar eras o periodos geológicos.

En Palinología se parte de la base de la posibilidad de coexistencia de varias especies vegetales en determinadas proporciones, siendo estas características de un determinado clima. Conociendo la curva de variaciones climáticas, establecida por métodos nucleares, la "datación" se puede conseguir comparando el *espectro* de polen recogido con las diversas combinaciones que existen en el presente, bajo las condiciones climáticas conocidas.

En micro paleontología, los organismos fósiles encargados de establecer relaciones evolución organismo vivo- era geológica (periodo) son microorganismos celulares.

En relación a los métodos de datación absolutos o directos, estos se pueden clasificar en base a criterios temáticos(o de áreas de conocimiento) de la forma siguiente (Fig.2.1):

Esto es, los métodos directos pueden clasificarse en aquellos que están basados en fenómenos nucleares y no nucleares. Los métodos basados en fenómenos no nucleares pueden ser de naturaleza química, física o biológica, dando así a una serie de métodos que iremos viendo mas adelante.

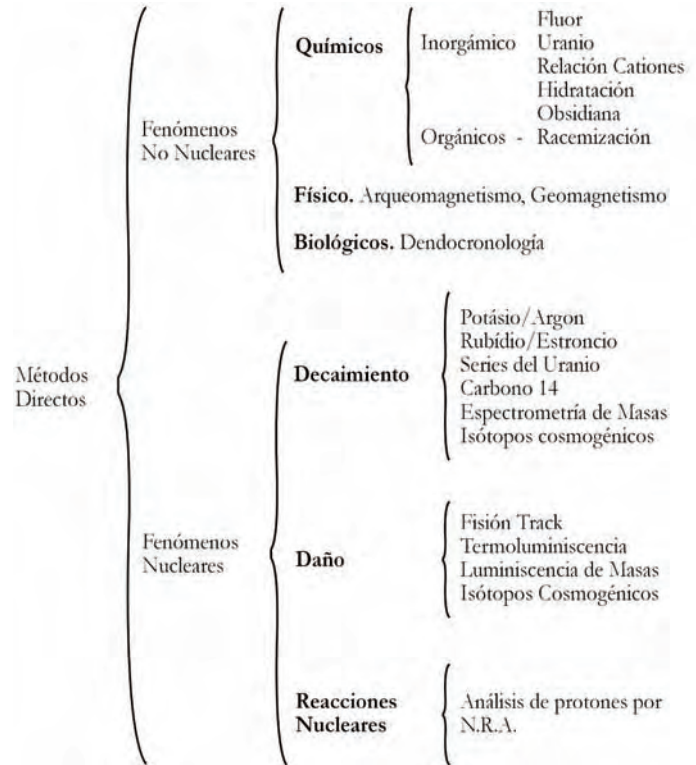


Figura 2.1.- Clasificación de los métodos de datación directos.

En relación con los métodos basados en fenómenos nucleares, todos tienen en común su existencia gracias a propiedades de los radionúclidos atómicos. Aquellos métodos basados en fenómenos de decaimiento, juntos con los correspondientes que consideran la acumulación de "daño" en función del tiempo, constituyen un conjunto de métodos de los más importantes.

Todos los métodos de datación tienen un límite superior y un límite inferior, siendo el primero aquel que representa el intervalo de tiempo máximo que es capaz de medir y el segundo desde donde o cuando puede empezar. Pues bien, si representamos en una grafica los intervalos de tiempo (superior e inferior) alguno de los métodos mas conocidos y los agrupamos según los métodos establecidos en la Figura 2.1, el resultado es aquel que se muestra en la Figura 2.2.

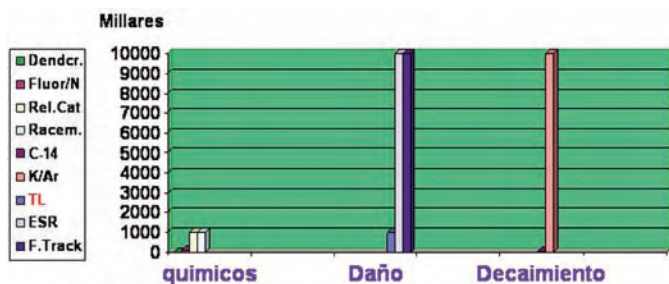


Fig.2.2 Escala comparativa de métodos de datación. En ordenadas tiempo en Miles de años, en abcisas métodos de datación clasificados en diversos grupos

A la vista de los resultados mostrados en la Figura 2.2, podemos establecer algunas conclusiones:

- Existen métodos de datación que sirven para medir tiempos muy grandes (millones de años) desde el origen de la Tierra hasta cientos de miles años desde el presente (K/Ar) y otros que miden desde el presente hasta miles de años del pasado (C-14). Es como ir desde el pasado al presente (primer ejemplo) o desde el presente al pasado (segundo ejemplo).

Es importante tener una idea del margen de tiempo que queremos medir. Ello nos dará una primera idea sobre posibles métodos a utilizar.

- Existe una relación muy estrecha entre métodos y material a utilizar. Por ejemplo, C-14 solo se utiliza si existe materia orgánica, el método de K/Ar sólo se utiliza con minerales ricos en potasio, etc.

Es necesario tener en cuenta la composición de nuestro objeto para ver posibilidades reales de datación.

Además, y en relación al material con que se pueda hacer la datación:

- Debe estar en cantidad suficiente o que el muestreo no represente un daño considerable o una pérdida irreparable de la obra.
- Cumplir con los requisitos que el método elegido considere necesario; por ejemplo, Termoluminiscencia considera especialmente no aptos aquellos materiales arqueológicos que se encuentran en la superficie de un yacimiento expuestos al sol, lluvia etc.
- Ser estable en el margen de tiempo considerado. Esto es, que no sufra ninguna transformación físico-química y que responda de forma continua en su interacción con el medio. Finalmente dos condiciones que debe cumplir cualquier método de datación absoluta que elijamos:
- El momento exacto para $t=0$ (tiempo de inicio de la cuenta para empezar a medir la propiedad que nos interesa y que es-*

tará directamente relacionada con el tiempo) debe poder ser establecido sin ninguna ambigüedad.

- El método elegido para medir el tiempo no debe estar influenciado por ninguna de las condiciones externas del medio ambiente.*

2.- Métodos basados en fenómenos no nucleares.

1- MÉTODOS QUÍMICOS.

Caracterizados por la aplicación de métodos ligados a esta rama de la ciencia.

a) Inorgánicos

Los denominados métodos inorgánicos tienen su razón de existencia en el estudio de procesos químicos relacionados con hechos de interés histórico. En otras palabras la puesta a "cero" de un reloj temporal tiene su origen en un determinado proceso químico. Entre los métodos más importantes tenemos los siguientes:

a-1) Método del Fluor.- Basado en la absorción de Fluor por los huesos después de la muerte. La concentración de Fluor es mayor cuanto más antiguo es el hueso.

a-2) Método del Uranio. Está basado en un efecto similar al anterior, dado que se han detectado un progresivo aumento de la concentración de Uranio (a nivel de partes por millón) en organismos muertos y antiguos con relación a los actuales.

a-3) Nitrógeno. Los organismos vivos contienen varias p.p.m. de nitrógeno mientras que la concentración cae a cero en aquellos muertos muy antiguos.

Aunque estos métodos pueden considerarse "directos", solo pueden ser utilizados para establecer edades comparativas en un contexto geológico muy bien definido. Las variaciones climáticas, cambios en el porcentaje de agua, o posteriores cambios inducidos por actividades humanas, pueden acarrear efectos notables que deben ser tenidos en cuenta a la hora de su utilización de forma absoluta. En otras palabras;

"Las velocidades de reacción deben permanecer constantes a lo largo del tiempo"

Esto significa que, las velocidades de una reacción son constantes si las condiciones medioambientales permanecen inalterables. Cualquier variable que cambie en estas condiciones se traduce en errores de aplicación en el cálculo de la edad.

a-4) Datación por determinación de cocientes de cationes (CR *dating*) .

Las denominadas “pátinas” o “barnices del desierto” son capas de alteración superficial que aparecen en las rocas y suelen estar localizadas en climas áridos. Estas pátinas contienen, en la mayoría de los casos, altos porcentajes de Hierro (Fe) y Manganese (Mn) que dependiendo de su origen puede ser biogénico o por movilización del mismo en los materiales del desierto.

El establecimiento de edades basada en el calculo de concentraciones de diferentes cationes esta basada en la determinación de elementos de constitución minoritaria en la patina que no dependen de los factores que afectan a la deposición del manganeso. La premisa de la técnica de datación CR es que con el tiempo algunos cationes , tales como Na, Mg, K y Ca, son lixiviados de la pátina, y su relación con otros cationes menos móviles, tales como el Titanio(Ti) cambia . La disminución de la razón $Na^+, Mg^+, K^+ Ca^{2+} / Ti$ o cualquier variación de la misma (por ejemplo, Ca: Ti) proporciona una indicación del periodo de tiempo que la patina ha sido expuesta a un proceso de meteorización (; Dorn, 1983; Dorn et al. 1986 , Duerden et al. 1986; Bierman, & Gillespe 1991).

La hipótesis establecida en este método puede ser explicada de la siguiente manera: Los cocientes de concentración de elementos contenidos en pátinas de un lugar dado deben proporcionar una secuencia de edades relativas en función de su antigüedad. Es decir, existe una relación entre algunos componentes químicos de la patina y su enriquecimiento relativo en función de la edad. Así, si puede calcular la edad absoluta de diferentes superficies (por ejemplo con la técnica de K/Ar), estos datos pueden utilizarse para establecer una curva de correlación entre edad y cociente de cationes (Curva Patrón) que proporcionaría estimaciones de las edades de las patinas en la región donde la relación fue establecida.

a-5) Hidratación de la obsidiana.

Este método esta basado en la capacidad de absorción de moléculas de agua (hidratación) por ciertos materiales, en este caso la obsidiana una variedad de vidrio volcánico.

Se supone que una superficie fresca absorbe lentamente agua y que con el transcurso del tiempo se genera una capa lo suficientemente significativa para ser medida. La velocidad de crecimiento de esta capa de hidratación depende de algunos factores tales como la temperatura, composición química de la misma obsidiana y en menor proporción de la humedad misma del suelo (Michels & Bebach, 1973; Michels 1971).

Este método ha sido utilizado en ocasiones donde la fechación obtenida para la obsidiana ha podido ser contrastada por otros métodos, por ejemplo ^{14}C . En este caso la existen-

cia de niveles intermedios a aquellos datados se podía fechar por este método que resulta ser más económico al ^{14}C .

Es importante recordar que la edad de hidratación obtenida a partir de la obsidiana está directamente relacionada con la edad de fabricación del artefacto, fecha en la que se fracturó la misma y se dejó la superficie fresca. Por el contrario, la edad de la obsidiana es una edad geológica (más antigua) que podría calcularse por otros métodos, por ejemplo *nuclear tracks*.

b) Orgánicos.

b-1) - Racemización de aminoácidos.

Los aminoácidos son aquellas partes sencillas que forman la parte esencial de las macromoléculas que constituyen la parte esencial de los seres vivos. Aunque la mayoría de estas grandes moléculas se deterioran rápidamente cuando un organismo muere, existen algunas excepciones que permite analizar materia orgánica pasado algunos miles de años desde la muerte del mismo; así por ejemplo, el colágeno de los huesos, queratina de los cabellos, dentina de los dientes, están entre estos compuestos.

Algunas de estas moléculas se dicen que son óptimamente activas y exhiben la propiedad de desviar el plano de la luz polarizada, a la izquierda (llamados compuestos levógiros -L) o la derecha (compuestos dextrógiros D). La existencia de formas D y L de una misma sustancia se denomina formas Isómeras. Las dos formas isómeras pueden transformarse una en otra, fuera de un organismo vivo, y a la razón D/L se le conoce con el nombre de razón enantiomérica.

Todos los organismos vivos, usan para la síntesis de sus proteínas solo isómeros -L, siendo entonces la razón D/L = 0 . No obstante, a la muerte del mismo comienza un proceso que se llama de *racemización*, en el mismo la relación D/L =0 pasa, a lo largo del tiempo, a una relación D/L =1. La velocidad con que se realiza el proceso en el tiempo constituye uno de los factores que limitan el método. Para caracterizar un proceso de racemización debemos conocer la velocidad de esta reacción

$$\ln \frac{1+D/L}{1- D/L} - C = (1+ K)K_L \cdot t \quad (1)$$

donde:

(D/L) = Relación entre los enantiomeros del aminoácido. Esta relación suele ser obtenida mediante análisis experimental de la muestra problema mediante varias técnicas, tales como Cromatografía de gases, Cromatografía líquida

(HPLC), combinación de Cromatografía de gases- espectrometría de masas (GC-MS).

C =Factor relacionado con la racemización inducida experimentalmente.
t = tiempo.
 K_L = Cte. de equilibrio de la reacción de racemización.

Con la racemización de aminoácidos la puesta en marcha del reloj comienza con la muerte del individuo, aunque el fenómeno en si mismo esta controlado por una reacción química. La velocidad de esta reacción esta fuertemente controlada por; (1) la temperatura y (2) la presencia / ausencia de agua.

La calibración del método de racemización puede realizarse por cualquier método de datación absoluto (Series de U, Luminiscencia) de manera que a partir de los resultados obtenidos se pueden convertir relaciones isoméricas en edades numéricas.

En un principio y de manera genérica se puede afirmar que cualquier producto derivado de la actividad orgánica puede ser un material potencialmente válidos para la realización de datación por racemización de aminoácidos. No obstante, en la Tabla II.2 se presentan algunos materiales preferentemente utilizados para la datación por este método.

Quizás entre las principales ventajas de este método, teniendo especial consideración hacia la toma de muestras (lugares que conserven la temperatura y humedad constantes), es que cualquier organismo vivo puede ser datado directamente sin necesidad de recurrir a otros métodos por comparación. También es un método que viene a cubrir ese vacío existente en el tiempo entre los métodos de C-14 y K/Ar, pudiendo llegar hasta los 100.000 años de edad dependiendo de la molécula utilizada.

Algunos ejemplos más notables de aplicación se han realizado sobre pinturas rupestres cuyo color es de naturaleza orgánica.

2 - MÉTODOS FÍSICOS.

a) **Arqueomagnetismo y Geomagnetismo.**

Ambos métodos tienen en común el estudio y medida de las propiedades magnéticas, aunque se diferencian en los materiales, arqueológicos para el primero y geológicos para el segundo.

El principio en que se basa su aplicación al campo de la datación esta relacionado con el momento magnético de los materiales que se crea en los mismos después de que estos hayan sido calentados o inmediatamente después de su cristalización. Todos los materiales conocidos se agrupan en tres categorías según sus propiedades magnéticas: Diamagnéticos, paramagnéticos y ferromagnéticos.

Los materiales diamagnéticos son aquellos que se magnetizan débilmente en dirección opuesta a la del campo aplicado, pero los momentos magnéticos se reorientan al azar cuando este desaparece. Es decir, las sustancias diamagnéticas, cuando se las coloca en un campo magnético, se imanan en sentido contrario al campo. Los materiales paramagnéticos son aquellos que colocados en presencia de un campo magnético se imanan en sentido del campo aunque muy débilmente. Finalmente las sustancias ferromagnéticas son aquellas que se imanan fuertemente. Cuando se aproximan a un imán, el campo magnético de este los imana por inducción. Los materiales ferromagnéticos pueden retener una magnetización remanente, esto es, una magnetización que permanece una vez que ha desaparecido el campo magnético externo.

Un material que contenga componentes ferromagnéticos puede poseer un magnetismo remanente natural que adquirió durante su formación en presencia del Campo Magnético Terrestre. A esta magnetización original y relacionada con la época de formación del material se la denomina *remanencia magnética primaria*.

Los materiales ferromagnéticos por excelencia son la Magnetita (Fe_3O_4) y los Hematites (Fe_2O_3), siendo estos los causantes del ferromagnetismo observado en los materiales arqueológicos.

MATERIAL	PARTES
Rocas sedimentarias (preferentemente)	Material orgánico contenido en ellas.
Restos de Gasterópodos	Conchas, opérculos
Lamelibranchios, Foraminíferos, ostracodos, equinodermos	
Peces, reptiles, mamíferos	Huesos y dientes
Aves	Huevos
Madera	Materia orgánica
Paleosuelos	Materia orgánica contenidos en ellos

Tabla II.-2. Muestras capaces de datarse por Racemización.

Los trozos de barro cocido por el fuego contienen pequeñas cantidades de material ferromagnético, que se imanaron en la dirección del campo magnético terrestre existente en el momento del enfriamiento. Es decir, los restos arqueológicos adquirieron una magnetización termorremanente que marca la última fecha de su calentamiento. Si conocemos de qué modo ha cambiado el campo magnético terrestre en los últimos miles de años, podremos deducir la edad del yacimiento por la dirección de su imanación. Este método de datación no es un método de datación absoluto, aunque sí directo, ya que lo que se hace es fechar por comparación con una curva patrón, creada a partir de restos datados por otras técnicas.

3- MÉTODOS BIOLÓGICOS. DENDOCRONOLOGÍA.

Este método está basado en el estudio de las secuencias de los anillos que son generados por un árbol durante su crecimiento. Esta variación suele representarse mediante unas representaciones gráficas en las que se disponen los años en abscisas y el espesor de los anillos (en escala logarítmica) en ordenadas (Figura 2.3) .

La operación básica de datación, llamada sincronización, consiste en una comparación de las posiciones relativas de dos curvas entre sí. Una de ellas la patrón y la otra aquella curva generada por la muestra problema (Fig.2.3). Cuando las dos curvas coinciden habremos datado un suceso.

La utilización de este procedimiento es muy dependiente de la especie arbórea que se desarrolle en el país o región objeto de estudio. A este respecto, es conveniente saber que no todas las especies arbóreas son susceptibles de aplicación del método ya que la definición de los anillos debe ser clara. En España, el roble, junto con el pino, abeto, enebro y sabinas son las especies más utilizadas.

Aunque su utilidad, como se ha visto, no va más allá de unos pocos miles de años, tiene el mérito de su utilización para la calibración del C-14.

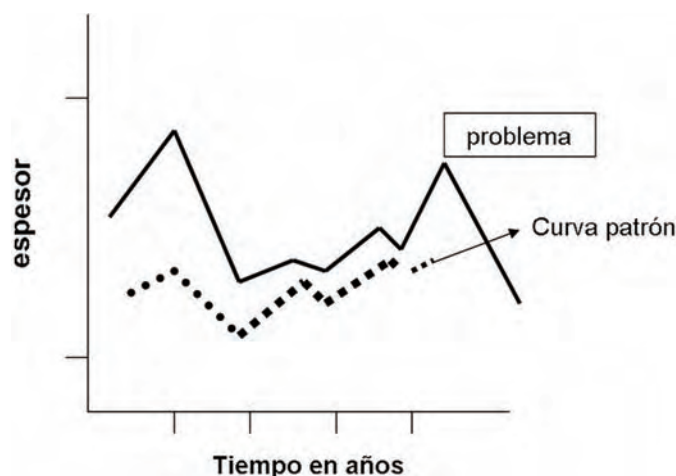


Fig.2.3. Curvas de sincronización. En continuo la curva patrón ; en discontinuo la curva que representa el suceso a datar.

3. MÉTODOS BASADOS EN FENÓMENOS NUCLEARES.

Representan un conjunto de métodos, muy numerosos, cuyo principio para el cálculo de la edad está basado en las conocidas leyes fijas de desintegración nuclear. Las leyes que gobiernan este fenómeno son tan precisas y constantes a lo largo del tiempo que permiten la existencia de una serie de métodos de datación útiles en campos de la arqueología o geología. Los métodos existentes se clasifican en tres categorías:

- a) Métodos basados en fenómenos de decaimiento.
- b) Métodos de daño.
- c) Reacciones nucleares.

a) .- Datación por métodos basados en fenómenos de decaimiento

Entre la diversidad de métodos existentes tenemos:

- i) Aquellos cuyo cálculo de la edad está basado en el conocimiento de la constante de desintegración y la concentración inicial del radioisótopo (^{14}C , por ejemplo). En este caso la datación consiste en comparar la concentración de radioisótopo inicial con aquella determinada en un momento determinado.
- ii) Aquellos en que la concentración del radioisótopo “primario” o (“padre”) en el instante inicial ($t=0$) se desconoce . En este caso el cálculo de la edad tiene que deducirse de la razón elemento padre / elemento hijo.

A continuación presentamos las bases de algunos métodos de datación basados en fenómenos de decaimiento

a-1) Método del Rubidio (Rb) –Estroncio. (Sr)

La ecuación general para obtener la edad de un suceso puede obtenerse a partir una ecuación que expresa el decaimiento de un suceso radiactivo, así:

$$N = N_0 + P (e^{\lambda t} - 1) \quad (2)$$

N = cantidad de isótopo radiactivo “hijo” presente en la actualidad.

N_0 = Cantidad de isótopo radiogénico “hijo” que estaba presente inicialmente.

P = concentración de isótopo padre presente.

λ = constante de decaimiento.

T = tiempo

$$T = \frac{1}{\lambda} \log \left\{ 1 + \frac{\left(\frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}} \right)_m \left(\frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}} \right)_i}{\left(\frac{^{87}\text{Rb}}{^{86}\text{Sr}} \right)_m} \right\} \quad (3)$$

Esta ecuación se transformara en nuestro caso (Roth y Poty, 1989) donde ^{87}Sr y ^{87}Rb son las concentraciones de Estroncio 87 y Rubidio 87 al día de hoy y ^{87}Sr es un valor inicial, desconocido en la actualidad.

El Rb y Sr son elementos químicos que suelen estar presentes en varios tipos de rocas como elementos traza (normalmente en concentraciones menores al 0,5 %). El Rb suele estar disperso en minerales potásicos (biotita, moscovita y feldspatos alcalinos entre otros) y no forma ningún mineral propio. El Estroncio suele estar presente en todos aquellos minerales ricos en calcio, dado que Ca y Sr tiene radios iónicos parecidos, particularmente en silicatos (plagioclasas).

Dado el origen de las muestras su recogida en el campo debe realizarse en presencia de un experto geólogo que defina el problema y sitúe las mismas en su verdadero contexto. El tamaño de muestra suele ser entre 10 – 50 Kg., dependiendo de la naturaleza y el contenido de los elementos a analizar.

La determinación del Rb/Sr suele realizarse por varios procedimientos químicos entre los que destacan: a) Fluorescencia de rayos X. -Suele ser un método de aproximación primario en la selección de aquellas muestras potencialmente más interesantes. b) Espectrometría de masas. En este paso se calibra la muestra con algún estándar incluido en la misma. c) Columna de intercambio iónico (resinas) y posterior análisis por espectrometría de masas.

a-2) Método de Potasio (K) –Argón (Ar)

Los principios del método K/Ar fueron establecidos a mediados del siglo XX concretamente en 1948 por Aldrich & Nier. Desde entonces, ha sido utilizado ampliamente en ciencias de la tierra por dos razones: a) pueden datarse gran cantidad de materiales geológicos y b) en comparación con otros métodos (Rubidio /Estroncio, Series del Uranio,...etc.) es mas fácil y barato.

El principio del método K/Ar es relativamente sencillo. El ^{40}K , es uno de los isótopos del potasio, este es radiactivo (período: $1,25 \cdot 10^9$ años) y decae a ^{40}Ar . Si la constante de decaimiento se conoce, y las cantidades de isótopo padre e hijo pueden ser determinadas, la edad puede ser calculada.

Así pues, el calculo de la edad vendría dado a partir de de la expresión :

$$T = \frac{1}{\lambda_{\xi} + \lambda_{\beta}} \log e \left\{ \frac{{}^{40}\text{Ar}}{{}^{40}\text{K}} - \frac{\lambda_{\xi} + \lambda_{\beta}}{\lambda_{\xi}} + 1 \right\} \quad (4)$$

donde :

λ_{ξ} y λ_{β} son constantes que se refieren a las velocidades de decaimiento de ^{40}K a ^{40}Ar y ^{40}K a ^{40}Ca , respectivamente.

Normalmente, la concentración de ^{40}Ar de las muestras se realiza en la mayoría de laboratorios por el método de dilución y espectrometría de masas. En relación al potasio, su

análisis puede determinarse por una serie de técnicas que incluyen; fotometría de llama, absorción atómica, activación de neutrones, y espectrometría de masas.

a-3) Método de Series del Uranio.

Este método esta basado en el decaimiento del U-238, el cual tiene un periodo de semidesintegración de $4,5 \cdot 10^9$ años (muy largo) y una abundancia relativa del 99,24 %.

La principal dificultad del método radica en la separación de las especies radiogénicas que se desean.

Responde a la ecuación general:

$$T = \frac{1}{\Lambda} \ln \frac{\text{Pb -206}}{\text{U-238}} \quad (5)$$

Sabiendo que lo que medimos es la proporción U-238 que se ha desintegrado en la cadena, que será igual a la cantidad de Pb radiogénico formado.

Los minerales a los cuales se puede aplicar este método: Todos aquellos que contengan Uranio como elemento mayoritario o como trazas; por ejemplo, monacita, micas de uranio, materiales graníticos, espeleotemas etc.

Entre las aplicaciones más destacadas figuran aquellas aplicadas a la Geología; por ejemplo, datación de formación de las diversas glaciaciones basadas en la fechación de distintas unidades de depósitos de hielo; datación de depósitos sedimentarios marinos; estudios de paleoclimas, etc.

Limites:

No tiene límite inferior para la datación de materiales recientes. El límite superior está en 350 años debido a que es el máximo periodo en que se puede cuantificar el U-238, que equivale a una detección de $5 \cdot 10^{-8}$ p.p.m. de Uranio.

a-4) Método del Carbono 14.

Como es bien sabido, y bajo ciertas condiciones, el decaimiento del carbono radiogénico puede ser utilizado como reloj para medir la edad. El carbono natural tiene dos isótopos estables; uno con masa 12 (99% de abundancia) y una fracción pequeña con masa 13 (1%). Además, existe un radioisótopo de vida mas larga (^{14}C), el cual decae emitiendo un electrón a Nitrógeno (^{14}N). El decaimiento nuclear esta caracterizado por la llamada vida media, la cual describe el tiempo en el que el numero de átomos radiactivos se reducen a la mitad. Esta vida media del ^{14}C ($t_{1/2} = 5730$ años) representa un tiempo ideal basado en la historia del hombre sobre un periodo de 50.000 años. El carbono-14 presente en la naturaleza se produce por la acción de los rayos cósmicos que interaccio-

nan con la atmósfera. El flujo de rayos cósmicos primarios consiste fundamentalmente en protones que interaccionan con los constituyentes de la atmósfera dando lugar a un nuevo flujo de neutrones secundarios (Fig.2.4).

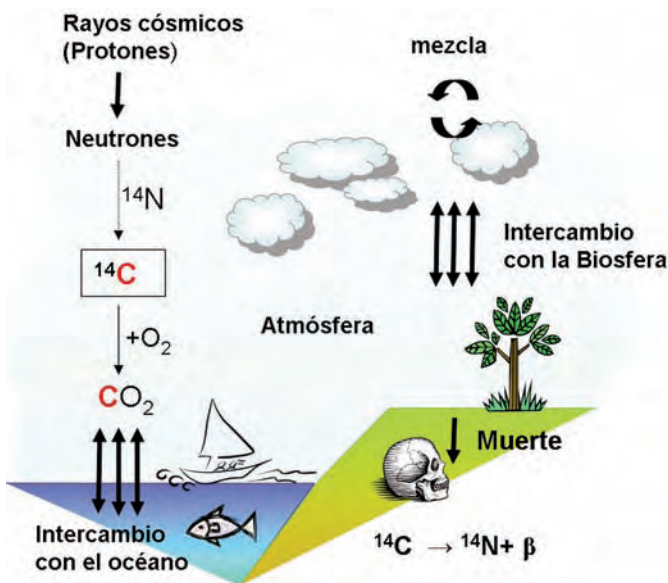


Fig.2.4.- Ciclo de carbono

Estos neutrones pueden reaccionar con el Nitrógeno del aire produciendo pequeñas cantidades de ^{14}C (aprox. 2 átomos/min/cm²). Los átomos de ^{14}C se oxidan a CO_2 , que constituye el componente estable que encontramos en la atmósfera (CO_2 -0,02 %). Debido a la naturaleza gaseosa del CO_2 este se mezcla bien en aguas oceánicas y en la biosfera. Mientras el mecanismo de producción y todo el sistema de intercambio no varía con el tiempo, existe una concentración establecida de equilibrio (A_0) de ^{14}C en la atmósfera. Las plantas asimilan el carbono a través de la fotosíntesis de la atmósfera y tiene así la misma concentración de ^{14}C que existe en la atmósfera. Con la muerte del organismo, el intercambio con la atmósfera cesa y la concentración de ^{14}C decae exponencialmente (A) con el tiempo de acuerdo a la ecuación:

$$A = A_0 \cdot e^{-kt} \quad (6)$$

Estando la constante K relacionada con la vida media

$$k = \ln 2 / t_{1/2} \quad (7)$$

La variable t puede entonces ser calculada mediante la fórmula:

$$t = 1/K \ln(A/A_0) = 8267 \ln(A/A_0) \quad (8)$$

Así, la medida de la concentración A permite determinar la edad (t) conociendo la concentración inicial A_0 . La con-

centración A_0 al año de referencia de 1950 corresponde a 13,6 decaimientos de ^{14}C por minuto para 1 gramo de carbono o una razón isotópica $^{14}\text{C}/\text{C} = 1,2 \cdot 10^{-12}$

Existen tres métodos para medir la actividad residual del C-14: espectrometría Líquida de Centelleo (ELC); Contador Proporcional de Gas (CPG) y AMS. ELC y CPG son técnicas radiométricas mientras que AMS mide concentraciones de iones directamente.

a-5) Método A.M.S. o Espectrometría de Masas.

En la técnica convencional de datación radiométrica por ^{14}C solo se puede medir el decaimiento de los átomos del radionucléido ^{14}C , siendo los mismos muy pocos con relación ^{14}C presentes en la muestra. Sin embargo este problema puede ser evitado utilizando técnicas de Espectrometría de Masas (A.M.S.; Analysis Mass Spectrometry).

La técnica de AMS utiliza un acelerador de partículas como una parte mas de un proceso que tiene como objetivo fundamental el filtrado de radionúclidos de masa parecida (por ejemplo, ^{14}N ; ^{12}C ; etc.) . El material que se va analizar se convierte en un haz de iones, las partículas aceleradas a energías del orden de MeV (millones de electronvoltios) y después son analizadas por un espectrómetro de masas (Figura 2.5).

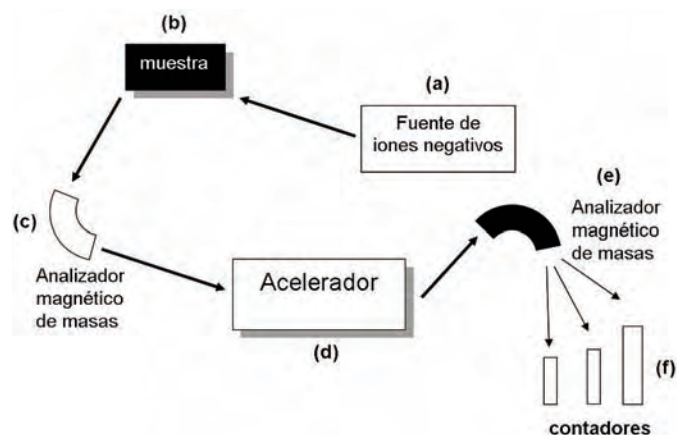


Figura 2.5. Diagrama esquemático de AMS, La muestra de material para ser analizada (b) es bombardeada por iones que emergen desde la fuentes correspondiente (a). Los iones de carbono negativos son arrancados de la muestra y posteriormente analizados (c) . Posteriormente son acelerados en un Acelerador a energías del orden de MeV (d) . En esta fase los iones negativos cambian de signo (en el stripper). Los iones emergentes son nuevamente analizados y clasificados en el Analizador Magnético (e). Finalmente se realiza el conteo individual de partículas de masa 14 en los correspondientes contadores (f)

a-6) Decaimiento exponencial “in situ” de radionúclidos de larga vida.

Algunos radioisótopos de larga vida como el ^{10}Be , ^{26}Al , ^{36}Cl y ^{41}Ca se producen in situ en los horizontes superficiales de la Tierra por interacción de rayos cósmicos se-

Material	Cantidad		Comentario
	¹⁴ C (gr)	AMS	
Carbón vegetal	5-10	0,1-1 gr.	El carbón puede ser encontrado en varios contextos; por ejemplo, dentro de cerámicas, en suelos o pinturas rupestres.
Granos de semillas			Forman parte de la alimentación y de la misma actividad agrícola humana.
Morteros			Aunque su composición es mayoritariamente de Carbonato Cálcico, es frecuente la presencia de restos vegetales y carbón en los mismos.
Hierro en armas, esculturas.			Puede tener restos de carbón del proceso de fundición.
Madera	10-12	5-10 mg.	Sólo bajo circunstancias muy especiales, o cuando se encuentra en grandes cantidades, la madera resiste un proceso de descomposición. Para AMS las maderas mas analizadas suelen ser objetos de gran valor artístico o histórico, tales como pinturas, estatuas... etc.
Papel, papiro, textiles		mg	La toma de muestra suele resultar difícil
Cerámicas			En ocasiones la arcilla con que se fabricó la cerámica puede contener materia orgánica o esta puede ser añadida.
Huesos	100-200	1 gr.	Se data a partir de la concentración en colágeno.
Cáscara de huevo			Mayoritariamente constituida por carbonato cálcico aunque con restos proteicos.
Marfil			Como el hueso, también es posible datarlo.
Conchas	35	15 mg.	Las conchas marinas suelen ser muestras frecuentes para su datación por ¹⁴ C, el único problema es que frecuentemente suelen estar removidas de su lugar original. La aplicación de AMS suele ser la datación de la fracción orgánica de la concha ,más que el caparazón rico en Carbonato
Anillos de árboles	10-12	5-10mg.	Abarca dos aspectos: El primero tiene que ver con la datación de anillos de una determinado ejemplar para establecer una secuencia absoluta en Dendroconología y la segunda con la datación de aquellos anillos extremadamente delgados con poca muestra (AMS).
Muestras Marinas	30-100	1gr.	Supone la posibilidad de datar foraminíferos de muestras profundas para establecer relaciones de paleotemperaturas (¹⁸ O) con edad (¹⁴ C).

Tabla II.-3 Materiales que pueden ser datados por AMS y ¹⁴C.

cundarios (neutrones y muones) con algunos radionúclidos contenidos en las rocas. Estos radionúclidos producidos por estas reacciones son conocidos con el nombre de radiosótopos cosmogénicos. De todos ellos el mejor conocido sin duda, es el ¹⁴C, no obstante existen otros potencialmente útiles en el campo de la datación, entre ellos aquellos especificados mas arriba.

La concentración de tales radioisótopos se determina por AMS (Accelerator Mass Spectrometry) y consecuentemente se estima la edad de exposición de la superficie de la roca.

Esta técnica puede resultar útil , en casos determinados, en los rangos que van desde 5000 a 5 Millones de años. Ha sido aplicado con éxito en Valle de Cao (Portugal).

Entre las aplicaciones de datación de isótopos de larga vida cabe destacar algunas de ellas que exponemos a continuación:

¹⁰Be, para velocidades de crecimiento de nódulos marinos de manganeso. Datación de sedimentos marinos entre 0,15 a 15 Millones de años en hielos polares y vidrios naturales

^{26}Al , es un isótopo con una vida media de 716.000 años. Su presencia es extraordinariamente rara y todavía con grandes incertidumbres en el cálculo de concentraciones. Potencialmente útil en la datación de sedimentos marinos.

^{41}Ca . Es el isótopo más abundante del calcio después del ^{40}Ca . El isótopo ^{41}Ca decae a ^{41}K mediante la captura de un electrón, emitiendo radiación X de baja energía. La vida media está estimada en aproximadamente 100.000 años. Normalmente la producción de ^{41}Ca está dominada por un proceso de captura de un neutrón.

b) Métodos de datación basados en Daño.

b-1).- Fisión Track.

Es común que algunos materiales tales como vidrios, obsidias y algunos minerales (haluros alcalinos, silicatos) retengan elementos radiactivos en su estructura. Estos elementos mediante un continuo “bombardeo” de partículas alfa, beta y radiación gamma, llegan a crear microzonas en la estructura donde la misma ha sido prácticamente destruida. Estas zonas amorfas que pueden ser visualizadas mediante microscopía reciben el nombre de “tracks”. Si el contenido de los elementos radiactivos no varía, se admite que el daño que se produce a un determinado material es constante en el tiempo, luego puede tomarse como criterio inicial de datación.

El método consiste en apreciar y contar, mediante microscopía, los diferentes “tracks” (daño originado en un cristal) acumulados por efecto de la radiación interna. Estos defectos se suponen que proceden en su mayoría de fisiones espontáneas de ^{238}U , por lo que analizando el contenido de U y estableciendo una velocidad de formación de tracks en función de la concentración es posible establecer gráficas en el tiempo.

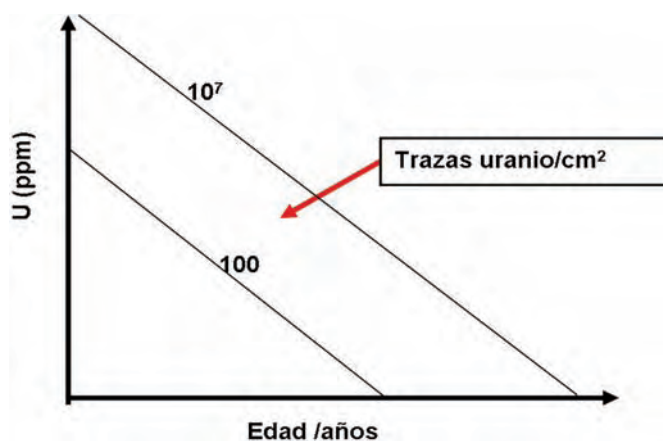


Fig. 2.6.- Variación del contenido en Uranio de un determinado material en función de la Edad. Como vemos el campo de datación viene limitado por rectas paralelas que marcan contenidos en trazas de uranio /cm² mínimo y máximo

La medida del contenido en Uranio suele realizarse por un procedimiento indirecto, esto es mediante el daño detectado en la misma muestra cuando es irradiada con neutrones térmicos. Estos generan la presencia de unos determinados *tracks* de acuerdo al contenido en Uranio presente.

b-2).- Métodos luminiscentes: Termoluminiscencia (TL)/ y Luminiscencia estimulada ópticamente (OSL).

Conocemos con el nombre de luminiscencia a un conjunto de fenómenos físicos que tiene por objeto el estudio la interacción de energía (rayos X, electrones, ultravioleta,... etc.), sobre la materia. Como resultado de esta interacción se estimula en la misma una respuesta en forma de luz que conocemos con el nombre de luminiscencia (un desarrollo mas amplio a estos temas pueden encontrarse en Chen & McKeever, 1997; Townsend et al., 1997). En otras palabras, bajo ciertas circunstancias (dependiendo del tipo de energía incidente), los materiales son capaces de emitir luz.

El termino Termoluminiscencia (TL) viene utilizado para describir el fenómeno por el cual ciertos materiales ,expuestos a radiaciones ionizantes, son capaces de emitir la información acumulada (en forma de daño) por la acción de un tratamiento térmico. y el tratamiento térmico (calor) sólo sirve para vaciar o estimular por relajamiento (vaciado) la energía acumulada.

Para que el fenómeno de TL pueda ser observado se establecen algunas condiciones:

- El compuesto a estudiar debe, preferiblemente, ser un sólido cristalino.
- Ser aislante o semiconductor.
- Haber sido expuesto a una fuente de energía radiante natural o artificial.

En estas condiciones cuando el sólido es calentado, de una manera progresiva y uniforme, emite luz. Dicha luz es independiente de la de incandescencia o de la propia emisión del sistema de calentamiento utilizado.

La luz emitida suele representarse en función de la temperatura aplicada al sistema (o muestra de estudio), dando lugar a una curva conocida con el nombre de **curva de termoluminiscencia (TL)** (Figura 2.7).

El principio mediante el cual es posible datar una cerámica por TL es relativamente fácil de entender. Esto es, sabemos que la cocción de una cerámica “libera” toda la información geológica de los componentes minerales de la misma y que por tanto, la Intensidad de TL (I_{TL}) sería igual a cero después de este procesamiento térmico. A partir de ese momento la muestra comienza nuevamente a recibir “información o daño” del medio ambiente hasta que se realiza su lectura de TL en el laboratorio. El tiempo transcurrido entre la cocción de la cerámica

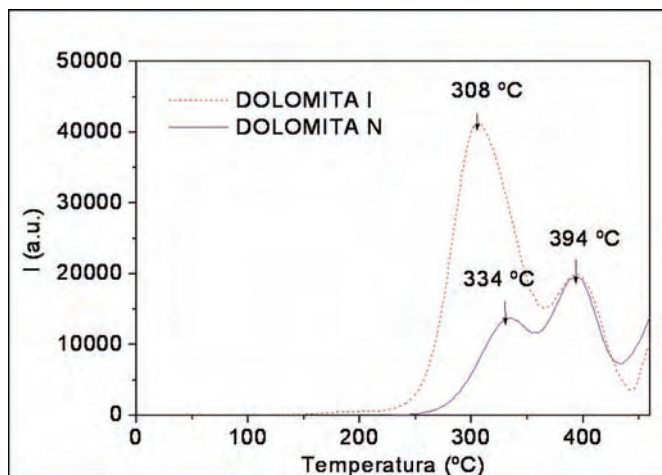


Figura 2.7.- Curva de termoluminiscencia.

ca (cuando se fabricó) y su lectura de TL en el laboratorio es la Edad con significado histórico o Edad Calculada. (Fig.2.8.).

Este concepto suele expresarse en términos matemáticos de la siguiente forma:

$$\text{Edad} = \text{Dosis Arqueológica total} / \text{Dosis anual} = D_T / D_A \quad (9)$$

Es decir, la edad en años es el cociente entre el daño producido (y almacenado en las correspondientes trampas) por la radiación recibida por la cerámica durante el enterramiento (Dosis Arqueológica Total) y el daño producido por la radiación media que recibe durante un año en ese punto (Dosis Anual).

Esta formula, en principio sencilla, se complica en la práctica al tener en cuenta todos los factores que influyen en la misma, como son la diferente contribución de los tres tipos de radiación en el proceso de ionización, la separación entre la radiactividad procedente de la cerámica y del terreno circundante, el contenido en agua de las muestras (el agua es un moderador para las radiaciones)...etc.

En función de lo que hemos expuesto anteriormente y en una primera aproximación podemos escribir la formula (9) de la siguiente forma:

$$\text{Edad} = \frac{\text{Dosis Total}}{K \cdot D_\alpha + D_\beta + D_\gamma} \quad (10)$$

Donde D_α , D_β , y D_γ son las contribuciones de cada tipo de radiación considerado y K es un factor de corrección de la Dosis Alfa (D_α) necesario, dado que la efectividad de producción de TL de esta radiación es menor que la correspondiente β . Este factor suele oscilar entre valores de 0,1 a 0,3.

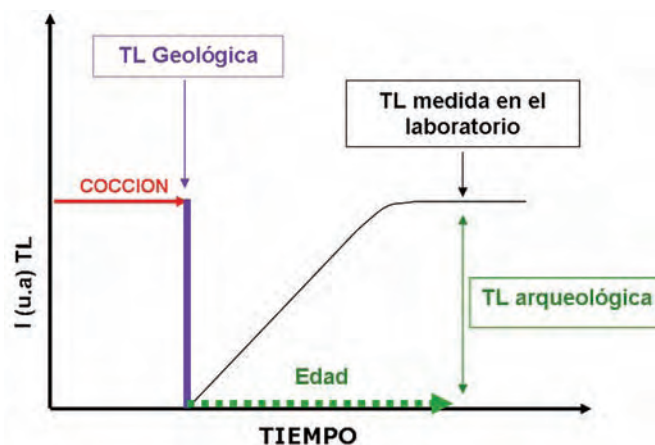


Fig.2.8 Diagrama de variación de la intensidad de emisión de TL y efecto de la cocción en las cerámicas.

La dosis Total recibida por la cerámica está relacionada directamente con la intensidad de la emisión de TL de la misma, existiendo diversos métodos para su cálculo:

- Técnica de grano fino (Zimmerman, 1971)
- Técnica de la inclusión de cuarzo (Flemming, 1970)
- Técnica del circón (Sutton y Zimmerman, 1976)
- Técnica del Feldespato Potásico (Mejhdal, 1983)
- Método de la Dosis Previa (Flemming, 1973)
- Método de la Sustracción (Flemming y Stoneham, 1973).
- Método de la Fototransferencia electrónica (Bowman, 1979)
- Método del carbonato cálcico. (Calderón et al.1997)

49

De todos ellos el más común el correspondiente de grano fino. Para la técnica de grano fino se seleccionan los granos minerales de una dimensión lo suficientemente pequeña para haber sido afectado por los tres tipos de radiación (de 4 a 10 μm), por lo que su emisión de TL será el resultado de la contribución ionizante de todos ellos. Al no hacer separación entre los distintos tipos de minerales, la curva de TL representa la emisión "total" de la cerámica, que se resuelve en un solo pico.

La cantidad de material cerámica para el cálculo de la Dosis Total es aproximadamente 0,1 gr.

De esta forma, la dosis total se desglosa en dos partes, la dosis beta equivalente (ED) y la corrección de supralinealidad (I), de modo que la formula (9) quedaría

$$\text{Edad} = \frac{\text{ED} + I}{K \cdot D_\alpha + D_\beta + D_\gamma} \quad (11)$$

Los problemas más usuales que se pueden presentar en la obtención de ED, son el decaimiento anómalo de la emisión o "fa-

ding” (Wintle, 1977,1978; Templer 1985,1988) y la TL espúrea (Cuomo et al 1998). El primero consiste en una reducción importante de la intensidad de TL inducida por radiación con el tiempo. Este problema puede conducir a observar una menor TL que aquella debida efectivamente a la dosis arqueológica.

La TL espúrea viene definida como aquella luminiscencia cuyo origen no está directamente relacionado con el binomio material - radiación y su presencia ha sido achacada a reacciones químicas, a la presencia de materia orgánica, o a fenómenos de adherencia superficial de partículas en la muestra (Aitken, 1974). No obstante, hemos de admitir que este problema ha sido prácticamente erradicado en la actualidad.

La dosis de radiación que recibe un resto cerámico durante su enterramiento es debida, en distinta proporción, a los isótopos radiactivos del Uranio (U-235 y U-238), Torio (Th-232), Potasio (K-40) y a la radiación cósmica. Los isótopos del Rubidio y cesio no se consideran normalmente, al ser su abundancia muy escasa. Cada uno de ellos va a contribuir de forma distinta a la dosis anual, por lo que es necesario separar la aportación individual de cada tipo de radiación.

Las dosis alfa y beta proceden principalmente de los elementos radiactivos presentes en el interior de la cerámica, dado el bajo poder de penetración de las mismas. Las dosis gamma, en cambio, procede en su mayoría del ambiente y del terreno circundante.

Para el cálculo de la dosis anual pueden utilizarse dos métodos: el directo y/o el indirecto. Las técnicas directas consisten en la utilización de dosímetros, que son materiales muy sensibles en su respuesta de TL a la radiación recibida (CaF₂, CaSO₄: Dy, CaSO₄: Mn, etc.), de forma que, dejándolos un cierto tiempo en el punto de toma de muestras, podemos calcular la dosis que han absorbido y extrapolando posteriormente a un año obtenemos la dosis anual.

Si bien es un procedimiento bastante preciso, tiene el problema de que necesita un largo periodo de tiempo hasta que se ha recibido una dosis lo suficientemente alta

Las medidas indirectas son las más utilizadas en la técnica de grano fino, y entre ellas las más comunes son la medida de la actividad alfa y el análisis de potasio mediante conteaje beta o por fotometría de llama. Se denominan indirectas porque lo que se mide no es la dosis, sino el porcentaje de isótopos radiactivos presentes en la muestra. Conociendo la dosis media aportada por cada cadena radiactiva y el porcentaje de elementos radiactivos, calculamos la dosis anual.

La medida de actividad alfa permite calcular el contenido de U y Th de la cerámica, mientras que el conteaje beta nos da la proporción de potasio. La dosis gamma ambiental se calcula o bien directamente por medio de un medidor de radiactividad (geiger) en el punto de toma de muestras o bien calculando el contenido de elementos radiactivos en el terreno circundante de la misma forma que se han calculado para la cerámica. Para este caso serán necesarios unos 3gr de muestra del terreno.

La dosis anual vemos pues que corresponde a la suma de las dosis parciales, que son:

- Dosis alfa procedente del uranio y torio, corregida por el factor K.
- Dosis beta y gamma del uranio y torio.
- Dosis beta del potasio.
- Dosis gamma externa del terreno y de la radiación cósmica.

La formula (3) para el cálculo de la edad quedara por tanto:

$$\text{Edad} = \frac{\text{ED+I}}{\text{K.D}\alpha \text{ (U+Th)+D}\beta \text{ (U+Th)+D}\beta \text{ (K)+D}\gamma \text{ (U+Th)+D}\gamma \text{ (K)+D}\gamma \text{ ext + D}\gamma \text{ RC}} \quad (12)$$

A continuación se presentan algunos de los materiales que pueden datarse con Termoluminiscencia (Tabla II.-4) :

Las aplicaciones de la TL en arqueología y en el mundo del arte en general han sido muy numerosas desde los años se-

Material Arqueológico	Materiales geológicos
Cerámicas	Sedimentos
Ladrillos Cocidos	Estalactitas
Tejas	Suelos
Piedras de hogar	Dunas
vidrios	Meteoritos terrestres e impactos en otros planetas
Lajas de cuarzo quemado.	Rocas Volcánicas
Suelos o restos de hogueras quemados.	Fallas
	Fosiles

Tabla II.- 4.- Materiales que pueden ser datados por termoluminiscencia.

tenta del siglo XX. Algunos textos tales como los publicados por Aitken,(1974, 1998) y Goksu et al (1991) recogen ya esta información . En España las aplicaciones de la TL empezaron en los años 80 y concretamente en la Universidad Autónoma de Madrid. Algunos trabajos publicados con interesantes aplicaciones se pueden encontrar en los estudios de Calderon et al (1987) ; Calderon (1988) ; Calderon et al (1989) ; Arribas et al (1989) Millan y col (1991) ; Arribas et al (1992) ; Blasco et al (1993) ; Villamarin et al (1999 ; Arias et al. (1999); Blasco et al (2003)

Otras veces el tipo de luminiscencia detectada en muestras irradiadas tiene lugar al incidir con una radiación de longitud de onda conocida, por ejemplo 840 nm (luz roja) ó 540 nm (luz verde), sobre un mineral, es decir se trata de otro tipo de luminiscencia. En estas condiciones se observa un decaimiento de la emisión luminiscente bajo iluminación constante de

luz de excitación. Este tipo de luminiscencia se le conoce con el nombre de Luminiscencia Estimulada Óptimamente (L.E.O.). En general la forma del decaimiento es no exponencial, un ejemplo del tipo de emisión observado se presenta en la figura 2.8.

La forma de datar es muy similar a aquella utilizada en TL y la formula para el calculo de la edad es también aquella

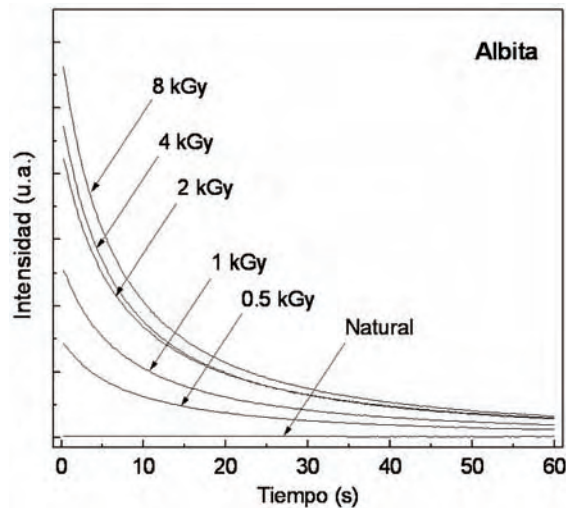


Fig.2.9.Emisión de luz estimulada ópticamente.

mostrada en la formula (3).

Como en TL se pueden utilizar una serie de estrategias a la hora de datar muestras. Estas estrategias pasan por la separación de una fracción determinada de mineral presente (cuarzo; feldespato) o por el “todo uno”.

L.E.O. ha sido utilizada especialmente para la datación de muestras geológicas, tales como; sedimentos marinos, terrazas de río, dunas (Calderon y col .1992 ; Rendell y col.1994, Aitken 1998).

b-3) Resonancia de Espín Electrónico. Introducción.

La espectroscopia de resonancia de espín electrónico o resonancia paramagnética electrónica (RS, EPR, ESR) es una técnica capaz de detectar, de forma específica, especies con electrones desapareados, presentes en materiales susceptibles de ser datados. Los aspectos fundamentales y metodológicos se desarrollaran en otro capitulo de esta obra.

Simplemente recordar que, el cálculo de la edad por este método parte de la conocida ecuación:

$$\text{Edad} = \frac{\text{Dosis Total}}{\text{Dosis Anual}} \tag{13}$$

El cálculo de la Dosis Anual se realiza midiendo el área de los espectros correspondientes a aquellos defectos detectados

por E.P.R, que resulten ser afectados (a lo largo del tiempo por el conjunto de radiaciones ambientales); es decir que su crecimiento sea lineal y estable a lo largo del tiempo considerado. Como en TL, el cálculo de este factor se puede realizar siguiendo algunas estrategias; tales como el método de dosis aditivas.

La determinación de la Dosis Anual sigue el mismo procedimiento que el visto en el caso de datación por TL.

El uso de la técnica de EPR ha sido tradicionalmente más utilizado en geología que en arqueología posiblemente por la dificultad que representa encontrar un fenómeno histórico relacionado con el propio fundamento de la técnica y también por la propia dificultad en la identificación de defectos estables a una escala de tiempos históricos. No obstante, este procedimiento debe tenerse en mente para la resolución de posibles problemas con otras técnicas. Algunas de las aplicaciones de EPR se muestran en la tabla. II.5

c-) Determinación de la edad en cuarzos mediante el análisis de Protones por N.R.A. (Nuclear Reaction Análisis).

Muestra	Comentario	
Carbonatos	Espeleotemas de calcita ; calizas; corales y conchas; travertinos	
Bioapatitos	Huesos	Son minerales constituyentes de huesos y dientes; especialmente útil para la datación de fósiles vertebrados.
Cuarzo	Rocas volcánicas; Fallas; cuarcitas; sedimentos.	Solo potencialmente útiles.
Otros minerales	Berilo, cordierita, dolomita, fluorita, halita mica, circón	Hasta ahora parece más una idea que una realidad.
Carbonatos	Muestras cerámicas que no hayan sobrepasado los 500 °C	

Tabla II.-5. Materiales aptos para datarse por EPR.

El cuarzo es uno de los materiales más utilizados en la fabricación de diversos objetos de interés arqueológico desde la época paleolítica. El método N.R.A. de análisis de protones se basa en la medida del espesor de la capa de hidratación formada por difusión de moléculas de agua contenidas en el medio ambiente que penetran, de fuera a dentro, a través del cuarzo. El espesor de la capa es una medi-

da del tiempo transcurrido desde la producción del artefacto, a partir de este mineral, hasta el tiempo de su medida (Derch & Rauch, 2005).

Las capas de hidratación vienen caracterizadas mediante análisis de protones usando técnicas I.B.A. (en concreto N.R.A.) a partir de la reacción resonante:



Esto es, la muestra es bombardeada con iones ^{15}N (nitrógeno 15) procedente de un acelerador de partículas. En este proceso se producen reacciones nucleares. Concretamente cada partícula ^{15}N que choca con núcleo de hidrogeno (protón), produciendo la emisión de partículas alfa (α) y radiación gamma (γ). La partícula ^{15}N se transforma en ^{12}C después de esta emisión. Lo que realmente se mide es la energía gamma emitida (γ) por cada colisión y así la cantidad de radiación gamma esta directamente relacionado con la concentración de protones presentes en la muestra.

Para el calculo de la edad es necesario conocer los coeficientes de difusión que relacionen el espesor de las capas con la medida de la edad. Este proceso suele hacerse a partir de muestras de edad conocidas, de lugares conocidos y de experimentos de hidratación inducida en materiales similares a temperaturas entre 60 y 200 °C en el laboratorio.

Existen numerosos factores que pueden influenciar la difusión de moléculas de agua en el cuarzo, algunos son previsibles como la temperatura y grado de hidratación del suelo. Otros por el contrario, pueden considerarse como mas sutiles (pero no menos importantes) como son la orientación de la superficie analizada en relación al eje principal de simetría del cristal y la concentración de protones de la región considerada.

Las concentraciones de protones más usuales medidas en muestras naturales de cuarzo oscilan entre 10 a varios cientos de p.p.m.

4.-DATACIÓN POR MÉTODOS DIRECTOS: UN EJEMPLO PRÁCTICO.

A continuación, como ejemplo de aplicación, se presenta la datación por TL uno de los yacimientos arqueológicos mas emblemáticos de España: la ciudad romana de Mérida (Badajoz). Además, como ejemplo de las posibilidades de esta técnica, no solo en datación, estudiaremos su utilización para la autenticación de piezas cerámicas.

a) Datación de la ciudad monumental de Mérida.

La importancia de Mérida (Emerita Augusta) en época romana es reconocida por todos. Desde el momento de su fundación (fijada hacia el año 25 A.C.) como resultado de la reorganización administrativa del emperador Augusto en Hispania, su rango fue el de capital de la nueva provincia

Lusitania y como tal fue anexionada y construida. Esta relevancia se dilata a través de los siglos y así, con la nueva reforma territorial y administrativa de Diocleciano, en los inicios del siglo IV, se convierte en la nueva sede del vicario romano en España.

Los monumentos de época romana que ha llegado hasta nuestros días en la zona de Mérida son muchos: Dos puentes, uno imponente sobre el Guadiana y otro más modesto, sobre el Albarregas; tres grandes acueductos que, de manera escalonada en el tiempo y, a veces de manera coetánea, garantizaban el abastecimiento de agua a la ciudad (Fig. 4.10); un teatro y un anfiteatro de considerables dimensiones; y dos foros. Además, hay que mencionar su extensa muralla, el muro de contención de avenidas del río Guadiana y el posible *nymphaeum* que se alzaba junto al acueducto de los Milagros.

Es evidente que con todo este material, Mérida se convierte en punto de referencia obligada para cualquier historiador de la Antigüedad Hispana. En consecuencia, se emprendió la labor de indagar las posibilidades que la datación de TL podía aportar a algunos edificios emeritenses, a través del análisis de los ladrillos utilizados en la construcción inicial del edificio o de algunas de sus fases subsiguientes. De esta manera, los resultados obtenidos mediante TL podían ayudar a puntualizar cronologías y a esclarecer otras cuestiones más complejas tales como, como la introducción del uso del ladrillo en esta zona, momento de mayor difusión, etc. Además, se pretendía poder establecer, con datos absolutos, la existencia de diferencias cronológicas en este aspecto con la capital del Imperio.

Para el estudio por TL del conjunto monumental de Mérida se escogieron un total de 11 muestras representativas de varios edificios emeritenses: Teatro y Aula imperial, Anfiteatro y Acueducto de los Milagros. (para su exacta localización, se puede consultar el trabajo de Blasco et al, 1993).

Los resultados obtenidos por TL para el conjunto total de las muestras antes mencionadas se muestran en la Tabla II.6. A la hora de interpretar estos resultados debemos hacer algu-



Fig.- 2.10.- Acueducto de los Milagros.

nas consideraciones, que sin duda el paso del tiempo (han pasado mas de 20 años desde la realización de este trabajo) nos ha ayudado a precisar:

- a) El número de muestras con que se realizó este estudio debe considerarse bajo en función de la extensión y variedad del yacimiento.
- b) La problemática que se pretendía abordar, aun siendo importante, era amplia y variada (muchos edificios, probablemente con elementos constructivos no bien identificados, ladrillos de cocciones diversas, etc.)
- c) Independientemente de la valoración histórica del resultado, la TL dio información útil.

	Edad de TL (B.P.) en años	Edad y comentario.
Teatro de Mérida (Sala de la Versura)	1953 ± 124	40 D.C. Representa la media obtenida para las 5 muestras escogidas.
Anfiteatro	1970 ± 147 2048 ± 241	23 D.C 55 D.C Corresponde a cada una de las muestras elegidas.
Acueducto de los Milagros	1688 ± 150 1718 ± 146 1709 ± 160	288 D.C. Representa la media obtenida para las muestras escogidas

Tabla II.6 . Resultados de TL obtenidos para la ciudad romana de Mérida (España)

En términos gráficos estos resultados ponen de manifiesto que la construcción de estos edificios en la ciudad de Mérida tuvo lugar en diferentes etapas, aunque probablemente alguna coincidiera en el tiempo. Esto es lo que se ha querido poner en evidencia en la Figura 2.11.

b) Autenticación de cerámicas.

Por mucho que cueste creerlo no es lo mismo emitir un certificado de autenticidad de una obra de arte que detectar una falsificación. Los métodos científicos actuales resultan muy eficaces para encontrar una evidencia que prueba el fraude y por lo tanto son muy eficaces en descubrir falsificaciones. Sin embargo, lo contrario no es tan evidente. Es decir, una obra de arte “no falsa” no es necesariamente autentica, o no lo es al 100%. Es así que a veces el tema de la autenticación es a veces más filosófico que científico o artístico. Sea como sea, parece evidente que el hecho autenticar implica la realización de diferentes tareas difíciles de reunir en una sola frase, por

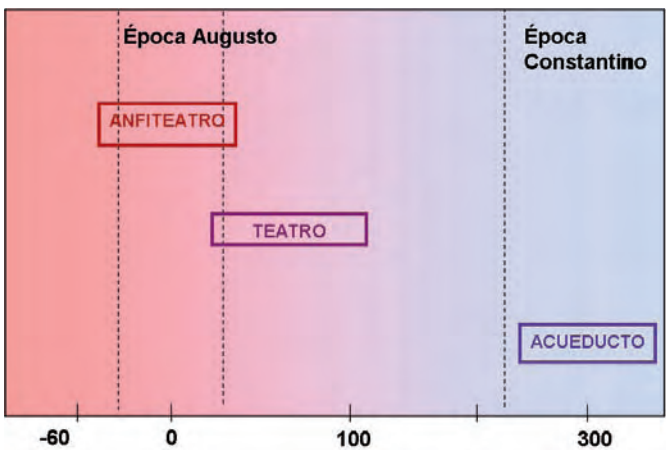
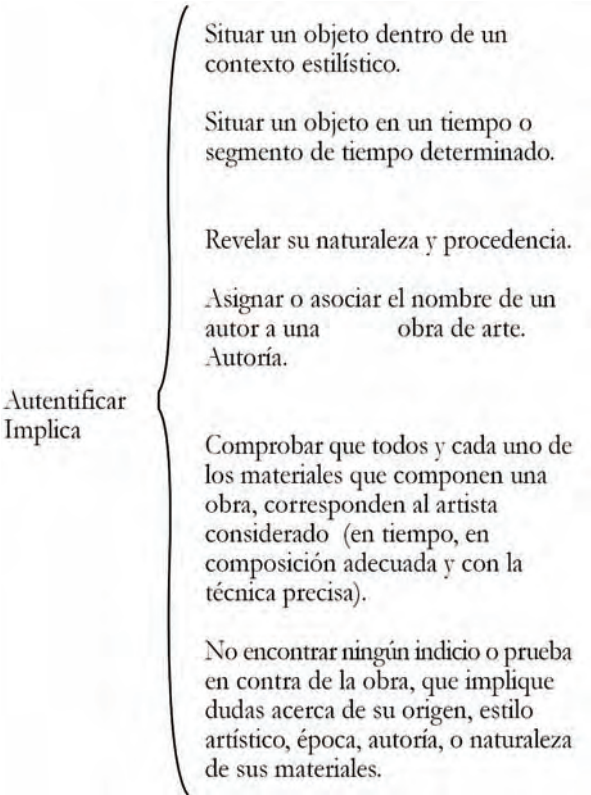


Fig 2.11. Resultados de TL obtenidos en la UAM puestos en época de Augusto y Constantino. La amplitud de los campos de los distintos monumentos viene dada por la dispersión de las edades, correspondiente a cada una de las muestras, obtenidas en cada caso

las aparentes acepciones que el término parece sugerir, así:
En términos generales un proceso de autenticación tiene lugar en una serie de etapas;



- 1) Establecimiento de la procedencia.
La procedencia, es el elemento mas crítico de la autenticación. La mayoría de las obras de arte que llegan al mercado del arte han cambiado frecuentemen-

te de manos. También, las guerras y los cambios políticos han perdido a veces la documentación existente. Cuando esto falta, los problemas de autenticación empiezan.

2) Análisis artístico.

Agotado el primer paso queda la utilización de estudios estilísticos. Un buen estudio por parte de expertos puede poner de manifiesto aspectos y características de una obra que permita conocer si la misma reúne las características propias del autor, de la época del lugar y las influencias que haya podido tener el artista en su obra.

3) Pruebas científico-técnicas.

Existe una gran diversidad de ellas. Algunas dan información muy generalista y otras tremendamente detallada. En este libro se encuentra buena prueba de ello. No obstante, y como prueba de la diversidad de métodos existentes hemos preferido ilustrar este apartado con la exposición de la posible metodología seguir en el caso de autenticar pinturas y cerámicas.

Una de las técnicas más determinantes surgidas en el siglo XX para la autenticación de cerámicas fue sin duda la termoluminiscencia (TL). Aunque hasta ahora hemos venido utilizando la TL solo para referirnos a datación, su utilización resulta muy útil a la hora de resolver problemas de autenticación cerámicos. En efecto, si partimos de la conocida fórmula (9):

$$\text{Edad} = \text{Dosis Arqueológica total} / \text{Dosis anual} = D_T / D_A \quad (9)$$

donde;

D_T : representa la dosis total acumulada por una cerámica desde su última cocción hasta el momento que se realiza la lectura de TL en el laboratorio. Este valor viene calculado por TL a partir de la toma de muestra de la misma cerámica.

D_A , es la Dosis que acumula la cerámica por año. Su cálculo se realiza a partir de muestra extraída de la misma cerámica y del terreno circundante. Para la cuantificación de este valor se suelen emplear técnicas directas, tales como Fotometría de llama (K), espectrometría beta, espectrometría gamma. A partir de aquí y por la concentración calculada de U, Th, K y Cs presente, se calcula la dosis anual.

Despejando D_T de la fórmula (9), esta puede escribirse:

$$D_T = \text{Edad} \cdot D_A \quad (15)$$

En un posible caso de autenticación de esta fórmula conocemos, al menos, la Edad (es precisamente el periodo al que

se quiere saber si la pieza pertenece o no). D_T puede ser calculado en el laboratorio y la Dosis Anual (D_A) puede sustituirse por un valor estándar que representa la contribución del terreno y de una cerámica de composición ideal parecida a la de la muestra. Esto es, lo que hacemos es sustituir D_A por una constante.

En estas condiciones, si se cumple que;

$$D_T < E \cdot D_A \quad (16)$$

Es decir, que el producto de la Edad supuesta por la Dosis Anual es mayor que la Dosis Total calculada, esto quiere decir que nuestra cerámica no ha acumulado el daño teórico esperado para ese periodo de tiempo y por lo tanto es falsa o pertenece a otra época más reciente.

Si por el contrario, si se cumple que;

$$D_T \geq E \cdot D_A \quad (17)$$

Es decir que la Dosis Total calculada por TL es mayor o igual que el producto de la edad supuesta multiplicada por la Dosis Anual, la muestra es auténtica o pertenece al periodo de tiempo supuesto. Como ejemplo de aplicación se presenta dos muestras cerámicas pertenecientes a épocas y lugares distintos (Fig. 2.12 y 2.13).

La cantidad de muestra necesaria para este tipo de análisis suele ser unos miligramos de la muestra que se quiere autenticar.

Como ejemplo de aplicación se presentan dos ejemplos estudiados en el laboratorio de TL de la UAM.

La figura 2.12 representa un busto realizado en terracota y perteneciente a la cultura Ifé (África). El apogeo de la cultura Ifé tuvo lugar en la actual Nigeria en un periodo comprendido entre el X-XIV d.c. Este tipo de cerámicas vienen realizadas normalmente con pastas de grano grueso y se caracterizan por sus cabezas esféricas y sus ojos representados por líneas finas, con los párpados muy marcados.



La toma de muestras para la autenticación por TL se tomó, en este caso, en la base de la figura a fin de evitar daños visibles. Una vez realizadas las pruebas de TL, utilizando la metodología de grano fino para la preparación de las muestras, los resultados de TL la situaron en el siglo XX.

Es decir,
 $D_T < D_A \cdot \text{Edad (supuesta)}$

Luego la terracota es FALSA

Fig. 2.12. Figura en terracota representando a cabeza de nativo correspondiente a la cultura Ifé. Los resultados de Termoluminiscencia demostraron que había sido realizada en el siglo XX (falsa).

Este otro caso (Fig.2.13) corresponde a una muestra cerámica procedente de América y época precolombina.



En esta cerámica la pasta mostraba una buena selección de materiales y tenía signos de estar perfectamente cocida. La toma de muestra (dos) se realizó en la base de la misma. Para la preparación de las muestras se eligió, como en caso anterior, el método de grano fino, y para el cálculo de la DT se utilizó el correspondiente de dosis aditivas. Los resultados obtenidos pusieron en evidencia que:
DT > DA. Edad
En realidad los resultados de TL la situaron en torno al siglo XII, luego la muestra era AUTÉNTICA.

Fig. 2.13. Cerámica supuestamente precolombina. Los resultados de TL la situaron en el siglo XII (Auténtica).

Resumiendo, para autenticar una muestra cerámica por TL, si se cumple que:

$D_T < E. D_A$	$D_T \geq E. D_A$ La muestra no corresponde al periodo de tiempo supuesto. Es falsa.
----------------	---

A la hora de autenticar recuerde:

Autenticación	Falsificación
Es más difícil. Son necesarias muchas pruebas que deben converger (estilo, documentación , análisis diversos)	Para descubrirla solo es necesario contar con una sola prueba.
Es mas caro	

A continuación se presenta en la Tabla II.7. un resumen de técnicas datación mas importante con el rango de edad característico que abarcan.

Método	Material	Rango de edad (años)	Tamaño de muestra.
Racemizacion	Hueso, cabellos	$10^2 - 10^6$	gr.
Nitrógeno, Uranio	Huesos, cornamentas	$10^4 - 10^6$	10 gr.
Dendrocronología	Árboles	20.000	
varvas	sedimentos	6.000 - 40.000	
Hidratación obsidiana	Obsidiana	40.000	mm.
Series del Uranio	Minerales de U	5.000 a 700.000	gr.
^{210}Pb	Pigmentos	300	
K/Ar	minerales	$20.000 - 10^8$	gr.
^{14}C convencional	Materia Orgánica: madera, carbón, polen, conchas, papel, dientes...etc.	50.000	10 gr.
^{14}C A.M.S.	Materia Orgánica	60.000	mg.
Calcio radiogénico	Minerales ricos en calcio	$4.000 - 10^6$	gr.
^{36}Cl y ^{10}Be	Material rico en estos elementos	$1.000 - 10^6$	gr.
ESR	Minerales, huesos, papel	$10^2 - 10^7$	0,1 gr.
OSL	Sedimentos, feldespato potasico, cuarzo	700.000	5-10 gr.
TL	Cerámicas, terracotas, vidrios,minerales, sedimentos.	10^6	3 mg-gr.
Fisión Track	Vidrio, minerales	$10^3 - 10^7$	mm.
TRM	Cerámicas; laminas calentadas	10^4	cm.
Arqueomagnetismo	Arcillas	10.000	cm.
Paleomagnetismo	Arcillas	$10^5 - 10^7$	cm.
NRA	Cuarzo, jade, vidrios	25000	cm.

Tabla II.7. Métodos de datación y rango de edad que abarcan.

Bibliografía.

Ahill, T.A. et al (1992). Comments and replies on "Accuracy of Rock-varnish chemical analyses: Implications for cation - ratio dating." *Geology*. Pp. 469-470.

Arias Cabal, P.; González Sainz,C.; Moure Romanillo,A. y Ontañón Peredo,R. (1996). "La Garma. Un nuevo complejo arqueológico con arte rupestre en Cantabria". *Revista de Arqueología*. XVII, nº 188;8-17.

Arias Cabal, P.; González Sainz,C.; Moure Romanillo,A. y Ontañón Peredo,R. (1996). "El complejo arqueológico de la Garma (Omoño, Ribamontan al Monte). Primera aproximación". *La Memoria Histórica de Cantabria*. Servicio de Publicaciones de la Universidad de Cantabria-Asamblea Regional de Cantabria.

Arias Cabal, P.; González Sainz,C.; Moure Romanillo,A. y Ontañón Peredo,R. (1997). "La Cueva de la Garma". *Historia*. 16 XXII, nº 260, 96-105.

Arias Cabal, P.; González Sainz,C.; Moure Romanillo,A. y Ontañón Peredo,R. (1997). "Estudio Integral de la Garma (Omoño,Cantabria). Primeros resultados". En R de Balbín Behrmann y P.Bueno Ramírez (eds),// II Congreso de Arqueología Peninsular. Tomo I. Zamora. Fundación Rei Afonso Henriques. 147-162.

Arias Cabal, P.; González Sainz,C.; Moure Romanillo,A. y Ontañón Peredo,R. (1999). "La Garma, testigo excepcional de la prehistoria". *La aventura de la Historia* 7,68-77.

Arias Cabal, P.; Calderón.;González Sainz,C.; Millan,Chagoyen,A.;Moure Romanillo,A.;Ontañón Peredo Ruiz Idarraga,R. (1999). "Dataciones absolutas para el arte rupestre paleolítico de Venta de la Perra". (Carranza,Bizkaia). *Kobie* .XXV, 85-92.

Arribas, J. G.; Calderón, T.; Blasco, C. (1989). "Datación absoluta por TL : Un ejemplo de aplicación arqueológica." *Trab. Prehis.*, 46, 231-246.

Arribas, J. G.; Beneitez, P.; Millán, M.; Calderón, T.,Blasco, C.; Ramos, L. (1992). "Aplicación de la termoluminiscencia a la autenticación de piezas de museo: un ejemplo sobre supuestos materiales nazcas y tiahuanacotas del Museo de América" (Madrid). *Rev. Esp. Antrop. Americana.*, 23, 35-51.

Aitken,. J. (1974) " Physics and Archaeology".Larendom Press.Oxford.London.

Aitken, .J. (1985) "Thermoluminescence dating". Academic Press.

Aitken, M.J. (1998) "Introduction to optical dating: dating of quaternary sediments by use of photon-stimulated luminescence." Oxford Univ Press.

Bierman, P.; Gillespe, R (1991) "Accuracy of Rock - varnins chemical analyses: Implantatios of Cation-ratio dating". *Geology*.19,196-199.

Beneitez, P.; Calderon,T.; Millan,A.; Arias,P.; Ontañón,R.; Gonzalez,C.; Moure,A. (2000). "Nuevas aplicaciones de la termoluminiscencia a la datación absoluta de arte rupestre". *Actas del III Congreso Nacional de Arqueometría*. Sevilla.99

Blasco , M.C.; Baena,J.; Millán, A.;Beneitez,P.;España,E. ; Calderón, T. (1993).

"Aproximación cultural y marco cronológico apoyado en cuatro fechas de Termoluminiscencia del yacimiento arqueológico de la Capallana" (Madrid).

Sonderdruck Aus Den Madrider Mitteilungen. 34, 61-69.

Blasco, C.; Duran,R.; Bendala,M.; Beneitez,P.; Arribas,J.G.; Millan,A.; Calderón,T. (1993) "Datación por Termoluminiscencia de la Arquitectura de Ladrillo. El caso de Mérida, resultados y problemática". *CU-PAUAM*,239-254.

Blasco, M.C.;Millan,A.; Beneitez,P.; Calderon,T. (2003) "Hacia una definición del marco temporal de los materiales de la colección. Lla Colección Bento del Museo de Arqueología de Cataluña". *Monografías*.3,227-236.2003.

Bowman, S.G.E. (1979). "Phototransferred thermoluminescence in quartz and its potencial in TL Dating". *PACT*:38-400.

Butler, R.F. (1992). "Paleomagnetism". Blackell Scientific Publications.

Calderón, T.; Fernández-Jurado, J. (1987). "Datación absoluta por termoluminiscencia de materiales arqueológicos procedentes de Tejada la Vieja y Cabezo San Pedro. Provincia de Huelva". *Huelva Arqueológica.*, IX, 267-281.

Calderón, T.; Arribas,J.G.; Millán, A., Blasco,C. (1988). "Servicio de datación absoluta por Termoluminiscencia y analítica de cerámicas arqueológicas en la U.A.M". *CUPAUAM.*,15, 385-397.

- Calderón, T.; Rendell, H.M.; Beneitez, P.; Jiménez Ballesta, R.; Townsend, P.D. (1992). "Uso potencial de la termoluminiscencia en la datación absoluta de suelos desarrollados sobre sedimentos de origen fluvial: terrazas del río Henares" (Madrid). *Bol. Soc. Esp. Mineralogía*, 15, 143-150.
- Chen, R. ; McKeever, S.W.W (1997) "Theory of thermoluminescence and related phenomena ". World Scientific.
- Daniels, F.; Boyd, C.A.; Saunders, D. (1953) "Thermoluminescence as a research tool". *Science* 117, 343-349.
- Dersch, O ; Rauch, F. (2005) "Age determination of archaeological quartz artifacts using H profiling by NRA". XVII Int. Conf. Of Ion Beam Analysis.
- Dorn, R.I.; et al (1986) "Cation - Ratio and Accelerator Radiocarbon Dating of Rock Varnish on Mojave Artifacts and Landsforms". *Science*, 231, 830-833.
- Dorn, R.I. (1983) "Cation-Ratio Dating: A new rock Varnish Age -Determination Technique". *Quaternary Research*, 20, 49-73.
- Duerden, P.; et al (1986) "Ion beam analysis studies of desert varnish". *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 15, 643-646.
- Fleming, S.J. (1973). "The pre-dose technique: a new thermoluminescence dating method". *Archaeometry*, 15, 137-160.
- Huxtable, J. (1978) "Fine grain dating". *PACT*, 2, 7-11.
- Houterman, F.G.; Grögler, N; Stauter, H. (1960). *Helvetica Physica Acta* , 33-395.
- Goksu, H.Y.; Oberhofer, M.; Regulla, D (Editor). Kluwer Academia Pub.
- Ikeya, M.; Miki, T. (1985). "ESR dating and preservation of paper". *Naturwissenschaften*, 72, 32-34.
- McKeever, S.W.S. (1985). "Thermoluminescence of solids". Cambridge University Press.
- Makesh, K.; Weng, P.S. Furetta, C. (1989). "Termoluminescence in solids and its applications". Nuclear Technology Publishing, Ashford.
- Meghdal, V. (1983). "Feldspar inclusion dating of ceramics and burnt stones". *PACT*, 9, 351-364.
- Michaels, J.W.; Bebrich, C.A. (1971). "Obsidian hydration dating in Dating Techniques for the Archaeologist. Ed H.N. Michael and E.K. Ralph". Mitt Press. Cambridge.
- Michaels, J.W. (1973). "Dating Methods in Archaeology". Seminar Press. New York-London.
- Millán, A.; Arribas, J.G.; Calderón, T. (1991). "Caracterización mineralógica de cerámicas campaniformes : yacimiento PRERESA" (Madrid). *Est. Prehist. Arqueología Madrileña*, 7, 63-77.
- Randall, J.F. ; Wilkins, M.H.F. (1945). *Proc. Roy. Soc.* A184, 366, 390.
- Rendell, H.; Calderón, T.; Pérez-González, A.; Gallardo, J.; Millán, A.; Townsend, P.D. (1994). "Thermoluminescence and Optically Stimulated Luminescence dating of Spanish dunes". *Quaternary Geochronology*. Vol. 13. 429-432.
- Roth, E and Poty, B. Ed. (1987). "Nuclear Methods of Dating". Kluwer Academic Publisher
- Sutton, S.R. ; Zimmerman, D.W. (1976). "Thermoluminescence dating using zircon grains from archaeological ceramics". *Archaeometry*, 18, 125-134.
- Villamarin, J. A. ; Masana, E.; Calderón, T.; Julia, R. ; Santanach, P. (1999). "Abanicos aluviales cuaternarios del Baix Camp (provincia de Tarragona): resultados de dataciones radiométricas". *Geogaceta* 25, 211-214.
- Wiedeman, E. and Schmidt, C. (1895). *Ann. Phys. Chem. Neue Folge*, 54, 604.
- Zimmerman, D.W. (1971). "Thermoluminescence dating using fine grains from pottery". *Archaeometry*, 13, 29-52.
- Zimmerman, D.W. (1978). "Introduction to basic procedures for sample preparation and thermoluminescence measurement of ceramic". *PACT*, 2, 1-6.

2.3. Ionoluminiscencia: Aplicaciones en bienes culturales (gemas y minerales)

Helena Calvo del Castillo

Dpto. Geoquímica, Universidad Autónoma de Madrid.

Existió una vez un rubí espectacular conocido como el Rubí del Príncipe Negro. Corría el siglo XIV en una España fragmentada cuando esta increíble joya, de tamaño y brillo sin igual, llegó a las manos de Abu Said, hermano de Mohammed, príncipe de Granada. Por aquel entonces, Mohammed constituía un aliado del rey cristiano de Castilla, Pedro I el Cruel.

La historia cuenta que cuando Abu Said expulsó a su hermano del trono y perdió la guerra contra Pedro I el Cruel, fue invitado por éste a una cena como gesto de buena voluntad por parte de los vencedores hacia los vencidos. Así, los invitados desfilaron por las estancias de Pedro I portando sus mejores galas. Viendo las riquezas de Abu Said, y sin duda por deferencia hacia su aliado el príncipe Mohammed, Pedro I el Cruel orquestó una matanza en la corte, arrebatándole la piedra roja al usurpador Said. El rubí,

no se quedaría sin embargo demasiado tiempo en manos del rey cristiano, que a su vez estaba en guerra con su hermano Enrique.

Enrique, auxiliado por los franceses, ganaba terreno a Pedro I el Cruel que tuvo que pedir ayuda al Príncipe Negro, hijo de Eduardo III, rey de los ingleses, a cambio de las grandes fortunas ganadas a Abu Said. La victoria no reportó sin embargo numerosos tesoros al Príncipe Negro, que recibió únicamente en pago el famoso rubí de Abu Said.

Este rubí que hoy puede verse montado en la corona inglesa, por el que Pedro I el Cruel asesinó a los partidarios de Abu Said, y por el que el Príncipe Negro se alió con Pedro I el Cruel para ganar la guerra a su hermano Enrique, no es un rubí, sino un mineral muy semejante a éste en apariencia y en general de mucho menor valor: Una espinela roja.

58

Introducción

A lo largo de la historia, las gemas han sido confundidas en numerosas ocasiones. En la antigüedad, ello era debido a la falta de conocimientos y medios tecnológicos para discriminar minerales muy semejantes entre sí, como en el caso del rubí (en realidad espinela) del Príncipe Negro. Hoy en día, aunque tecnológicamente se dispone de medios suficientes para llevar a cabo este trabajo, la presencia de imitaciones y piedras sintéticas dificulta en gran medida la identificación de gemas. Así, el reconocimiento de este tipo de materiales es un problema que aunque viene de antiguo sigue manteniéndose vigente.

En un laboratorio gemológico típico, se suelen realizar distintas pruebas para caracterizar una piedra preciosa o semipreciosa, incluyendo por ejemplo microscopía óptica y medidas de índice de refracción, uso de lámparas de UV de onda corta y onda larga o medida del peso específico, entre otras.

Se trata de pruebas que en algunos casos requieren el desmontar la gema de la estructura en la que se encuentra engarzada. La tendencia actual en análisis diagnóstico, y en los procesos de restauración y conservación sigue el principio de la mínima intervención en las obras de arte, entendiéndose por

ello, la no-invasión y no-destrucción de los objetos, así como la reversibilidad de los tratamientos aplicados.

Es sabido que en muchas ocasiones el valor de una joya antigua reside más en la antigüedad del montaje de las gemas que porta que en la propia gema en sí, generalmente tallada o pulida de manera no apropiada en la actualidad y no necesariamente de buena calidad. En este sentido, la opción de desmontarla o alterarla en cualquier otra manera queda por lo general excluida, lo que impide por ejemplo la caracterización de las gemas a través de medidas de peso específico.

En algunos casos, las pruebas tradicionales no proporcionan además información suficiente como para identificar una piedra preciosa. En el mercado de los diamantes, estos métodos no consiguen distinguir diamantes sintéticos de naturales.

Cuando los análisis comunes no aportan resultados satisfactorios, se suele recurrir a una serie de técnicas más sofisticadas como son la espectroscopía ultravioleta, visible e infrarroja, la espectroscopía Raman, la catodoluminiscencia o la microscopía electrónica.

La ionoluminiscencia es una de las últimas técnicas que se ha añadido a la lista de los procedimientos sofisticados. Se trata de un método novedoso en la línea de la catodoluminiscencia, que se lleva a cabo en un acelerador de partículas y aporta mejores resultados que ésta, con la ventaja además, de

que es posible llevarla a cabo a presión atmosférica y simultáneamente con análisis químico elemental (PIXE).

Al igual que la catodoluminiscencia, en la ionoluminiscencia se induce la emisión de luz en el material bajo estudio, y esa luz permite caracterizar determinados aspectos del mismo que ayudan a su identificación.

El análisis a presión atmosférica implica que no es necesario confinar el objeto de análisis en una cámara de dimensiones reducidas donde será sometido a condiciones de vacío. Las condiciones de vacío, afectan a las piezas en las que las gemas hayan sido “encoladas” a sus soportes a través de los adhesivos por el cambio en las condiciones de presión y humedad relativa. El análisis al aire, permite el estudio de objetos de cualquier dimensión y facilita la rápida ubicación y orientación del mismo para llevar a cabo las medidas en distintos puntos de la muestra.

La posibilidad de llevar a cabo además la caracterización elemental del material, resulta de gran utilidad para la identificación del material bajo estudio.

Existen numerosos Bienes Culturales que contienen minerales o gemas que requieren ser analizados de manera no destructiva y no invasiva; desde los tesoros formados por joyas que contienen gemas hasta las pinturas murales, pasando por materiales de construcción; todo ello aporta información valiosa para arqueólogos, antropólogos e historiadores sobre los avances tecnológicos, la manufactura, rutas de comercio o gustos y preferencias de culturas antiguas.

La ionoluminiscencia. ¿Qué es y para qué sirve?

La ionoluminiscencia (IL) es una técnica que se emplea para caracterizar materiales cristalinos tales como cristales, minerales comunes y gemas. La caracterización sobreviene de la capacidad que tienen algunos de estos materiales de emitir luz cuando son adecuadamente estimulados.

En general, la ionoluminiscencia se define como un fenómeno no térmico de emisión de radiación electromagnética por parte de un material previamente excitado mediante partículas o iones acelerados a alta energía (en el orden de los MeV).

a. La emisión de luz por parte de un material.

El material luminiscente absorbe una energía proveniente de un haz de partículas o iones acelerado que permite la excitación de sus estados electrónicos; la relajación ocurre, entre otros procesos, a través de la emisión de luz desde dichos estados excitados hasta otros de menor energía, de manera que la radiación electromagnética emitida es característica de los niveles de electrónicos propios del material.

El proceso de emisión de luz inducido en un material, puede explicarse de manera sencilla.

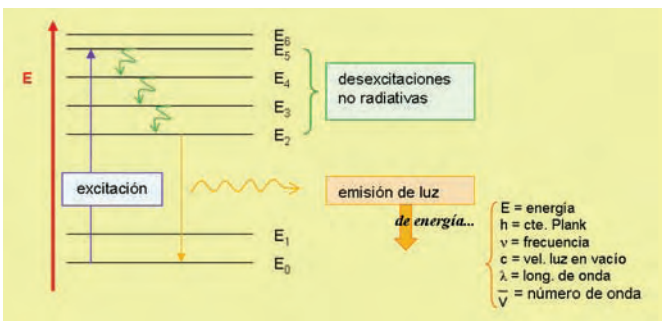


Figura 1. Esquema de excitación y desexcitación de un sistema.

Un sistema electrónico formado por los niveles $E_0, E_1, E_2, \dots, E_6$, es excitado de tal manera que un electrón pasa de E_0 (el nivel de menor energía) a E_5 , absorbiendo el equivalente en energía que existe entre estos dos niveles. Entre los distintos caminos que este electrón tiene para volver a su estado original (en E_0), puede tener lugar por ejemplo el que se señala en la (figura 1). El electrón cae del nivel E_5 al E_4 y de éste al E_3 y al E_2 por mecanismos que no implican la emisión de luz (desexcitación no radiativa) cediendo de alguna manera la energía equivalente al intervalo entre los niveles E_5 y E_2 . En el paso del nivel E_2 al E_0 tiene lugar la desexcitación radiativa: se emite luz con una energía equivalente al intervalo entre E_2 y E_0 .

La diferencia de energía entre los niveles involucrados en la emisión de luz ($E = E_2 - E_0$ para el ejemplo), es característica del sistema electrónico de cada material, lo que resulta extremadamente útil para la identificación del material que emite. Como puede verse en la ecuación presente en la (figura 1), la energía puede medirse como una cantidad proporcional a la frecuencia, al número de onda o inversamente proporcional a la longitud de onda.

	λ (nm)	ν (Hz) $\times 10^{14}$	E (eV)
violeta	390 – 455	7,69 – 6,59	3,18 – 2,73
azul	455 – 492	6,59 – 6,10	2,73 – 2,52
verde	492 – 577	6,10 – 5,20	2,52 – 2,15
amarillo	577 – 597	5,20 – 5,03	2,15 – 2,08
naranja	597 – 622	5,03 – 4,82	2,08 – 1,99
rojo	622 – 780	4,82 – 3,84	1,99 – 1,59

Tabla 1. Relación entre color observado, longitud de onda, frecuencia y energía de la radiación visible emitida por el material.

En ionoluminiscencia, lo que se hace es registrar las longitudes de onda de emisión – el “color” de la luz que emite un material, - cuando ha sido estimulado mediante un haz de partículas o iones acelerado y aprovechar que cada material emite a unas longitudes de onda características para su identificación.

b. Qué información aporta la ionoluminiscencia. Defectos en los minerales.

Los minerales de estructura y composición “perfecta” no suelen emitir luz. En realidad, los niveles electrónicos responsables de la emisión de luz se suelen relacionar en los minerales con la presencia de determinados defectos dentro del mismo. Estos defectos consisten en “fallos” de la estructura del cristal en cuestión (falta de átomos o movimiento de átomos propios del mineral en el interior de su estructura), o en la existencia de átomos ajenos a la composición del cristal dentro del mismo (impurezas). Reciben el nombre de defectos intrínsecos y extrínsecos del material, respectivamente.

Son estos defectos los que se ponen de manifiesto al aplicar la ionoluminiscencia. Su presencia sirve para diferenciar unos minerales de otros semejantes; en este sentido, los espectros de emisión IL son las “huellas digitales” características de los defectos en los minerales.

Existen defectos cuya presencia proporciona más información acerca del mineral en el que se encuentran que otros. Ello se debe a la capacidad que los defectos tienen de interactuar con la propia red del mineral.

Así, las emisiones debidas a algunos defectos extrínsecos (impurezas) como las tierras raras, no se ven muy sujetas al material que los aloja. Ello es debido a que estos elementos emplean niveles de las capas electrónicas “f” para absorber y emitir la luz, y las capas “f” de las tierras raras interactúan poco o nada con la red del mineral. En general, y por este motivo, las tierras raras no son impurezas que permitan identificar la estructura de un material.

La presencia de tierras raras podría servir sin embargo para conocer la proveniencia de un mineral, en el caso de existir varios yacimientos cuando sólo en uno de ellos estuviera presente. Un ejemplo de mineral que porta tierras raras generalmente es el apatito. Los apatitos de Jumilla (Murcia) son conocidos por el color verde que les aporta el praseodimio, que es luminiscente. Otras tierras presentes en otros apatitos pueden ser el Eu^{2+} , Dy^{3+} , Sm^{3+} o Nd^{3+} .

Los defectos extrínsecos (impurezas) que sí ayudan a la caracterización del material en el que se alojan son los denomi-

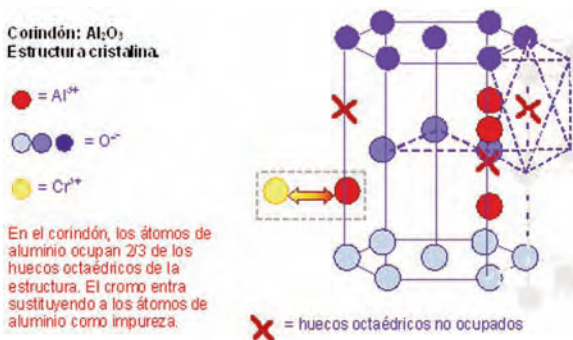


Figura 2. Defectos extrínsecos (impurezas) en un cristal de corindón: Al_2O_3

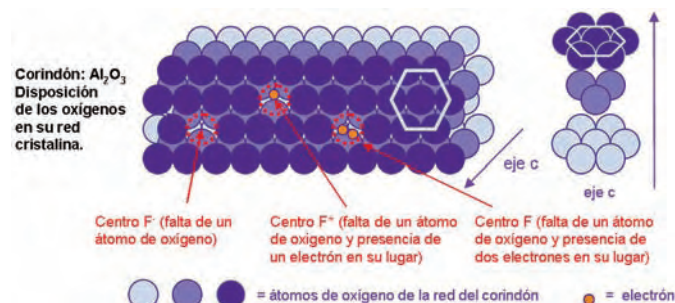


Figura 3. Defectos intrínsecos (estructurales) en un cristal de corindón: Al_2O_3

nados metales de transición de la serie d. Estos elementos emplean niveles de las capas electrónicas “d” para absorber y emitir luz, y las capas “d” se encuentran en estrecho contacto con la red del mineral. La interacción con ésta, hace posible detectar no sólo cuál es el elemento emisor (si es manganeso o si es cromo, por ejemplo); sino en qué parte de la estructura cristalina se aloja.

Un defecto extrínseco para un carbonato es el manganeso en su forma Mn^{2+} . Los carbonatos se encuentran en una gran variedad de objetos arqueológicos; pinturas murales, pigmentos, materiales de construcción, etc. El Mn^{2+} es responsable de la luminiscencia en el grupo de minerales que forman los carbonatos; las emisiones del Mn^{2+} aparecen distintas (a diferentes longitudes de onda) dependiendo de cómo sea la estructura de ese carbonato (existen dos tipos de estructura posibles) y de qué átomos lo constituyan (no es lo mismo un carbonato de calcio que uno de estroncio, por ejemplo).

En lo relativo a los defectos intrínsecos, por tratarse de fallos dentro de la propia estructura del mineral, aportan siempre algún tipo de información acerca de la misma.

c. Cómo se aplica la ionoluminiscencia. El acelerador de partículas.

La ionoluminiscencia es una técnica que se engloba dentro del grupo de técnicas IBA (Ion Beam Analysis), puesto que emplea un haz de partículas o iones acelerado para la excitación del objeto bajo estudio (gema, mineral).

Un haz de partículas o iones acelerado se obtiene haciendo uso de un acelerador de partículas. Como su nombre indica, un acelerador de partículas es un instrumento que permite acelerar partículas o iones hasta que estos alcanzan grandes energías (en el rango de los MeV).

Generalmente, y aunque los aceleradores permiten trabajar con una variedad de haces de iones, lo más común es emplear haces de protones o partículas alfa para el análisis. En el caso de la ionoluminiscencia, se suele trabajar con protones ya que la posibilidad de daño del material es menor que con partículas alfa.

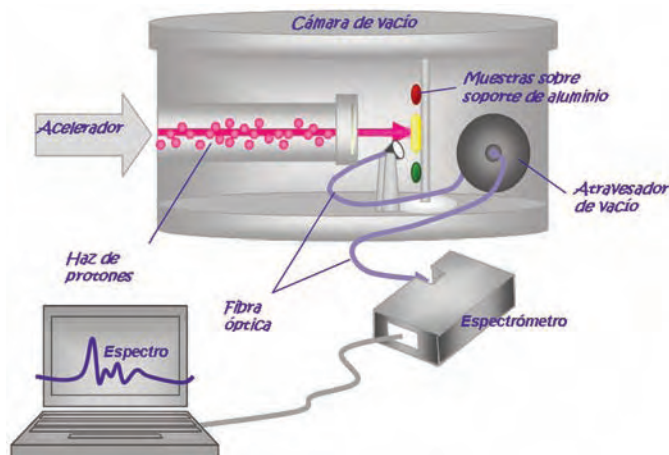


Figura 4. Esquema del set-up de medida en ionoluminiscencia.

Lo que se hace es enfocar un haz de protones acelerado sobre la muestra para excitar sus niveles electrónicos y que ésta emita luz, y recoger y analizar esa luz emitida a través de un sistema compuesto por una o dos fibras ópticas y un espectrómetro. La fibra óptica conduce la luz hasta el espectrómetro, que es un instrumento que permite analizarla, descomponiéndola en sus diferentes longitudes de onda. Las longitudes de onda emitidas por el material bajo estudio se analizan para su caracterización.

Existen muchos tipos de aceleradores de partículas, así como de fibras ópticas y espectrómetros. Entrar a discutir las diversas posibilidades y combinaciones de cada uno no es materia de este capítulo.

Baste decir que las medidas pueden tener lugar en cámara de vacío o en condiciones de presión y temperatura atmosférica, dependiendo de los requisitos de la pieza bajo estudio. Se requiere que el análisis tenga lugar en un lugar oscuro para que la radiación emitida por el mineral no sea eclipsada por la luz ambiental.

La energía del haz de protones ha de ser escogida cuidadosamente de acuerdo con las características del laboratorio del acelerador ya que existen minerales que contienen elementos ligeros que pueden dar emisión de neutrones por reacción nuclear al incidir el haz de partículas. En estos casos es necesario un buen aislamiento físico de la zona de análisis.

La intensidad de corriente del haz ha de ser la mínima indispensable que permita registrar el espectro de ionoluminiscencia. Intensidades demasiado altas pueden calentar puntualmente la muestra provocando el deterioro indeseado de la misma (pérdida de cristalinidad, fusión parcial).

En caso de utilizarse un micro-haz se ha de tener muy presente la selección de una adecuada intensidad de corriente ya que la de intensidad de corriente, en un micro-haz deposita idéntica carga a a de un haz de dimensiones normales pero en un área mucho menor.

d. ¿Para qué sirve la ionoluminiscencia?

Como ya se ha dicho, la ionoluminiscencia aporta información acerca de los defectos responsables de la emisión de luz inducida en un cristal. A efectos prácticos esto significa que es posible distinguir distintos materiales luminiscentes aplicando esta técnica.

En muchas ocasiones, las piedras preciosas y semipreciosas de objetos que forman parte de tesoros antiguos, son sustituidas a lo largo de la historia por vidrios coloreados, tras su expolio. Es el caso por ejemplo del tesoro visigodo de Torredonjimeno recientemente estudiado.

La ionoluminiscencia es capaz de señalar cuando el objeto de estudio es de naturaleza cristalina (una gema) o cuando se trata de un vidrio de menor valor. La ionoluminiscencia, aparece ligada al orden que existe en las estructuras de las gemas, ausente en los vidrios.

Una estructura donde los componentes se presentan ordenados emitirá luz con mayor intensidad que otra estructura donde no existe ese orden: Un defecto extrínseco (impureza) de Cr^{3+} en una estructura ordenada, ocupa por lo general siempre una determinada posición dentro de ella. Si existen muchos defectos de este tipo, la luminiscencia debida a la presencia de Cr^{3+} se verá reforzada porque todos los iones Cr^{3+} ocuparán las mismas posiciones en la estructura.

Ello no ocurre en un vidrio, donde la ausencia de orden no permite que el Cr^{3+} ocupe posiciones idénticas. Además, la luminiscencia aparecerá también por este motivo como una señal más ancha, que abarca más longitudes de onda, si el Cr^{3+} se aloja en posiciones más o menos parecidas dentro de la estructura.

La ionoluminiscencia permite también diferenciar entre gemas que se asemejan cuando existen en ellas defectos distintos; la espinela y el rubí son diferenciables cuando la espinela muestra emisión de luz debida a la presencia de impurezas de Mn^{2+} en su estructura. Ambos minerales contienen por lo general Cr^{3+} (que es una impureza que también emite luz muy característica del rubí), pero el rubí no muestra nunca Mn^{2+} .

Así, si una gema roja que podría ser un rubí mostrase emisión de luz a longitudes de onda correspondientes al manganeso, no se trataría de un rubí sino de una espinela roja, aunque ambas dieran también señal luminosa en la zona del espectro correspondiente para el Cr^{3+} .

La dificultad para identificar gemas, resulta mayor cuando se trata con imitaciones que han sido específicamente realizadas con el fin de suplantar los minerales naturales. Se trata de cristales sintéticos que intentan reproducir las características de la piedra original. Por fortuna, las composiciones de estas imitaciones son diferentes de las gemas por lo que también son distintos los defectos presentes en sus estructuras y su detección resulta posible mediante la ionoluminiscencia.

El diamante es una gema de la que existen numerosas imitaciones. Dada su particular estructura cristalina, presenta defectos que le confieren propiedades luminiscentes y que están bien definidos. En general los defectos del diamante se relacionan con la presencia de elementos como boro o nitrógeno, existiendo también defectos intrínsecos, propios de su estructura.

En sus imitaciones nunca aparece –hasta la fecha– nitrógeno ni tampoco boro, sino otros elementos como Mn^{2+} o incluso Cr^{3+} , cuyas emisiones no coinciden en longitud de onda con las emisiones de las impurezas del diamante, y por lo que es posible descartarlas.

Especial atención merece la presencia de gemas sintéticas, que poseen la misma composición que una gema natural y pueden incluir los mismos defectos. En este caso puede intentarse una distinción entre la gema sintética y la natural atendiendo a los elementos químicos que proporcionan color en la misma.

La tendencia actual en gemas sintéticas es dopar los materiales con un exceso de los iones colorantes con el fin de garantizar su aspecto estético. Si los iones colorantes son también luminiscentes, una gema sintética podría presentar señales luminiscentes mayores a las de una gema natural.

Al margen de los problemas de identificación de gemas, existen múltiples minerales presentes en objetos de interés histórico-artístico, como estucos, frescos, esculturas, y materiales de construcción en general.

Tal y como se menciona en el (punto b) para los carbonatos, el hecho de que un defecto extrínseco se manifieste para un carbonato a distinta longitud de onda, de acuerdo con su estructura y composición, hace posible su distinción dentro de este grupo de minerales. Ello significa que es factible diferenciar entre el origen de un carbonato de calcio que se encuentre formando parte de un pigmento en un fresco o en una escultura; es posible conocer si proviene por ejemplo del mar o de zonas de alta presión (se observaría una señal luminiscente debida a la forma del carbonato de calcio: Aragonito) o de tierra adentro (se observaría una señal luminiscente debida a la forma de baja presión del carbonato de calcio: Calcita).

Así pues, la ionoluminiscencia permite diferenciar vidrios de gemas, unas gemas de otras y de sus imitaciones, y gemas sintéticas de gemas naturales. Además puede contribuir a determinar el origen de – por ejemplo – un carbonato.

e. ¿Es seguro para la muestra el análisis por ionoluminiscencia?

La ionoluminiscencia se considera una técnica no-invasiva y no-destructiva. En las condiciones adecuadas de medida la muestra no sufre alteraciones observables a simple vista o bajo una lupa. Es fundamental ajustar convenientemente la energía del haz de protones y a su intensidad de corriente, y como ya se ha mencionado, prestar especial atención a la intensidad cuando se trabaja con un microhaz. En general se aconseja mejor el empleo de un haz de dimensiones normales.

El análisis se debe llevar a cabo la medida en el tiempo mínimo posible para evitar la exposición innecesaria de la muestra al haz y evitar el calentamiento de ésta.

En los ejemplos que se exponen a continuación se ha trabajado con haz de protones de 1,7 MeV a 1,9 MeV para evitar las emisiones de neutrones y procurando no superar intensidades de corriente superiores a 250 nA medidas en una copa de Faraday situada anteriormente a la cámara de vacío en el recorrido del haz. (Se trata de intensidades de corriente elevadas que son siempre mejorables).

Los tiempos de medida por muestra no superaron los 4 segundos de irradiación continua en ningún caso.

EJEMPLOS DE APLICACIONES DE IONOLUMINISCENCIA EN ARTE Y ARQUEOLOGÍA.

a. Diferenciando gemas de vidrios. El caso de las esmeraldas.

Las esmeraldas son gemas de color verde que pertenecen al grupo de los Berilos. Son minerales del grupo de los ciclo-silicatos, que poseen una estructura cristalina basada en la superposición de dos anillos, cada cual de seis unidades tetraédricas silicio-oxígeno. Esta estructura deja una serie de huecos entre los anillos que son de geometría tetraédrica u octaédrica. En los huecos tetraédricos se sitúan iones de berilio (Be^{2+}) y en los octaédricos iones aluminio (Al^{3+}).

Las esmeraldas son luminiscentes porque el Al^{3+} presente en los huecos octaédricos puede ser sustituido por los iones

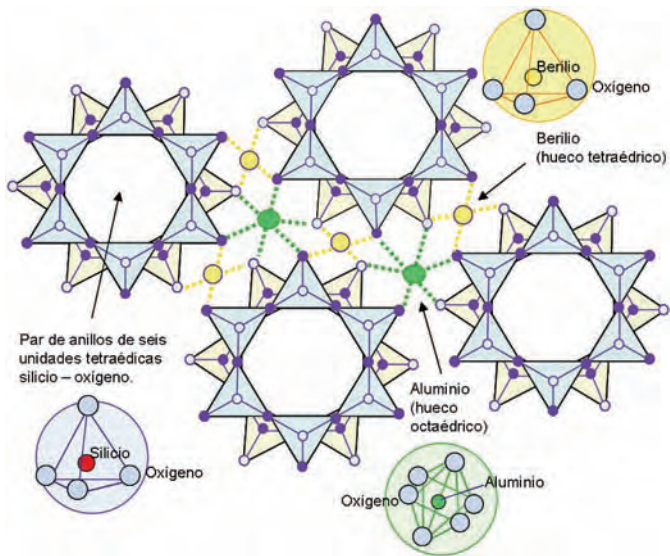


Figura 5. Estructura de una esmeralda.

Cr^{3+} ; que son impurezas (defectos extrínsecos) que emiten luz cuando son convenientemente estimulados.

En un cristal de esmeralda, que posee la estructura que se observa para la (figura 5), los iones cromo responsables de la emisión ocupan posiciones que son equivalentes; de tal manera que la señal luminosa que emiten es intensa.

En un vidrio de esmeralda, que posee la misma composición química pero estructura que no es ordenada a largo alcance, los iones cromo que sustituyen al aluminio no ocupan posiciones equivalentes, de forma que la señal luminosa que emiten resulta débil y más ancha que la que se observa para la gema.

Así, los espectros de ionoluminiscencia de un mineral esmeralda frente a un vidrio de esmeralda resultarían como se observa en la (figura 6).

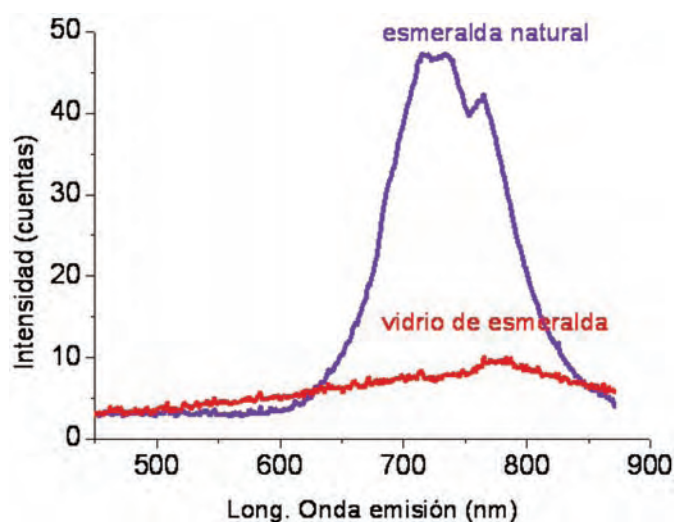


Figura 6. Espectros de ionoluminiscencia de una esmeralda frente a un vidrio de esmeralda.

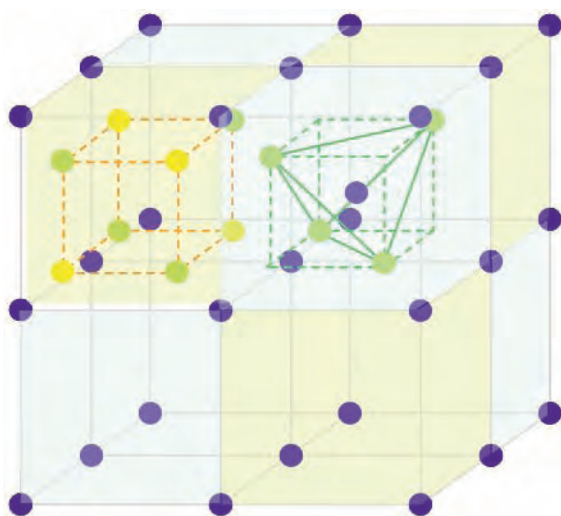


Figura 7. Estructura cristalina de una espinela.

b. Diferenciando gemas que se asemejan. El caso del rubí y la espinela.

Los rubís son gemas rojas que pertenecen al grupo de los corindones. Químicamente son óxidos de aluminio (Al_2O_3). Su estructura cristalina se observa en la (figura 2).

Un rubí posee color rojo debido a la sustitución de iones Al^{3+} por Cr^{3+} en los huecos octaédricos de su estructura. La luminiscencia del rubí también deriva de la presencia del Cr^{3+} como impureza.

La espinela, es asimismo un óxido (MgAl_2O_4) solo que de estructura cristalina más compleja, tal y como se observa en la (figura 7).

En una espinela una parte de la emisión de luz se debe a la presencia de Cr^{3+} que al igual que sucede en el rubí, sustituye al Al^{3+} en los huecos octaédricos de la estructura. La emisión debida al cromo en la espinela aparece a longitudes de onda semejantes a la del cromo en el rubí. La diferenciación entre ambas deriva de la posible presencia de otra impureza en la espinela: El manganeso. El Mn^{2+} se encuentra sustituyendo a los iones Mg^{2+} en posiciones tetraédricas de su red cristalina, y su luminiscencia permite descartar la espinela frente al rubí, que no admite el manganeso en su estructura.

El espectro de ionoluminiscencia del rubí presenta bandas de emisión debidas únicamente al cromo, mientras que el espectro de la espinela además de la emisión del cromo puede presentar bandas debidas al Mn^{2+} haciendo posible su diferenciación (figura 8).

c. Diferenciando una gema de sus imitaciones sintéticas. El caso del diamante.

El diamante es una gema formada exclusivamente por carbono. Su estructura cristalina resulta tan cerrada que única-

La estructura de la espinela puede describirse como la alternación de dos tipos de celdas cúbicas A y B en la que los átomos de Mg^{2+} se disponen en los vértices.

En la celda A (azul), iones O^{2-} ocupan la mitad de las posiciones tetraédricas y hay un ión Mg^{2+} en el centro.

En la celda B (rosa), los iones O^{2-} ocupan una mitad de las posiciones tetraédricas y la otra mitad se encuentra ocupada por Al^{3+} .

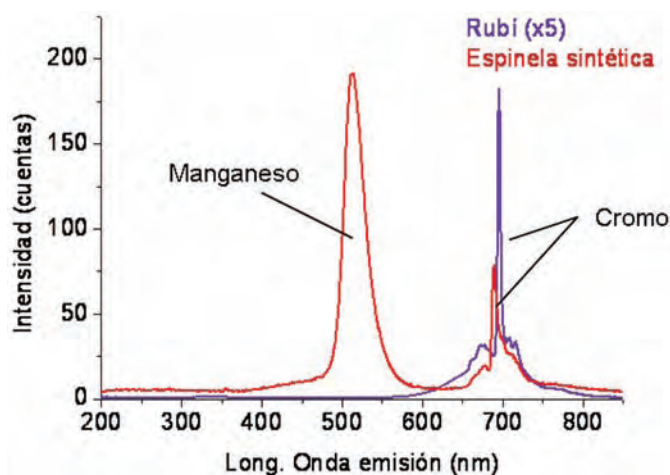


Figura 8. Espectro de ionoluminiscencia del rubí respecto de una espinela roja sintética.

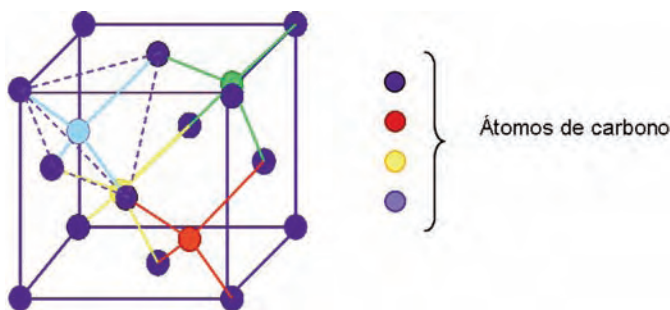


Figura 9. Estructura cristalina de un diamante.

mente admite como impurezas átomos semejantes en tamaño al carbono como son el boro y el nitrógeno.

Los diamantes se clasifican en función de estas impurezas. El 98-99% de los diamantes naturales que existen en el mundo poseen nitrógeno y tan sólo un 0,1% muestra presencia de boro.

El boro y el nitrógeno son responsables de la luminiscencia del diamante y generalmente se asocian a defectos de tipo estructural (vacantes de carbono en la red).

Existen numerosas imitaciones del diamante. Por “imitación” se entiende un material que se asemeja al diamante pero no comparte su composición química. Si poseyeran la misma composición química y estructura se hablaría de “análogos sintéticos”.

En general las imitaciones del diamante son cristales de origen sintético. Son materiales como los vidrios al plomo o plata, la circonita, la moissanita, el YAG, el GGG, el yttralox, el titanato de estroncio, el zafiro sintético o la espinela sintética, entre otros.

A modo de ejemplo se hace referencia a la circonita, el titanato de estroncio y el YAG a continuación.

Circonita y titanato de estroncio: Emisión de elementos de transición de serie “d”

La circonita (ZrO_2) y el titanato de estroncio (SrTiO_3) poseen estructuras diferentes a la del diamante y entre sí (figura 10), sin embargo ambos cristales son luminiscentes debido a la presencia de manganeso (Mn^{2+}).

En la circonita, el Mn^{2+} aparece como impureza sustituyendo al Zr^{4+} en huecos octaédricos. En el titanato de estroncio la emisión tiene lugar por emisión desde huecos tetraédricos en la estructura.

El espectro de ionoluminiscencia de estos materiales, difiere del espectro del diamante, cuyas bandas provienen de la emisión del nitrógeno conjuntamente con defectos estructurales en la red, tal y como se observa en la (figura 11).

Asimismo, los espectros de la circonita y el titanato de estroncio resultan distintos entre sí, a pesar de poseer el mismo elemento emisor. El que las señales aparezcan a longitudes de onda diferentes se debe a que el manganeso se encuentra en un entorno tetraédrico (menor longitud de onda) para el titanato de estroncio, y octaédrico (mayor longitud de onda) para la circonita.

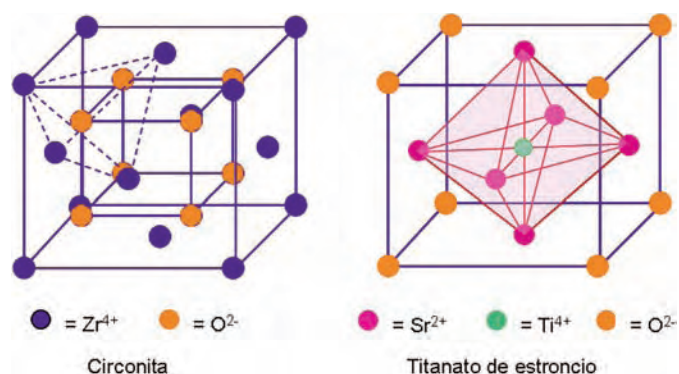


Figura 10. Estructura cristalina de la circonita y del titanato de estroncio.

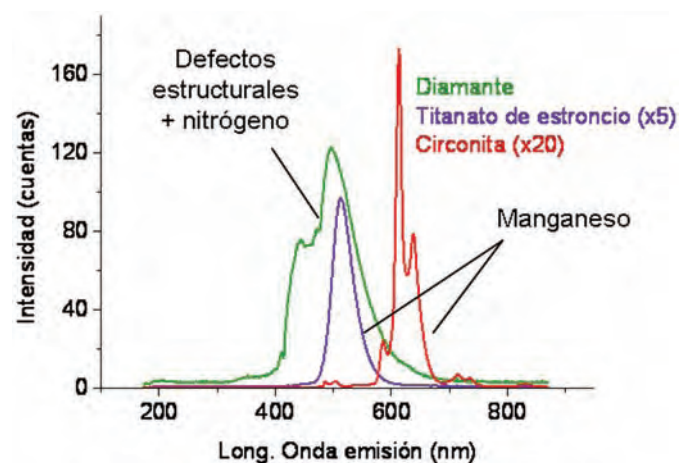


Figura 11. Espectros de ionoluminiscencia del diamante, el titanato de estroncio y la circonita.

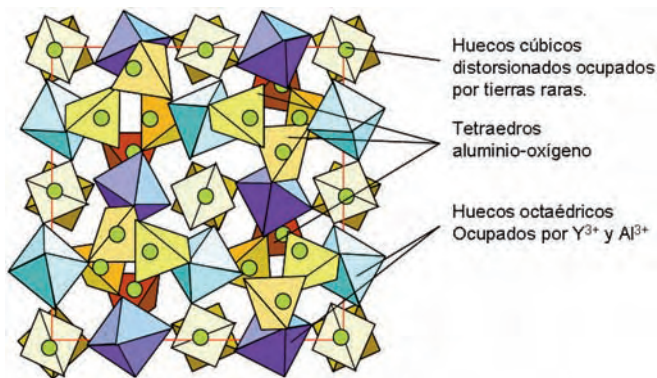


Figura 12. Estructura de un YAG.

YAG: Emisión de elementos de la serie “f”, tierras raras

El YAG (Yttrium Aluminium Garnet) es un óxido ($\text{Y}_2\text{Al}_2\text{O}_6$) de origen sintético que posee una estructura cristalina similar a la de un granate. Generalmente se encuentra dopado con tierras raras y su primer empleo fue como material láser, antes que como imitación del diamante.

Los YAGs son materiales luminiscentes debido a la presencia de tierras raras tales como el neodimio, erbio, yterbio, etc. Dado que un diamante no puede contener tierras raras en su estructura, y que las longitudes de onda de las tierras raras son diferentes a las del nitrógeno, es posible distinguirlos de los YAGs.

Un espectro de un YAG que contiene tierras raras como el erbio y el holmio presenta el siguiente espectro de ionoluminiscencia (figura 13).

d. Diferenciando una gema natural de una gema sintética: El caso del zafiro.

Hasta ahora se han comparado materiales que bien poseen la misma composición química pero se diferencian en la estructura (la esmeralda frente al vidrio de esmeralda) o materiales que poseen distinta composición química y estructura. ¿Qué sucede sin embargo cuando se tienen dos materiales de igual estructura y semejante composición?

Este es el caso de las gemas sintéticas; su estructura es idéntica a la del mineral natural, y su composición teóricamente es la misma. Existe sin embargo un indicio de que una gema pueda ser sintética y es la carga en los elementos colorantes. Las gemas artificiales poseen por lo general mayor cantidad de los elementos que les confieren sus colores característicos.

El zafiro es como el rubí, un mineral perteneciente al grupo de los corindones (Al_2O_3) y como tal posee la misma estructura que éste. Aunque contiene algo de cromo (mucho menos que un rubí) sustituyendo al aluminio en huecos de simetría octaédrica, debe su color a la presencia de titanio y

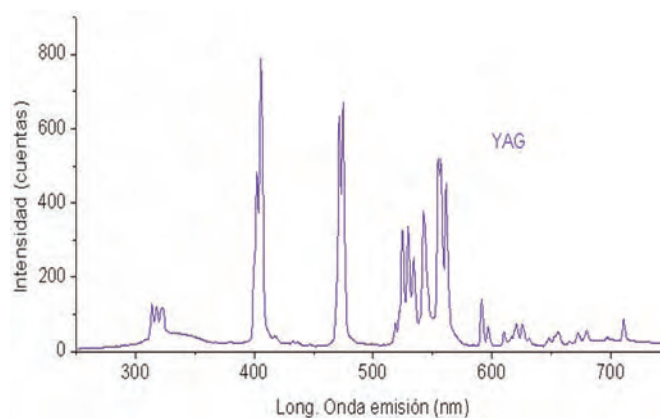


Figura 13. Espectro de ionoluminiscencia del YAG.

hierro que de manera acoplada sustituyen a dos átomos de aluminio: Dos Al^{3+} son sustituidos por un Fe^{2+} y un Ti^{4+} .

El color sobreviene de la reacción de transferencia de carga siguiente: $\text{Fe}^{2+} + \text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Ti}^{3+}$.

Un zafiro sintético suele contener una mayor concentración de Fe^{2+} y Ti^{4+} que un zafiro natural, para asegurar un color azul vivo. Un zafiro natural contiene menos cantidad de estos iones.

El espectro de ionoluminiscencia del zafiro suele mostrar la presencia del cromo a una longitud de onda igual a la del rubí (el cromo se aloja en sitios iguales en estructuras iguales para el rubí y el zafiro), y defectos de tipo estructural relacionados con la falta de átomos de oxígeno en la red.

Los iones Fe^{3+} y Ti^{3+} son también emisores de luz que se manifiestan cuando se encuentran en concentración suficiente. Así para un zafiro natural, no se suele detectar ni Fe^{3+} ni Ti^{3+} ; sólo Cr^{3+} y defectos estructurales. Para el zafiro sintético se observan emisiones debidas al Cr^{3+} , los defectos estructurales y además Fe^{3+} y Ti^{3+} (figura 14).

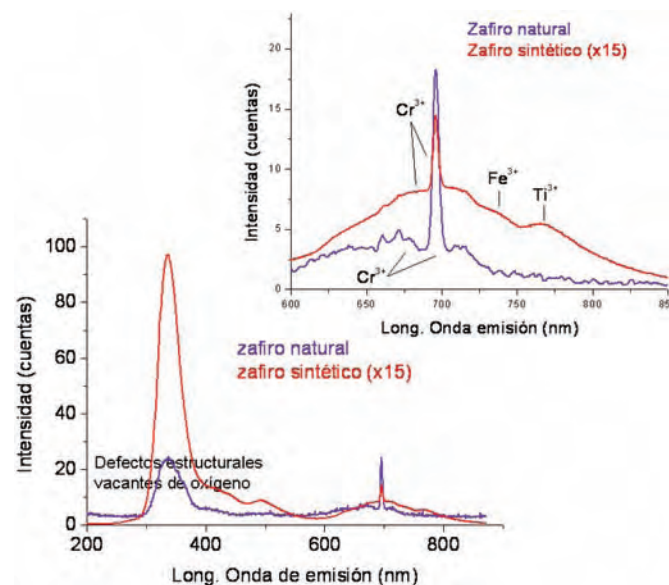


Figura 14. Espectro de ionoluminiscencia del zafiro natural y del sintético. En la esquina superior derecha, acercamiento de la zona de emisión de los elementos de transición.

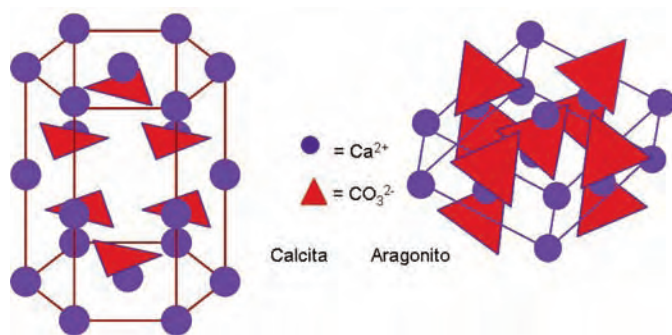


Figura 15. Estructuras de la calcita y el aragonito; ambos CaCO_3 .

e. Buscando conchas. Diferenciación de los carbonatos de calcio; calcita y aragonito.

Los carbonatos se encuentran en numerosos materiales lapídeos como mármoles, tan frecuentemente utilizados en esculturas y edificios. También como soporte para pinturas murales en técnicas a fresco o de pigmentos en cuadros, así como en estucos decorativos o como material para fabricación de abalorios.

Existen dos grupos diferentes de carbonatos; aquellos que cristalizan en el sistema cristalino hexagonal y los que lo hacen en el ortorrómbico. Los primeros constituyen el grupo de la calcita y su característica común es que los iones metálicos en su red cristalina se encuentran rodeados por seis oxígenos que conforman un octaedro. Los ortorrómbicos constituyen el grupo del aragonito y sus iones metálicos se encuentran rodeados de nueve oxígenos.

La calcita y el aragonito son químicamente iguales. Su composición es: CaCO_3 . Ambos pueden encontrarse en ambientes hidrotermales, sedimentarios o metamórficos, sin embargo sólo el aragonito puede tener origen biogénico; se presenta en conchas y caparazones de animales marinos.

Estos dos minerales son luminiscentes cuando contienen impurezas de manganeso Mn^{2+} que sustituyen a los iones Ca^{2+} en sus respectivas redes cristalinas. Es posible diferenciarlos de acuerdo con sus espectros de ionoluminiscencia ya que la señal correspondiente al manganeso se presenta a menores longitudes de onda para la calcita que para el aragonito ya que el Mn^{2+} se encuentra rodeado de menos oxígenos en la calcita (seis) que en el aragonito (nueve).

En la (figura 16) se observa los espectros de ionoluminiscencia de ambos minerales. Existen varias bandas de emisión para el manganeso en ambos casos. La banda que se emplea como emisión principal del manganeso es la correspondiente a la transición electrónica denominada: ${}^4\text{T}_1 - {}^6\text{A}_1$ y se marca con un círculo de color sobre las gráficas.

Para el aragonito, la banda aparece a mayor longitud de onda de emisión que para la calcita, lo que permite su diferenciación.

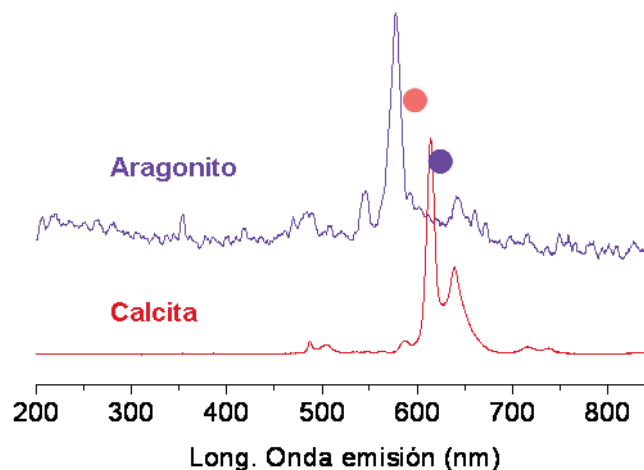


Figura 16. Espectros de ionoluminiscencia de la calcita y el aragonito.

La identificación de calcita en un artefacto permite descartar su origen biogénico; es decir que las materias primas con las que está fabricado el artefacto sean conchas o caparazones de animales marinos, puesto que los animales marinos fabrican sus exoesqueletos de aragonito.

Resumen.

La ionoluminiscencia es una técnica no-invasiva, no-destruccionista y de rápida aplicación, que contribuye a la caracterización de materiales cristalinos a través de la identificación de los defectos estructurales y/o impurezas presentes en estos.

La identificación sobreviene del análisis de las longitudes de onda que constituyen la emisión de luz del material inducida por la incidencia de un haz de partículas acelerado sobre el mismo y que son características de éste.

El uso de la ionoluminiscencia permite diferenciar vidrios de materiales cristalinos como pueden ser las gemas, tal y como se ha visto para el caso de la esmeralda y el vidrio de esmeralda. También es posible distinguir entre minerales de aspecto parecido como el rubí de la espinela, o discriminar imitaciones tales como las del diamante. Permite además detectar las gemas de origen sintético en casos como el zafiro donde los elementos responsables de la coloración de la gema son también los emisores de luz.

Además, puede en cierta medida determinar el origen de los carbonatos de calcio, tan presentes en artefactos de interés histórico-artístico a través de la identificación de la calcita y el aragonito.

Su aplicación en bienes culturales posee un gran potencial sobretodo en combinación con otras técnicas de análisis con haces de iones acelerados (técnicas IBA) como PIXE que permiten la caracterización elemental de las muestras, que además pueden ser aplicadas contemporáneamente.

Bibliografía

- H. Calvo del Castillo, J.L. Ruvalcaba Sil, M.A. Álvarez, P. Beneitez, T. Calderón. (2006) "Relationship between ionoluminescence emission and bond distance (M-O) in carbonates". *NIM-B*, 249 (1-2): 217-220.
- H. Calvo del Castillo, J.L. Ruvalcaba Sil, T. Calderón. (2007), "Some new trends on ionoluminescence in minerals". *Analytical and Bioanalytical Chemistry, special issue "Archaeometry"*, 387, 869 - 878.
- H. Calvo del Castillo, J.L. Ruvalcaba Sil, M. Barboza-Flores, E. Belmont, T. Calderón. (2006) "Ionoluminescence of diamond, synthetic diamond and simulants". *NIM-A (International Symposium on Radiation Physics 2006)*.
- J. García-Solé, L.E. Bausá, D. Jaque, (2005) "An introduction to the optical spectroscopy of solids". *Wiley & Sons*. Chichester.
- G.Blasse, B.C. Grambaier, (1994) *Luminescent Materials*. Springer Verlag. Berlin.

Capítulo 3

Métodos de caracterización de bienes culturales

3.1. Aplicaciones de la microscopía óptica y electrónica de barrido

David Juanes Barber, Carmen Martín de Hijas Díez
Instituto del Patrimonio Histórico Español (IPHE).
Auxiliador Gómez Morón
Instituto Andaluz del Patrimonio Histórico (IAPH).

68

1. Introducción

La microscopía óptica y la microscopía electrónica de barrido acoplada a un espectrómetro de fluorescencia de rayos X, son dos técnicas ampliamente utilizadas en las distintas áreas del Patrimonio Histórico. Se complementan entre sí y resulta muy difícil sacar provecho de una sin la otra.

La microscopía óptica permite ver las muestras, observar su color, textura, morfología, etc. mientras que en la microscopía electrónica de barrido se pierde el color aunque puede trabajar con mayores aumentos, lo que permiten estudios más profundos de texturas y morfologías, y el análisis químico elemental de áreas de dimensiones de los micras.

En este trabajo mostraremos los fundamentos de estas técnicas y su aplicación al estudio de pintura, identificación de fibras textiles y papeles, soporte pétreo y metalurgia.

2. Microscopía Óptica con Luz Polarizada

La microscopía óptica es una de las técnicas básicas en la caracterización de materiales. Habitualmente se emplea para el estudio de pintura, policromía, material pétreo, cerámicas, metales, textiles, identificación de microorganismos, etc.

Los microscopios son instrumentos diseñados con el fin de poder observar objetos que son demasiado pequeños para ser vistos a simple vista. En nuestro caso se emplean microscopios con luz polarizada. Están equipados con dos polarizadores colocados en el recorrido que hace la luz, uno antes de que la luz llegue a la muestra (el polarizador) y otro entre el objetivo y el ocular (el analizador). De este modo se aprovecha las propiedades ópticas de anisotropía y revela información detallada acerca de estructuras y composición de materiales. Además de estos componentes, los microscopios ópticos condensadores, fuentes de iluminación, filtros, pletinas, etc (figura 1).

Generalmente se utilizan microscopios ópticos con luz polarizada de transmisión y de reflexión. En el microscopio óptico de transmisión la luz atraviesa la muestra, llega a los objetivos y se observa la imagen a través del ocular. En el microscopio óptico de reflexión, la luz incide a través del objetivo, alcanza la muestra, se refleja volviendo por el objetivo y se observa su imagen a través del ocular.

Se suelen emplear dos tipos de fuentes de iluminación: una lámpara de luz día y la lámpara de Wood.

La utilización de esta técnica requiere la preparación específica de la muestra. Para su estudio transversal, la muestra se incluye en una resina incolora y transparente. A

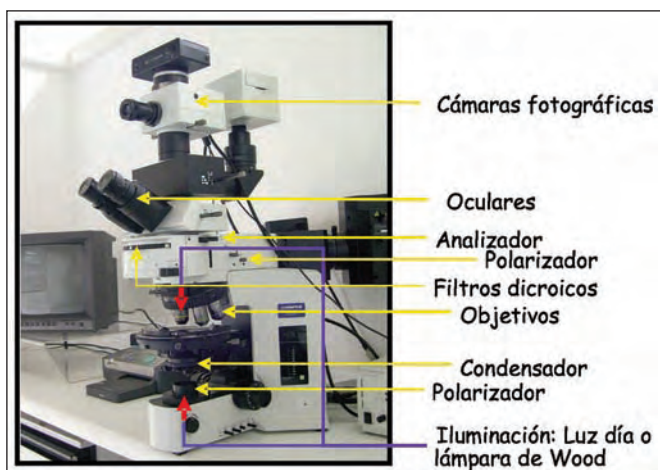


Figura 1. Microscopio óptico de transmisión y reflexión. En la figura se detallan algunos de sus componentes

continuación se corta y se lija hasta obtener una sección transversal bien definida.

La preparación de láminas delgadas tiene una primera fase de preparación igual a la anterior. Una vez obtenida la sección transversal, se pueden realizar cortes con micrótopo, o bien se puede pegar la estratigrafía obtenida sobre un portaobjetos de metacrilato por la cara que se tiene la muestra, y lijar hasta obtener espesor del orden de micras que permita que la luz atraviese la muestra.

3. Microscopía Electrónica de Barrido acoplada a un sistema de Rayos X por Dispersión de Energías (SEM-EDX).

El microscopio electrónico de barrido acoplado a un espectrómetro de rayos X dispersiva en energías, permite trabajar con unos mayores aumentos que la microscopía óptica, y es capaz de realizar análisis químicos elementales de zonas cuyo tamaño sea del orden de los micrómetros. Consta de

una cámara donde se coloca la muestra y en la que se realiza el vacío (figura 2a).

Las muestras deben ser conductoras de la electricidad, de lo contrario, es necesario un proceso de preparación en el que se recubren con una delgada película de oro o grafito que las hace conductoras (figura 2b).

Una vez la muestra esta preparada y en el interior de la cámara, un haz de electrones incide sobre ella, generando una serie de interacciones que proporcionan diferentes tipos de información. En nuestro caso nos interesan tres:

- Los electrones, al incidir sobre la muestra, arrancan electrones de su superficie lo que proporciona información sobre la topografía de la superficie con imágenes con una gran profundidad de campo (figura 3a).
- Los electrones incidentes colisionan con la muestra rebotando hacia atrás, lo que aporta información sobre el número atómico de los elementos que constituyen la muestra. Se obtiene una imagen en tonos de grises con menor profundidad de campo. Sin embargo, estos tonos proporcionan información sobre los elementos químicos que la componen. Los tonos más claros corresponden a zonas de mayor número atómico mientras que las más oscuras corresponden a elementos ligeros (figura 3b).
- Los electrones, al incidir sobre la muestra inducen la emisión de la fluorescencia de rayos X en la muestra, lo que permite identificar los elementos que constituyen las zonas de análisis y elaborar mapas de distribución de elementos (figura 3c).

69

4. Ejemplos de Aplicación

A continuación se exponen el empleo que generalmente se realiza de la microscopía óptica y el SEM-EDX en el estudio de los bienes culturales.



Figura 2. (a) Interior de la cámara de vacío del microscopio electrónico. La flecha indica por donde incide el haz de electrones (b) Soporte donde se colocan las muestras. En este caso las muestras están recubiertas por una película de oro.

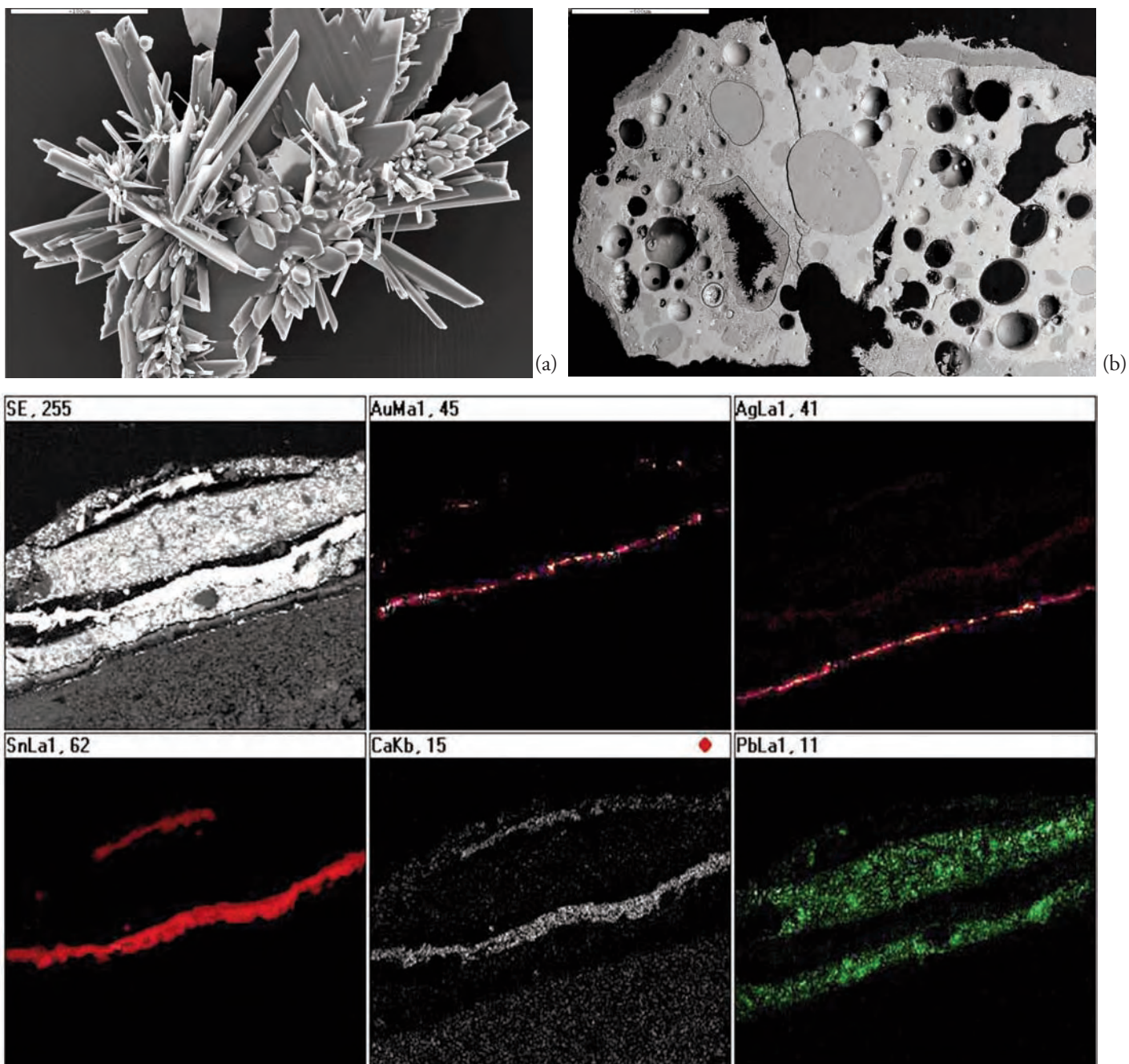


Figura 3. (a) Imagen de una sal recristalizada mediante electrones secundarios. Tiene una gran profundidad de campo que le proporciona esa tridimensionalidad. (b) Imagen por electrones retrodispersados de una roca. Los tonos de gris diferencian zonas de mayor y menos número atómico. (c) Mapa de distribución de una muestra de pintura. Se puede ver la situación del oro, plata, estaño, calcio y plomo en la muestra

4.1 Pintura

La microscopía óptica con luz polarizada (MO) se emplea en pintura y escultura policromada para:

- El análisis estratigráfico: el estudio de la sucesión de capas pictóricas y estudios morfológicos de los pigmentos. Proporciona información sobre la técnica de ejecución

de la pintura o la policromía, y una primera aproximación a los pigmentos empleados.

- El estudio de láminas delgadas: determinación de capas transparentes y semitransparentes (veladuras, barnices, etc.)
- Los análisis microquímicos: estudio del tipo de aglutinante, y con ello la técnica pictórica. También se pueden identificar pigmentos mediante los denominados test microquímicos a la gota.

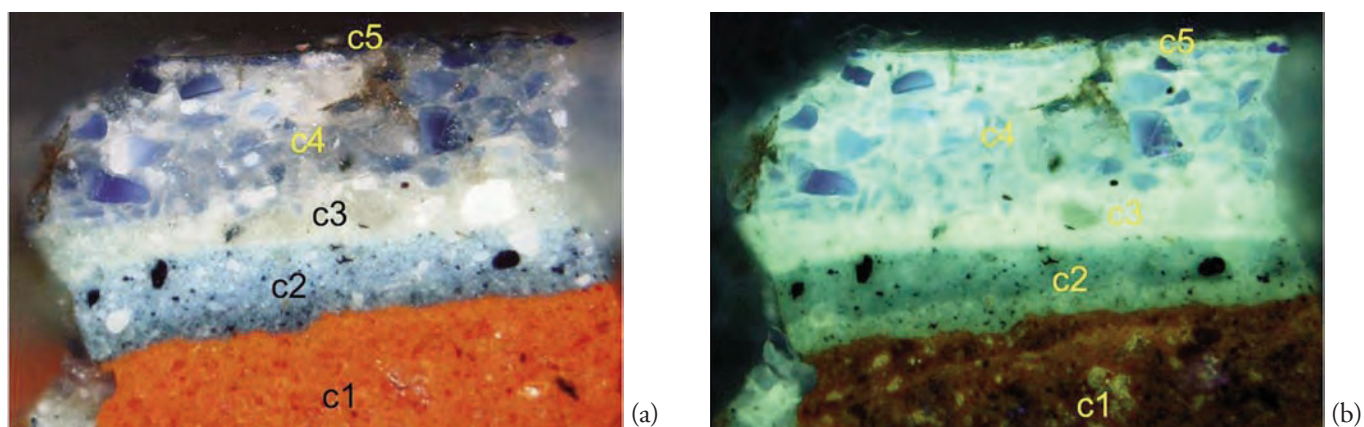


Figura 4. Sección transversal de la muestra del manto azul de la Virgen obtenida con (a) luz día y con (b) lámpara de Wood

Se requiere la toma y preparación de las micromuestras. Éstas deben ser representativas del conjunto de la obra. Para lo tanto, la toma de micromuestras debe estar apoyada por técnicas de análisis global (ultravioleta, radiografías, reflectografía infrarroja) y por técnicas de análisis puntuales sin toma de muestra (microscopía estereoscópica y EDXRF).

Una vez obtenidas las micromuestras necesarias se incluyen en resina y se realiza el estudio de su sección transversal. Mediante microscopía óptica se estudia el número, sucesión, color y textura de las capas de pintura. A continuación se re-

aliza el análisis químico elemental de cada una de ellas empleando el SEM-EDX.

Un ejemplo de método de trabajo lo podemos ver en el estudio de la sección transversal de del manto azul de la Virgen de la obra “Inmaculada” de Juan Conchillos (S. XVIII, Museo San Pío V, Valencia, España). Al observarla mediante MO con luz día y lámpara de Wood aparecen cinco capas de pintura: una correspondiente a la preaparición parda y otras cuatro a diferentes capas de pintura azul (figura 4). Además en la imagen obtenida con lámpara de Wood podemos obser-

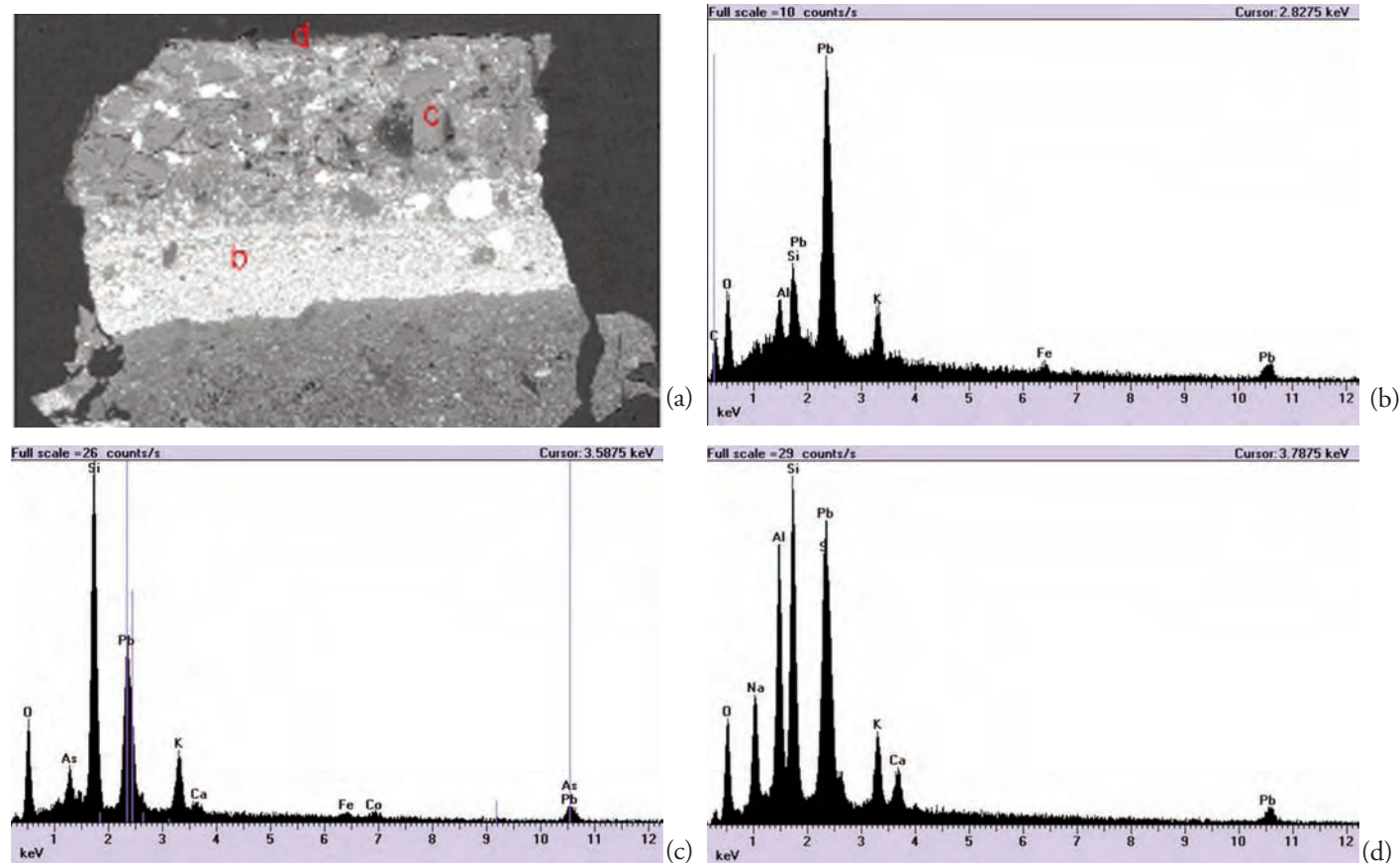


Figura 5. (a) imagen SEM obtenida mediante electrones retodispersados de la muestra del mando. (b) Espectro EDX de la capa 2. La presencia de aluminio indica que se trata de indigo. (c) Espectro EDX de una partícula de azul esmalte de la capa 4. (d) espectro EDX de una partícula de azul ultramar de la capa de acabado

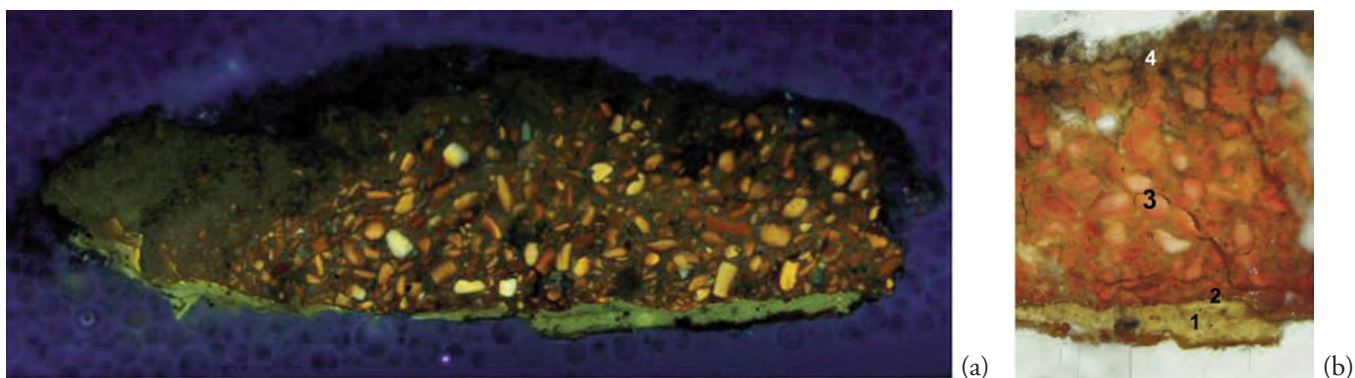


Figura 6. (a) Imagen de la sección transversal de la muestra obtenida con lámpara de Wood. Se observa una espesa capa con presencia partículas fluorescentes. (b) Lamina delgada de la muestra. La capa 3 espesa presenta transparencia y un intenso color rojo

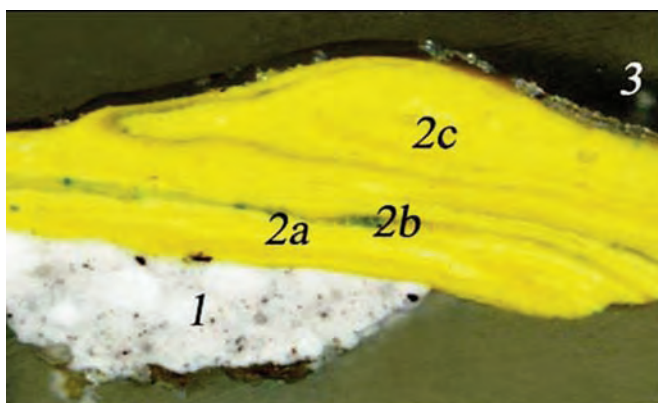


Figura 7. Estratigrafía de una muestra de "El Grutesco-Alcázar de San Juan" (Joaquín Sorolla y Bastida, 1908). Sobre una preparación gris, existe una capa amarilla elaborada con colores mezclados en húmedo

var la fluorescencia blanquecina que genera el albayalde y la que genera el aglutinante.

El empleo del SEM-EDX ha permitido identificar los pigmentos de cada una de las capas (figura 5). El artista empleó una preparación parda de tierras y a continuación aplicó una capa de índigo, seguida de una de azul esmalte

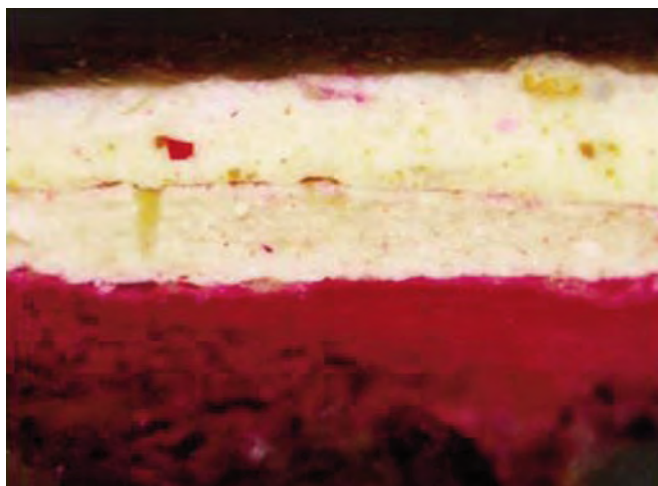


Figura 8. Ensayo de tinción con fuchsin ácida. Permite detectar la presencia de un aglutinante proteico en la capa de preparación de la muestra

y, para bañar, empleó el azul ultramar. Esta es una técnica de ejecución clásica de la pintura azul. Se comienza aplicando el pigmento más barato, el índigo, a continuación el siguiente más caro, el esmalte, y para los retoque finales, el autor empleó el ultramar, uno de los pigmentos más caros empleados en la época.

Otro ejemplo es el estudio de una muestra procedente de un trazo oscuro sobre dorado del grifo de Reja de la Capilla de la Magdalena (Catedral de Santo Domingo de la Calzada, La Rioja). En este caso, el estudio de lámina delgada mediante MO y el uso del SEM-EDX han permitido identificar una espesa capa roja compuesta de laca y óxidos de hierro (figura 6).

El último ejemplo corresponde a la estratigrafía de una muestra procedente de "El Grutesco-Alcázar de San Juan" (Joaquín Sorolla y Bastida, 1908). Se puede observar que la técnica de ejecución es totalmente diferente a los casos anteriores (figura 7). No aparecen capas bien definidas sino que los colores han sido mezclados en húmedo sobre la superficie del lienzo. Por eso no hay una separación nítida y se arrastran y vuelven sobre sí mismos los matices, dando lugar a una capa amarilla con matices más claros, oscuros y verdosos compuesta por amarillo de cadmio, amarillo orgánico, verde de cromo (viridiana), albayalde y blanco de cinc.

La microscopía óptica también se emplea para realizar ensayos de coloración de proteínas y lípidos sobre las estratigrafías, lo que permite determinar la naturaleza del aglutinante en cada una de las capas que componen la pintura (figura 8). Este método no implica la destrucción de la estratigrafía por lo que puede ser realizado antes o después del SEM-EDX.

4.2 Estudio de soporte pétreo.

El estudio del soporte pétreo tiene una gran importancia en la pintura mural, escultura y monumentos. La microscopía óptica con luz polarizada (MO) se emplea en el estudio del soporte pétreo principalmente para:

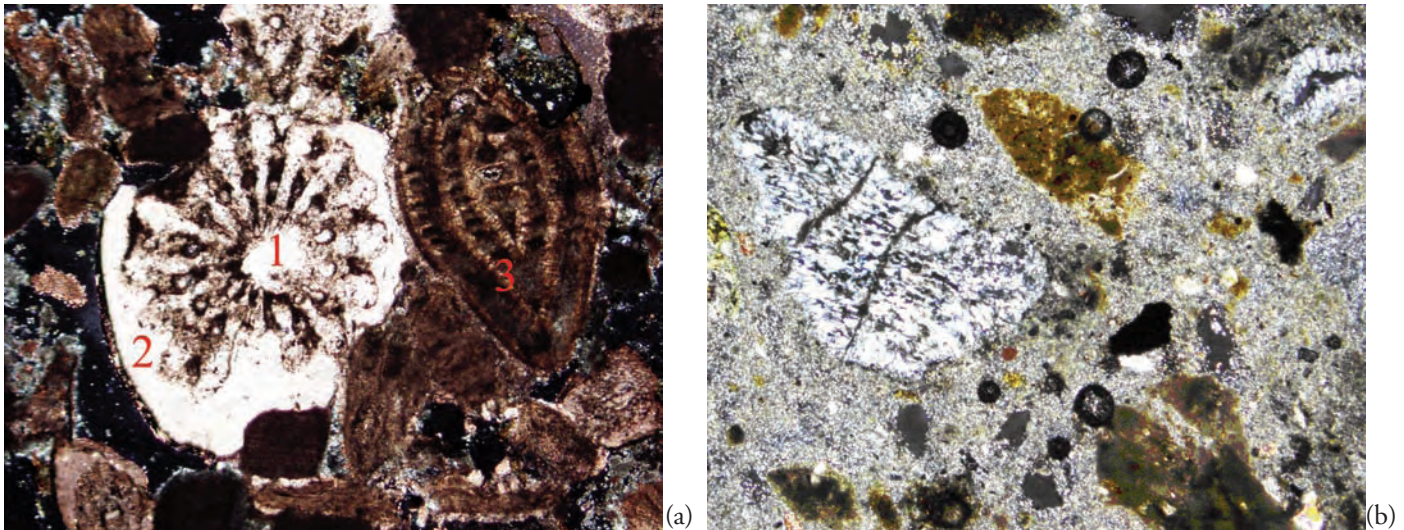


Figura 9. (a) Lámina delgada de una caliza bioclastica en la que se pueden ver foraminíferos y equinodermos. (b) Lámina delgada de un mortero de yeso concarga de carbonato cálcico.

- El análisis estratigráfico que determina la presencia de patinas y capas superficiales.
- El estudio de láminas delgadas con el fin de realizar estudios morfológicos y de texturas a nivel de conjunto, permitiendo la cuantificación de morteros (relación árido-ligante), la clasificación de rocas y la composición mineralógica a partir de propiedades ópticas (figura 9). La microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX) se utiliza en el análisis del soporte pétreo para:

- El estudio de la composición de patinas y capas superficiales observadas mediante MO.
- Los estudios de texturas y composiciones.
- Los estudios de biodeterioro.
- La evaluación de tratamientos realizados a la piedra.

Un ejemplo es el estudio de la sección transversal de una muestra procedente del patio del museo de Burgos (figura 10). Se trata de una roca caliza disgregada por la presencia de yesos. En la sección transversal se observa una costra oscura sobre una pátina parda, todo ello sobre la roca caliza. El estudio mediante SEM-EDX indica que la patina parda está compuesta de carbonato, calcio y tierras, mientras que la costra oscura está constituida por yeso.

La microscopía electrónica de barrido es de gran utilidad para el estudio de las morfologías del soporte pétreo. En la figura 11a se puede ver una roca de calcita que presenta un poro que ha sido rellenado por cristales de calcita esparítica y en la figura 11b, las láminas de una caolinita.

También se emplea para evaluar un tratamiento consolidante sobre el material pétreo. En la figura 12a se observa un

73

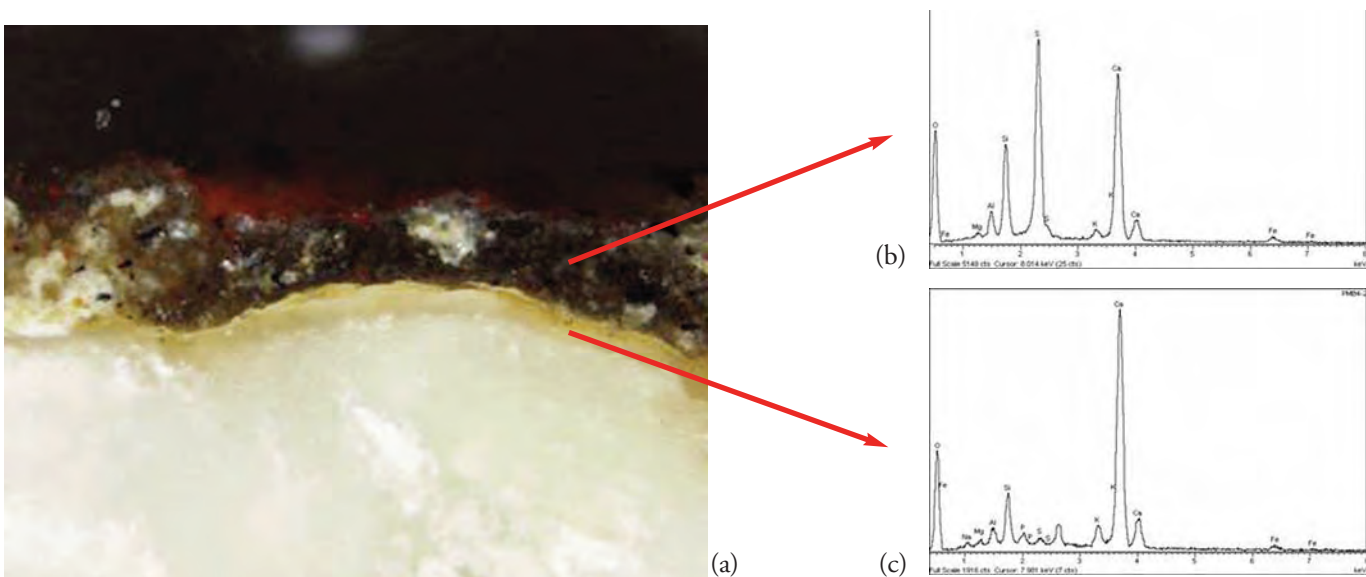


Figura 10. (a) Estratigrafía de la muestra. (b) Espectro EDX de la costra (c) Espectro EDX de la patina ocre

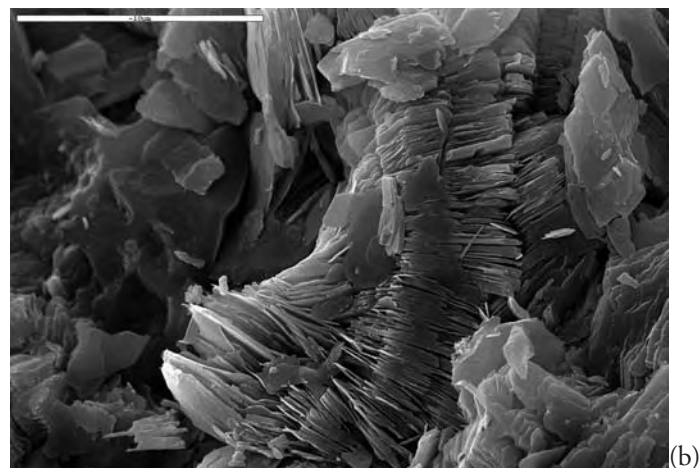
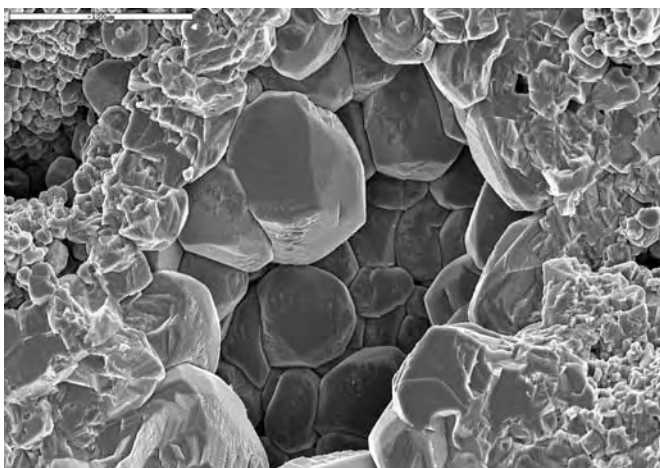


Figura 11. Imagen de electrones secundarios del poro (a) de una roca caliza. (b) láminas de una caolinita.

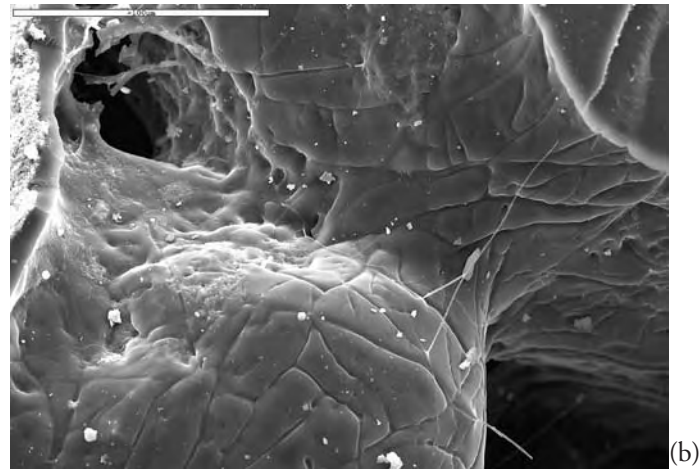
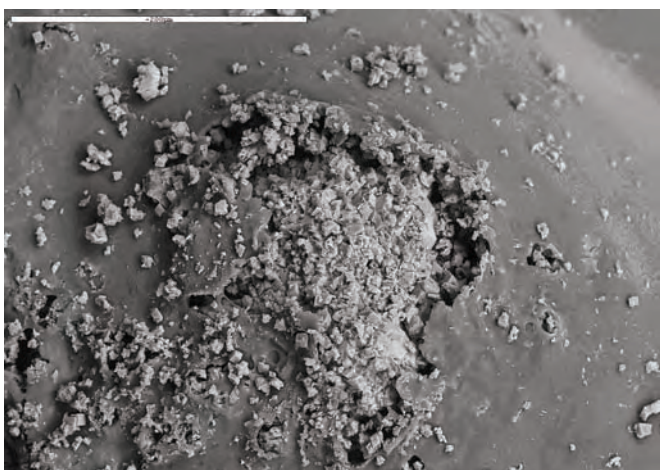


Figura 12. Imagen de electrones secundarios de (a) tratamiento inadecuado de un consolidante sobre la roca. (b) De un tratamiento correcto

tratamiento inadecuado, ya que se puede observar como las sales procedentes de la roca han roto el recubrimiento del consolidante. Probablemente, la aplicación del producto tapó todos los poros de la roca, impidiendo que las sales tuvieran una salida al exterior.

Por el contrario, en la figura 12b aparece una aplicación correcta de un producto consolidante, se puede observar como éste recubre los granos de la roca uniéndolos unos a otros, dejando los poros sin obstruir, libres para el flujo de humedad y sales.

4.3 Identificación de fibras textiles y de papel

La microscopía óptica con luz polarizada (MO) es una herramienta muy útil para la caracterización morfológica de las fibras textiles y papeleras empleadas, en lienzos y tejidos, y soportes documentales y bibliográficos, tanto de naturaleza celulósica como proteínica. Esta caracterización puede ser lon-

gitudinalmente como en su sección transversal. En el estudio longitudinal de las celulósicas es necesario realizar la tinción de las muestras fibrosas para poner de manifiesto su estructura

La figura 13a muestra la imagen obtenida de una fibra de lino mediante microscopía óptica de transmisión. Se pueden apreciar los nudos y crucetas características de estas fibras. Las fibras, en su sección transversal (figura 13b), aparecen con aspecto poligonal con el canal interno en el centro.

Existen excepciones como el caso de las fibras de lino y cáñamo donde no es posible diferenciarlas desde el punto de vista morfológico. Es necesario estudiar la sección transversal y además realizar ensayos microquímicos con el reactivo de Schweitzer. Su acción sobre las fibras vegetales es la de disolver la pared celular de las fibras y poner de manifiesto el canal interno de las mismas. El canal del lino es fino y serpenteante con tendencia a salir del interior de la pared celular (figura 14a), el del cáñamo es de mayor diámetro y tiende a contraerse sobre sí mismo (figura 14b).

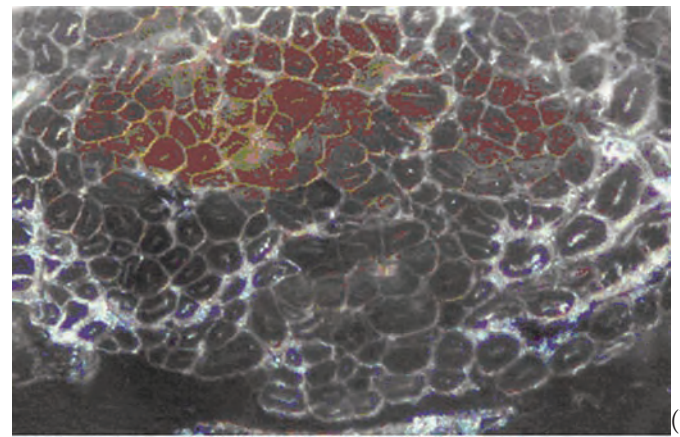
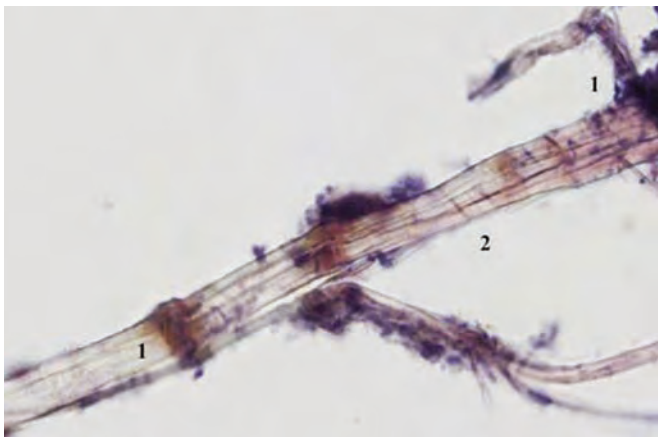


Figura 13. (a) Imagen de una fibra de lino obtenida mediante microscopía óptica de transmisión. (b) Sección transversal de un grupo de fibras de lino

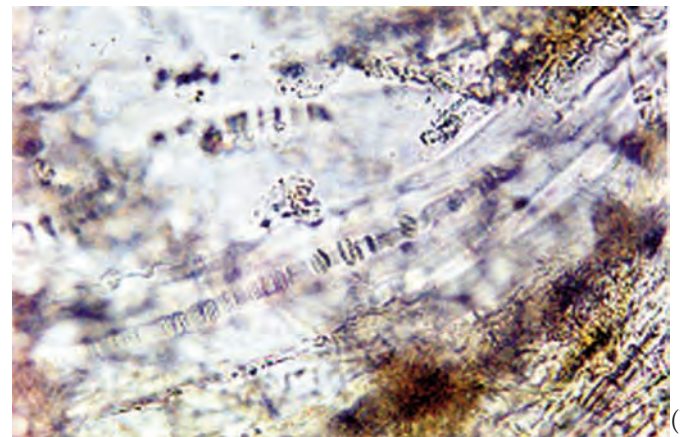


Figura 14. Ensayo microquímico con el reactivo de Schweitzer (a) Imagen de un canal de lino tras disolver la pared celular. (b) Imagen de un canal de cáñamo tras disolver la pared celular

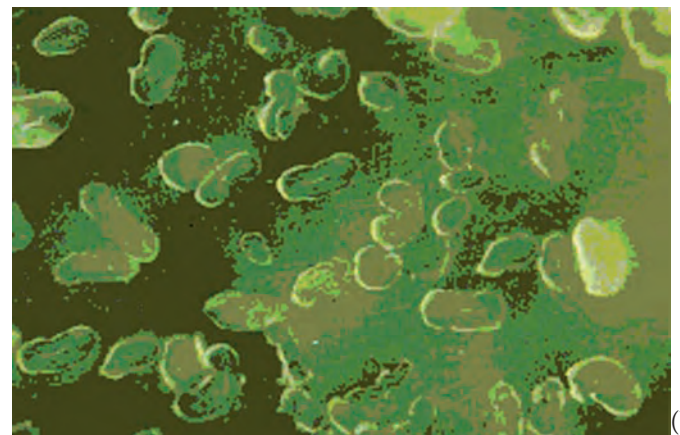
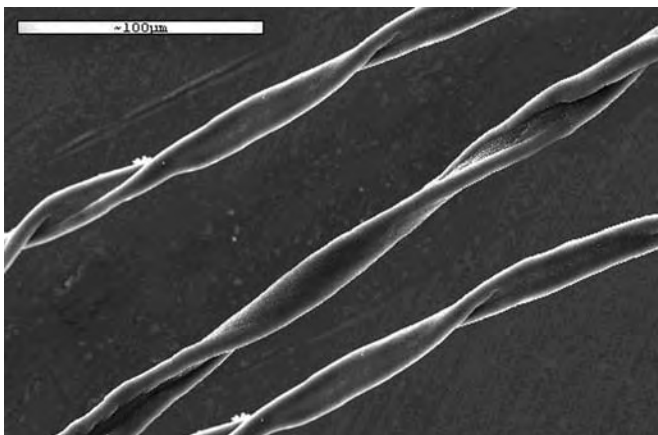


Figura 15. (a) Imagen SEM de electrones secundarios de fibra de algodón (b) Sección transversal de un grupo de fibras de algodón. Imagen obtenida mediante MO de reflexión con luz día

Las fibras de algodón muestran una morfología diferente. El algodón se caracteriza por la torsión que presentan sus fibras (figura 15a). La sección transversal tiene una forma arriñonada con el canal en un centro (figura 15b).

La microscopía electrónica de barrido tiene gran utilidad en la caracterización de la estructura física de los pelos y lanas así como determinar su estado de conservación (figura 16).

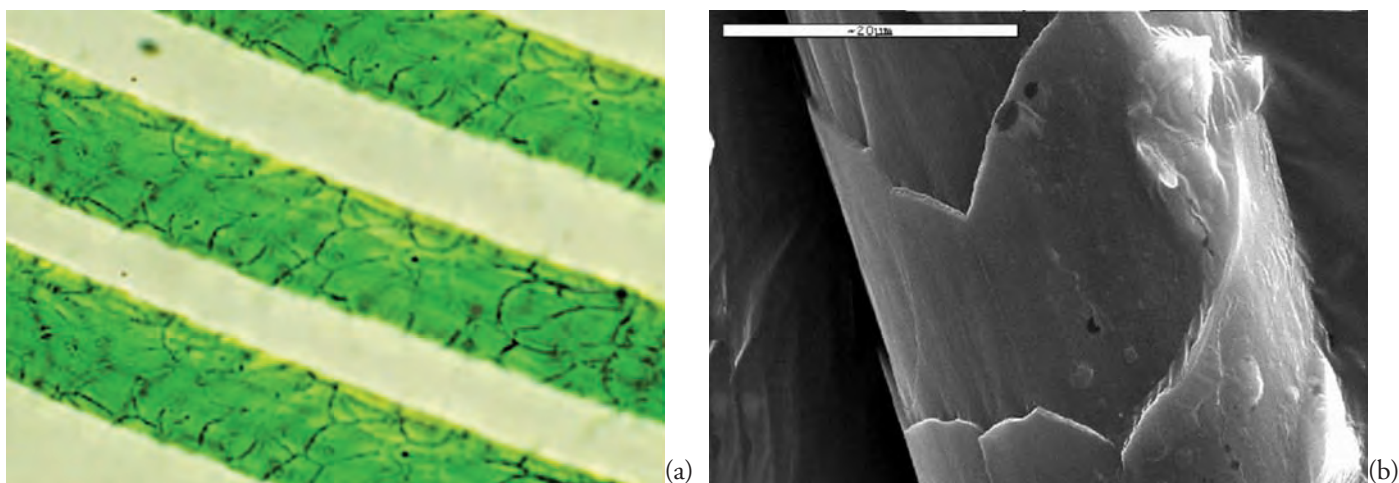


Figura 16. (a) Imagen obtenida de tres fibras de lana verde. (b) Imagen SEM de electrones secundarios de fibra de lana. En ambos casos son apreciables las escamas de la fibra

4.4. Estudios metalográficos

Las técnicas metalográficas permiten conocer la composición química y la estructura interna de los metales y las aleaciones. Los estudios metalográficos aplicados a bienes culturales se han revelado de gran importancia para el conocimiento material de la obra, así como para determinar las técnicas empleadas en su fabricación. Además, son de capital importancia para seleccionar las técnicas de conservación más adecuadas para cada obra.

Los estudios metalográficos se sirven de numerosas técnicas analíticas, aunque este capítulo tratará sólo de las microscopías óptica y electrónica de barrido.

La microscopía óptica se emplea para el estudio microestructural de las aleaciones a partir de las que se deducen los procesos mecánicos y térmicos a los que ha sido sometido el objeto a lo largo de su fabricación o ciclo de vida. También permite identificar el tipo y grado de corrosión que está afectando al objeto metálico y determinar su estado de conservación.

La preparación metalográfica para el microscopio óptico se puede realizar sin toma de muestras, puliendo directamente la superficie del objeto con una serie de lijas especiales de grano cada vez más fino. El proceso es mucho más cómodo cuando se dispone de algún pequeño fragmento del objeto, y en este caso se incluye en una resina para su pulido, lo que facilita tanto la preparación metalográfica como su posterior observación al microscopio óptico.

Una vez pulida la superficie se realiza un estudio al microscopio de las inclusiones, burbujas gaseosas, vacuolas y grietas. A continuación se ataca la superficie con una mezcla de reactivos químicos específicos para cada aleación, la cual revela la estructura metalográfica al hacer visible los límites de grano del metal. La forma de los granos, el tamaño y su disposición es la que proporciona la información sobre los procesos térmicos y

mecánicos que ha sufrido el objeto; martillado en frío, en caliente, vaciado, recocido, laminado, perforado, etc.

La Microscopía Electrónica de Barrido, junto con el Micronálisis de los Rayos X (SEM-EDX), constituye otra poderosa herramienta indispensable para la caracterización microestructural y composicional de los objetos metálicos. La única limitación en esta técnica la impone el tamaño de la cámara de vacío donde se debe introducir la muestra.

Esta técnica permite obtener una información topográfica valiosísima que documenta las huellas de trabajado dejadas sobre la superficie del metal, procesos de desgaste por el uso, etc.. Estos datos se obtienen sin necesidad de preparación de muestra gracias a la naturaleza conductora del metal, exceptuando los objetos recubiertos por pátina que requerirán de la metalización de la pieza para ser estudiados por esta técnica (recubrimiento de la superficie con oro o carbón).

Si se requiere un estudio de la microestructura es necesario realizar una preparación metalográfica tal y como se describía anteriormente para la microscopía óptica, mediante pulido y ataque químico de la superficie. A menudo se aprovecha la misma preparación metalográfica empleada en el estudio por microscopía óptica. Con este tipo de preparación se reconocen las estructuras metalográficas características de determinados procesos térmicos y/o mecánicos que permiten determinar la tecnología de fabricación del objeto.

Por otro lado, el espectrómetro de energías dispersivas de Rayos X acoplado al microscopio electrónico permite la posibilidad de observar una zona de la muestra y simultáneamente realizar el análisis químico elemental, lo que la convierte en uno de las técnicas de microanálisis más empleadas.

La figura 17a corresponde a la sección transversal pulida y sin atacar de una muestra de hierro de la reja de la Capilla de Santa Magdalena (Catedral de Santo Domingo de la Calzada, La Rioja). En ella se distingue el metal base en tono anaran-

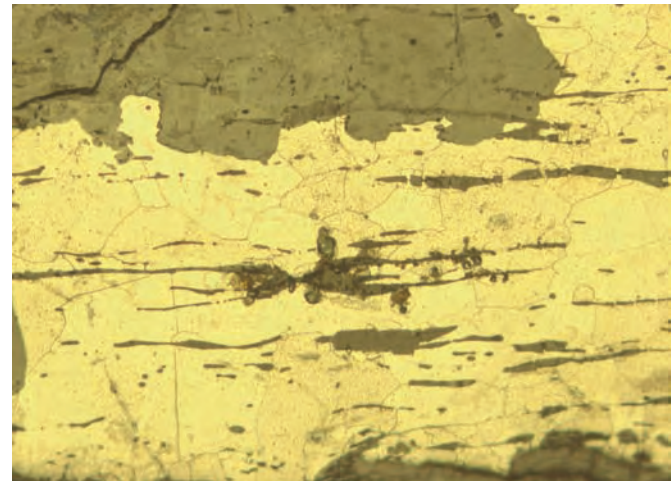
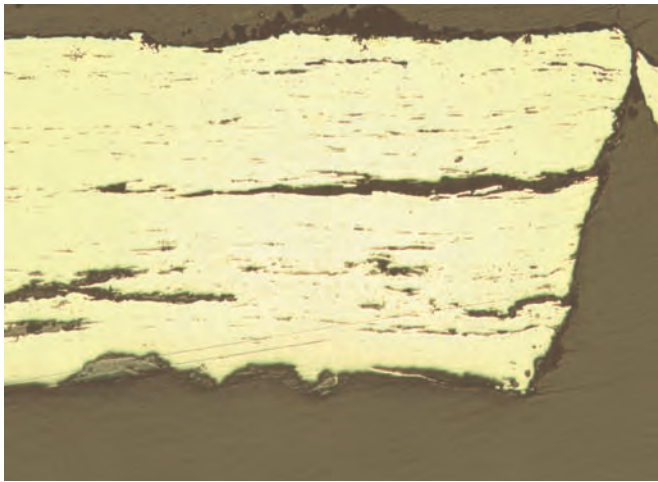


Figura 17. (a) Imagen obtenida mediante microscopía óptica de la sección transversal de la muestra de hierro sin atacar (X5) b) Imagen obtenida mediante microscopía óptica de la sección transversal de la muestra de hierro después de ser atacada con nital(X20)

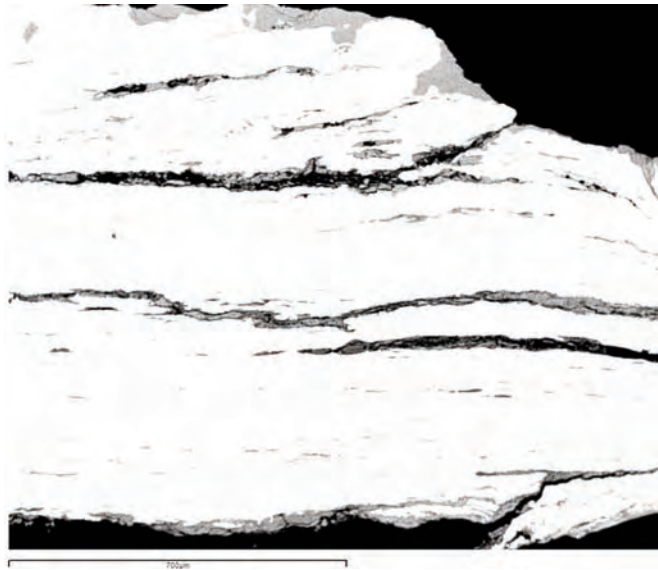


Figura 18. Imagen de microscopía electrónica de barrido en modo de electrones retrodispersados de una sección transversal de la muestra de hierro.

jado y un elevado número de inclusiones de color grisáceo deformadas según la dirección de trabajado. En la capa externa de la matriz metálica aparece una capa de corrosión de color gris en la imagen. Al atacar la muestra con nital ($C_2H_5OH-HNO_3$) se revela una estructura monofásica de ferrita (hierro α) formada por granos poliédricos que indica que el metal ha sido sometido a un tratamiento térmico denominado recocido. Este proceso consiste en calentar al metal hasta una temperatura determinada y mantenerla durante largo tiempo, lo que libera las tensiones acumuladas por el trabajado del metal a la vez que ayuda a homogeneizar la composición de la aleación (figura 17b).

El estudio en el microscopio electrónico de barrido con microanálisis mediante espectrometría de dispersión de energías de rayos X ha permitido conocer la composición química de la matriz metálica, hierro, y de la capa externa de óxidos de hierro que recubre la chapa (figura 18). El análisis químico de las inclusiones indica que todas están compuestas por silicatos (figura 19).

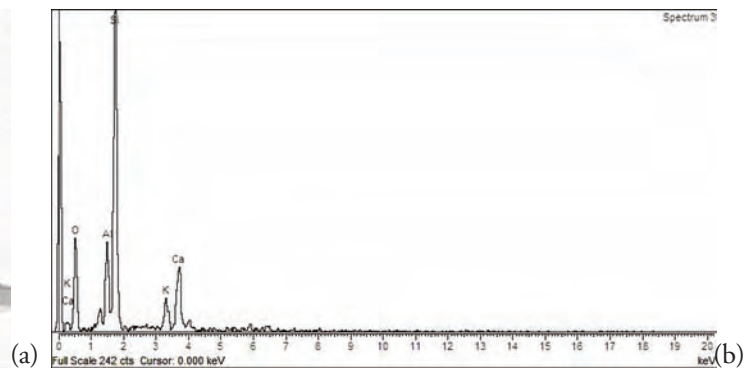
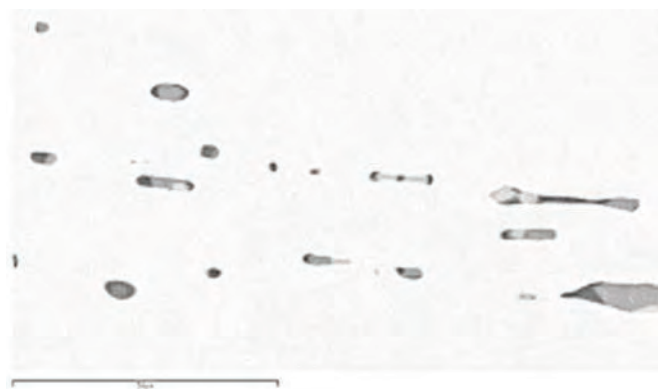


Figura 19. (a) Imagen de microscopía electrónica de barrido en modo de electrones retrodispersados. Detalle de la deformación de las inclusiones por trabajado (b) Espectro EDX de una inclusión

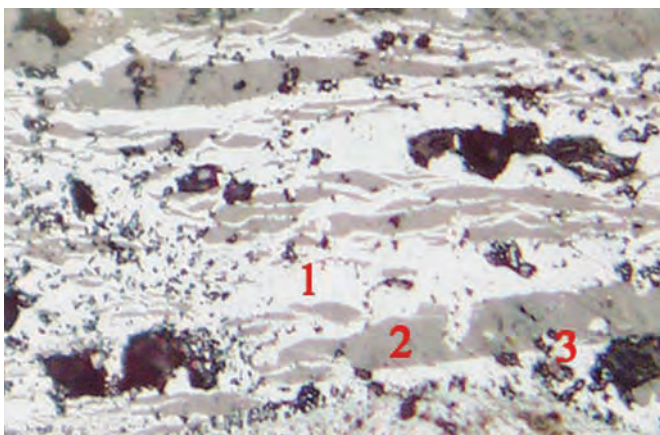


Figura 20. Fotografía de microscopía óptica del fragmento de espejo pulido (x50)

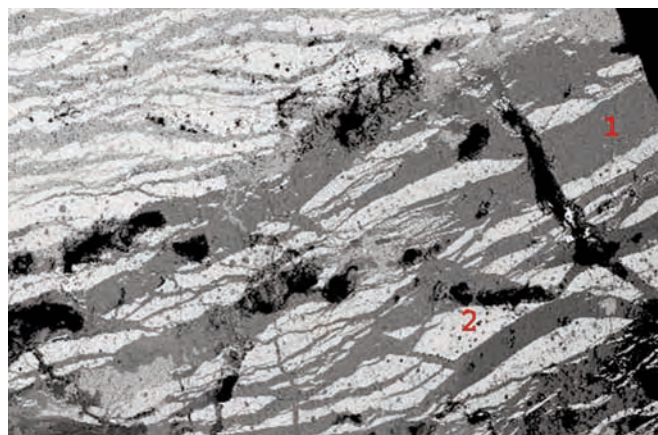


Figura 21. Imagen de microscopía electrónica de barrido en modo de electrones retrodispersados. del fragmento de espejo

Otro interesante estudio metalográfico fue el realizado en un fragmento de espejo procedente del Alcázar omeya de Amman. El ataque químico para revelar la estructura metalográfica fue realizado con una disolución de cloruro férrico ($FeCl_3$) en etanol. En la figura 20 se observa una estructura estratificada en la que se alternan dos fases, una de color gris claro indicada como número 1 en la figura y otra gris oscuro, indicada como número 2. Se aprecian glóbulos de un tercer componente disperso por toda la estructura y se ha indicado con el número 3 en la figura 20.

Para la identificación de las fases ha sido fundamental la información sobre la composición química del microscopio electrónico de barrido (estudio realizado por D^a Montserrat Algueró Borrás, Departamento Científico de Conservación, IPHE). En la figura 21 de nuevo se indican las fases 1 y 2 que han podido ser identificadas tras su análisis químico elemental. La 1 es la fase h (Cu_6Sn_5) y la 2 es la fase e (Cu_3Sn). Los nódulos señalados en la figura 20 con el número 3 están compuestos por plomo, que al ser prácticamente insoluble en el resto de constituyentes se presenta formando glóbulos dispersos en ambas fases.

El espejo está compuesto de un bronce plomado con alto contenido en estaño, siendo esta composición la responsable de las propiedades reflectoras de la pieza imprescindibles para cumplir su función de espejo. Por otro lado este tipo de aleaciones sólo pueden ser trabajadas en caliente al ser demasiado frágiles para resistir un trabajado en frío.

Esta metodología de análisis también se aplica a la orfebrería. Durante el proceso de intervención de la Cruz Alzada de la Colegiata de Osuna (Sevilla) los estudios analíticos fueron decisivos para discernir entre los elementos originales de la obra (aleación de 92% en plata y el 8% en cobre) y los añadidos en intervenciones posteriores (88% en plata y 12% en cobre). Además ha contribuido al conocimiento de la técnica de ejecución de la obra, así como a la evaluación de su estado de conservación.

La técnica de dorado empleada en la Cruz se ha determinado gracias a la detección de trazas de mercurio en la superficie metálica que indica un dorado al fuego (figura 22 b). La técnica consistía en la aplicación de una amalgama de oro y mercurio sobre la superficie metálica. Posteriormente se calentaba hasta que el mercurio se evaporaba y quedaba una fina lámina de oro perfectamente adherida a la superficie de la plata.

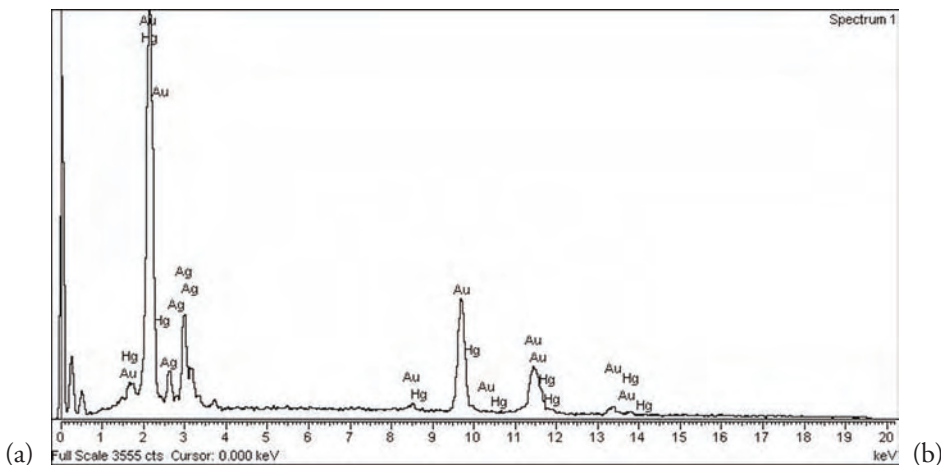
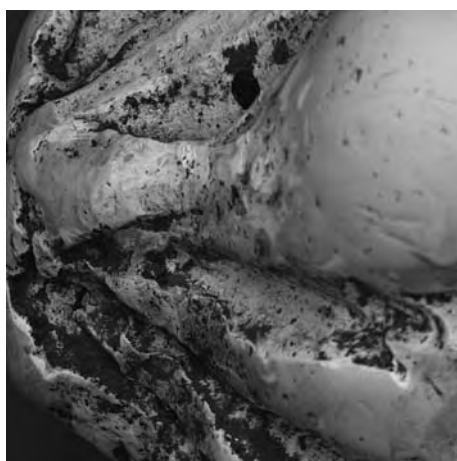


Figura 22. (a) Imagen de microscopía electrónica de barrido en modo de electrones retrodispersados (b) Espectro EDX del dorado superficial con trazas de mercurio

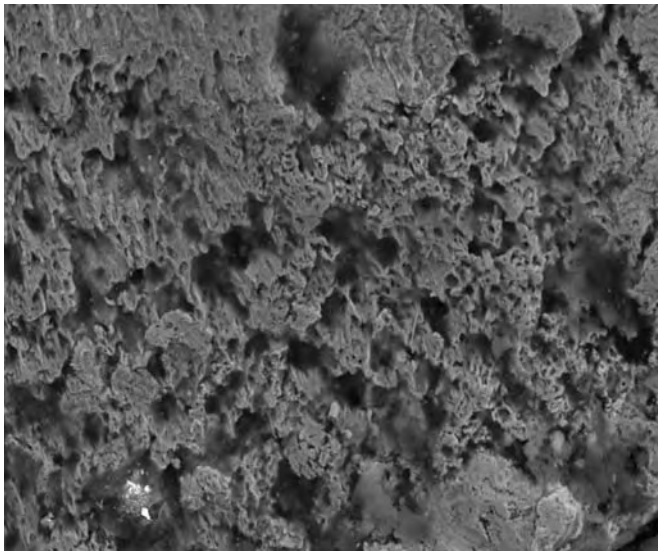


Figura 23: Imagen de microscopía electrónica de barrido en modo de electrones retrodispersados de la sección fracturada de la Cruz de Osuna.

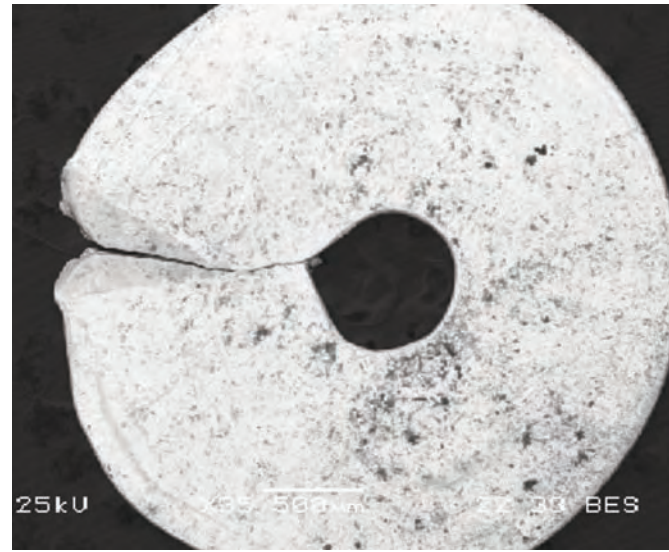


Figura 24: Imagen de microscopía electrónica de barrido en modo de electrones retrodispersados de una lentijuela.

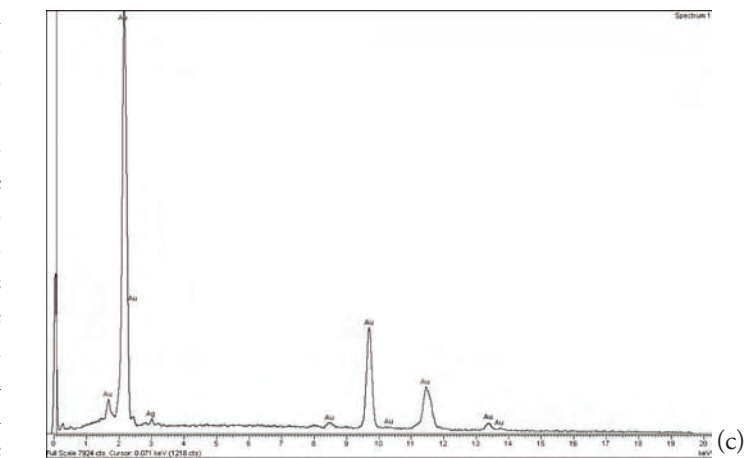
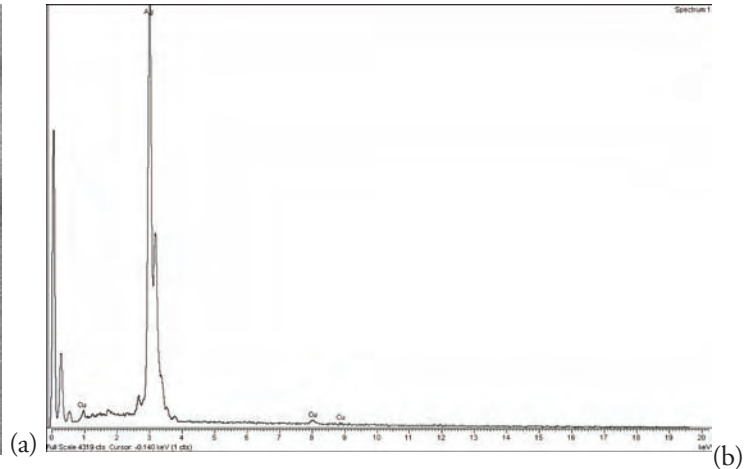
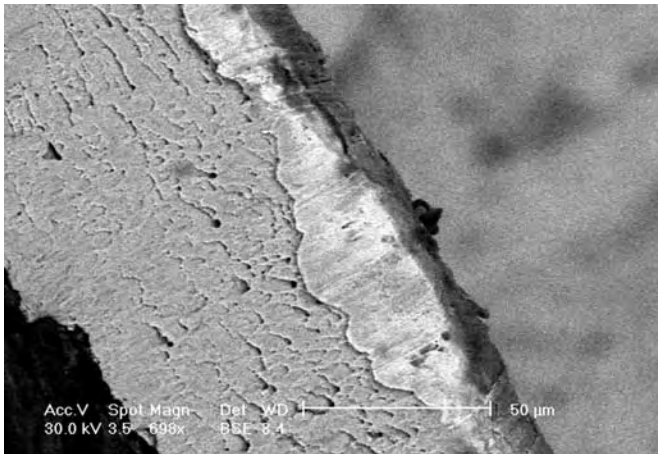


Figura 25: (a) Imagen de microscopía electrónica de barrido en modo de electrones retrodispersados de la sección transversal de la lentijuela. (b) Espectro EDX del recubrimiento (c) Espectro EDX del metal base

El estudio morfológico de la sección de algunas piezas en las que se habían detectado fracturas mostró una alta porosidad interna de la pieza, producto de una fundición defectuosa y que explica la rotura debido a su baja resistencia.

El estudio de microscopía electrónica de barrido es también fundamental para conocer los elementos metálicos que forman parte de las obras textiles. Es muy útil para determinar la forma de elaboración de hilos, lentijuelas y otros elementos decorativos, conocer la composición del metal y las alteraciones que presentan. Como ejemplo en la figura 24 se observa una lentijuela perteneciente al Guión Sacramental del Sagrario (Sevilla). Al analizar la lentijuela se detectó la presencia de tres elementos químicos; plata, cobre y oro. Para determinar la existencia del baño de oro y descartar que este elemento se encontrara en aleación se analizó un corte transversal, donde se analiza por separado el núcleo metálico y el recubrimiento superficial.

Con el corte transversal realizado en la lentejuela se determinó que la composición de la aleación del metal base era de un 98% de plata y un 2% de cobre, mientras que el recubrimiento era oro.

5. Conclusión

La microscopía óptica y la microscopía electrónica de barrido acoplada a un espectrómetro de fluorescencia de rayos, son dos técnicas básicas en las distintas áreas del Patrimonio Histórico que se complementan entre sí. Su aplicación abarca la pintura, policromía, identificación de fibras textiles y papeles, soporte pétreo y metalurgia, y los resultados que proporcionan son indispensables para la caracterización de las

obras de arte y para diseñar metodologías de conservación y restauración.

6. Agradecimientos

Deseamos expresar nuestro agradecimiento a los miembros del Departamento Científico de Conservación del IPHE: Montse Algueró, Tomás Antelo, Ángela Arteaga, Irene Arroyo, Miriam Bueso, Marián del Egado, Araceli Gabaldón, Marian García, Marisa Gómez, Juan Antonio Herráez, José Vicente Navarro, Pedro Pérez, Nieves Valentín, Carmen Vega. También a Paloma Renard y José Antonio Buces de Pintura de Caballero del IPHE, sin cuya ayuda y colaboración no hubiera sido posible este trabajo.

Bibliografía

Brown F. "Corrosion and metal artifacts: a dialogue between conservators and archaeologists and corrosion scientists". Huston: National Association of Corrosion Engineers, 1991.

Calvo, F.A. "Metalografía práctica", Madrid: Alambra. 1972.

Catling D. and Grayson J. "Identification of vegetable fibres". Chapman and Hall Ltd. 1982.

Drayman-Weisser, T. "Gilded metals : history, technology and conservation" London: Archetype publications, 2000.

Flügel E. "Microfaces Analysis of Limestones." Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1982

Gettens, R.J, Feller, R.L., "Paintings materials. A short encyclopaedia". New York: Dover, 1966

Gómez González, M.L. *Examen científico aplicado a la conservación de obras de arte*. Madrid :Instituto de Conservación y Restauración de Bienes Culturales, 1994.

Greaves, R.H. y Wrigton, H. "Metalografía Microscópica Práctica", Urmo, Bilbao. 1979

Horowitz A.S., Potter P.E. "Introductory Petrography of Fossils" Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1971

Hutchison C.S. "Laboratory Handbook of Petrographic Techniques". John Wiley & Sons 1974

"Identification of Textile Materials". The Textile Institute, Manchester

Maursberger H. R.. "Matthews Textile Fibers." Chapman and Hall

Mills J. White R. *Organic* "Chemistry of Museum Objects", London; Boston: Butterworth's, 1987

Scott, D. "Metallography and microstructure of ancient and historic metals". The Getty Conservation Institute : The J. Paul Getty Museum in association with Archetype Books, 1991

Scott D. A., Podany J., Considine B. B "Ancient & historic metals : conservation and scientific research" : proceeding of a symposium edited by.: Getty Conservation Institute, 1991

Taft S.W., Mayer J.W.: "The Science of Paintings", Springer-Verlag. New York Inc. 2000

Villegas Sánchez, R. "La microscopía electrónica de barrido para el estudio del Patrimonio Histórico. Nueva sección del Departamento de Análisis." *Boletín del Instituto Andaluz del Patrimonio Histórico*, 40/41, pp. 117-122.

3.2. La Microscopía electrónica de transmisión para el análisis de los Bienes Culturales

Margarita San Andrés, Isabel Báez Aglio

Facultad de Bellas Artes, Dpto. de Pintura, Universidad Complutense de Madrid

Juan Luis Baldonado

Centro de Microscopía Electrónica, Universidad Complutense de Madrid

1.- Introducción

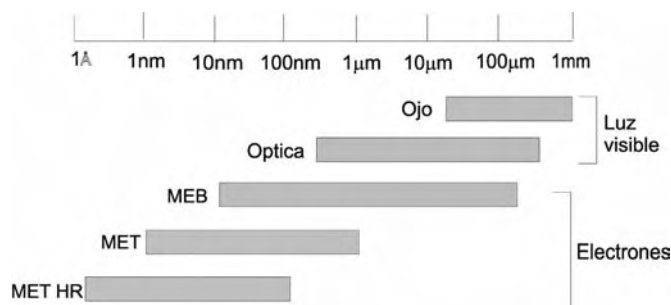
Desde la más remota antigüedad el hombre ha sentido curiosidad por todo aquello que le rodea, incluidos los objetos más pequeños. Asimismo, la idea de que la materia está constituida por partículas individuales de tamaño diminuto ya fue establecida por los griegos, y la primera teoría sobre la existencia del átomo fue planteada en el s.V aC por Leucipo y su discípulo Demócrito, principales representantes de la escuela griega del atomismo. Evidentemente, esta teoría no pudo ser demostrada e incluso durante muchos siglos fue menospreciada; hay que esperar al s.XVII, para que Dalton proponga su teoría atómica. Sin embargo, es realmente en el s.XX cuando el estudio del átomo y su estructura constituyen una de las facetas más importantes de la investigación científica de la época. Las últimas teorías surgidas al respecto tuvieron su fundamento en ciertos descubrimientos científicos (Teoría Cuántica) y avances tecnológicos, como por ejemplo el *microscopio electrónico*.

Desde antes de Cristo se ha intentado solucionar de forma eficaz las limitaciones asociadas a nuestro órgano visual, que no permite observar objetos o partículas de pequeño tamaño (inferior a 10^{-1} mm). Las primeras herramientas diseñadas fueron lentes y, a finales del s.XVI principios del XVII, surgieron los primeros microscopios ópticos. A partir de estos primeros modelos, se han logrado importantes avances en el campo de la microscopía óptica, que han permitido ampliar sus prestaciones en las diferentes áreas científicas. Sin embargo, este tipo de microscopios presentan una serie de limitaciones importantes, asociadas al sistema de iluminación de la muestra que se pretende estudiar. La luz visible, con un rango de longitudes de onda aproximado de 400 – 800 nm, no permite abordar el estudio de muestras con un tamaño inferior a 10^2 nm y, además, su poder de resolución, en el mejor de los casos, alcanza 200nm.

Estas limitaciones han sido superadas gracias a la *microscopía electrónica* cuyo desarrollo tecnológico ha estado asociado a importantes avances científicos, especialmente los debidos a J. J. Thomson (1856 – 1940), que demuestra la existencia de los electrones, L. V. de Broglie (1892 – 1960), que es-

tablece que los electrones tienen un movimiento ondulatorio, al igual que la luz, y por tanto, llevan asociada una longitud de onda, y H. Busch que en 1926 publica un artículo en el que constata que los campos eléctricos y magnéticos de simetría cilíndrica focalizan los haces de electrones en un punto.

En el siguiente diagrama se muestran los aumentos que se pueden lograr con los distintos tipos de microscopía electrónica: barrido (MEB), transmisión (MET) y transmisión de alta resolución (MET-HR), en relación con nuestro órgano visual y la microscopía óptica.



81

Un microscopio electrónico funciona con un haz de electrones acelerados, al ser sometidos a un alto voltaje, y que son focalizados por medio de lentes electro-magnéticas (lentes condensadoras). La amplificación de la imagen se produce mediante un segundo conjunto de lentes electro-magnéticas (lente objetivo y lentes proyectoras) que forman, sobre una placa fotográfica o una pantalla sensible al impacto de los electrones, la imagen de la muestra sometida a examen. A su vez, la imagen formada se puede transferir a la pantalla de un ordenador. Existen dos tipos principales de microscopios electrónicos: microscopio electrónico de transmisión y microscopio electrónico de barrido. En este capítulo se va a tratar del primer tipo.

2.- Microscopio electrónico de transmisión. Elementos.

El microscopio electrónico de transmisión convencional (MET ó TEM/CTEM, según la terminología anglosajona)

proyecta un haz de electrones sobre una fina capa de la muestra que se desea estudiar. Una parte de estos electrones rebota o es absorbida por ésta y otra parte la atraviesa, produciendo una imagen aumentada de la misma sobre una pantalla fluorescente. El primer tipo de microscopio electrónico que se puso en funcionamiento era de transmisión y fue desarrollado por los alemanes Max Knoll y Ernst Ruska en 1931. Poco después (1939) Siemens comercializa el primer equipo y en 1942 la empresa Philips Research Laboratories desarrolla el microscopio electrónico de transmisión de 400kV.

Cuando en un microscopio electrónico de transmisión, el haz de electrones incide sobre la muestra, simultáneamente, se producen una serie de fenómenos, de los cuales, unos son responsables del *contraste de las imágenes*¹ observadas y, otros, permiten llevar a cabo el estudio *microanalítico* de la muestra. Así, una parte del haz consigue atravesarla, sin variar su trayectoria y contenido energético (haz transmitido) y otra es dispersada; a su vez, esta dispersión puede ser elástica o inelástica. Por otra parte, el haz de electrones incidente provoca la excitación de los electrones internos de los átomos, lo que da lugar a la emisión de rayos X con unas energías características de los elementos químicos que constituyen la muestra. Además de lo anterior, se producen otro tipo de interacciones que dan lugar a los diferentes fenómenos que se recogen en la

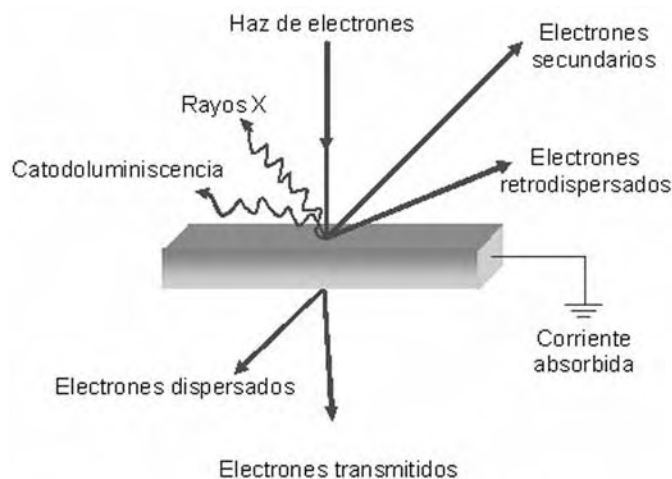


Fig. 1. Interacción del haz de electrones con la muestra. Fenómenos provocados

figura 1.

La *dispersión elástica* es debida a la interacción de Coulomb entre los electrones del haz y el núcleo de los átomos. En este caso la variación de energía es mínima, pero la dirección del haz de electrones experimenta una gran desviación.

A su vez, la *dispersión inelástica* se produce cuando los electrones del haz interactúan con los electrones de los átomos. En este caso los electrones del haz experimentan una desviación muy pequeña, sin embargo, la pérdida de energía es mucho más elevada. Estos fenómenos de dispersión (elástica e inelástica) son responsables del *contraste de las imágenes* (apartado 3).

Básicamente, el microscopio electrónico de transmisión consta de los siguientes elementos (Fig. 2) [González et al., 1991:39-45]:

- 1) Sistema de iluminación, formado por el cañón de electrones y dos lentes condensadoras
- 2) Portamuestras.
- 3) Lentes objetivo, que proporciona una primera imagen aumentada de la muestra (X50 – X100).
- 4) Sistema de aumento, constituido por varias lentes intermedias y proyectoras que proporciona unos aumentos totales de X50 a X10⁶
- 5) Sistema de visualización de la muestra.

Estos elementos se disponen en el interior de una columna de 1 a 2 m de longitud en cuyo interior se hace el vacío, condición imprescindible para evitar que los electrones sean desviados por las moléculas de aire, agua o cualquier otro tipo de sustancia. Para conseguir estas condiciones, es necesario acoplar bombas de vacío a la columna. La figura 2a corresponde a la representación esquemática de un microscopio electrónico de transmisión.

El término de *cañón de electrones* se asigna a la fuente generadora del haz de electrones. Normalmente, se trata de un filamento de wolframio, aunque también puede ser un cristal de hexaboruro de lantano (LaB₆), que por efecto termoiónico emiten electrones, actuando por tanto como cátodo. Alrededor de la fuente generadora se dispone un electrodo focalizador (cilindro de Wehnelt) y un ánodo conectado a tierra; entre ambos se crea una diferencia de potencial, responsable de la aceleración de los electrones. El valor de esta tensión determina la longitud de onda (λ) de la radiación electromagnética asociada al haz de electrones; así, cuando se trabaja a 40kV, $\lambda=0,060\text{\AA}$; para 100kV, $\lambda=0,037\text{\AA}$. El cilindro de Wehnelt focaliza los electrones emitidos sobre una zona situada frente al ánodo. Después de atravesar el ánodo, la mayor parte de los electrones se pierden en las paredes y diafragmas o aperturas del microscopio; sólo un estrecho cono del haz atraviesa el diafragma de las lentes condensadoras.

Las *lentes condensadoras* son lentes electro-magnéticas que focalizan el haz y permiten controlar la intensidad de la radiación electromagnética emitida por éste y, por tanto, variar la densidad de corriente del haz que incide sobre el plano de la muestra. De esta forma se consigue adaptarla al tipo de muestra y a los aumentos finales.

¹ Diferencia de intensidad entre dos zonas muy próximas

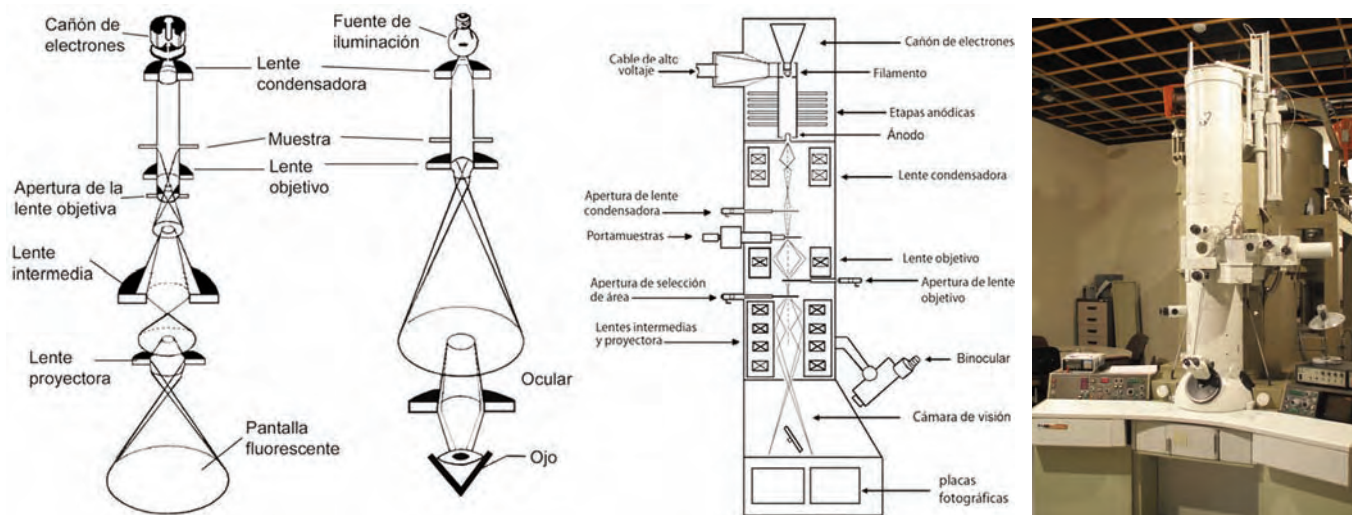


Fig. 2. a) Elementos de un microscopio electrónico de transmisión. Disposición en el interior de la columna. Comparación con un microscopio óptico; b) MET (400kV) del Centro de Microscopía Electrónica de la Universidad Complutense de Madrid

Las muestras que se analizan por MET tienen que ser suficientemente delgadas (10 a 300nm) para permitir el paso de los electrones. Esta muestra se coloca sobre una rejilla metálica o un anillo circular (3mm de diámetro) que se dispone en el *portamuestras*. Éste se sitúa perpendicularmente al eje electrónico del microscopio y próximo a la lente objetivo. Puede desplazarse lateralmente (± 1 mm) y, además, consta de goniómetros que, en algunos modelos, permiten rotar (360°) e inclinar $\pm 60^\circ$ el plano de la muestra respecto al eje.

A continuación se encuentra la *lente objetivo*. La apertura de esta lente es un disco metálico opaco a los electrones, con un hueco circular centrado en el eje de ésta. Este diafragma intercepta los electrones no deseados que han sido dispersados elásticamente por la muestra; es decir, sólo lo pueden atravesar aquellos que han sido dispersados un ángulo pequeño, lo que se traduce en una mejora del contraste en la imagen final.

El sistema de aumento está formado por varias *lentes intermedias* y *proyectoras* con las que se puede variar la intensidad de la corriente. Mediante este sistema se pueden lograr aumentos entre aproximadamente $\times 50$ y $\times 10^6$.

El sistema de *visualización* consta de una pantalla fluorescente en la que la imagen de la muestra se hace visible cuando los electrones inciden sobre la misma. La imagen se puede visualizar directamente sobre esta pantalla. Como en cualquier otro tipo de microscopio, normalmente, lleva acoplados sistemas de registro de la imagen (fotográfico, informático, etc.).

3.- Fenómenos a destacar. Aportaciones de la microscopía electrónica de transmisión

Como ya se ha indicado, cuando el haz de electrones atraviesa la muestra, una parte del mismo mantiene su trayecto-

ria y contenido energético iniciales, mientras que otra experimenta fenómenos de dispersión elástica e inelástica, los cuales son responsables del contraste de las imágenes que se van a obtener. Existen tres tipos de contraste: contraste de *amplitud*, contraste de *fase* y contraste de *difracción*. Los dos primeros se producen en cualquier tipo de material (amorfo o cristalino), mientras que el contraste de difracción solo se desarrolla en las sustancias cristalinas. A continuación se explican brevemente cada uno de ellos.

- Contraste de amplitud

Puesto que, normalmente, las muestras no son homogéneas, bien sea a nivel de morfología, espesor o composición química, la dispersión elástica será más acusada en unas zonas que en otras; por esta razón, la intensidad de la radiación a la salida de la muestra será también diferente. Esta situación quedará reflejada en la imagen final de la muestra que se recoge en la pantalla del microscopio, en la que se observarán zonas con distintos contrastes (*de amplitud*). Concretamente, las zonas en las que la dispersión elástica sea muy acusada aparecerán oscuras, mientras que aquellas en las que este fenómeno sea poco acusado, aparecerán más claras.

- Contraste de fase

Como ya se ha indicado, los electrones dispersados inelásticamente pierden parte de su energía, es decir, experimentan un aumento de su longitud de onda. A este respecto conviene recordar que la energía asociada a la radiación electromagnética viene regida por la expresión: $E = h \cdot c / \lambda$ (siendo h la constante de Planck: $6,6256 \cdot 10^{-34}$ J.s⁻¹; c la velocidad de la luz ($3 \cdot 10^8$ m.s⁻¹) y λ la longitud de onda.

Por esta razón, los electrones dispersados inelásticamente no se mueven en fase con los electrones no dispersados. Esta situación da lugar a que se produzcan fenómenos de interferencia entre las ondas asociada a ambos tipos de electrones que, a su vez, pueden ser constructivas o destructivas. Las primeras dan lugar a puntos brillantes en la imagen de la muestra, mientras que las segundas dan lugar a puntos oscuros. Teniendo en cuenta el fenómeno responsable de este tipo de contraste, éste se conoce como *contraste de fase*.

- Contraste de difracción

Si la muestra analizada tiene estructura cristalina, además de los anteriores, se producen otros fenómenos. Concretamente, en determinadas condiciones ciertos planos cristalográficos pueden provocar la difracción de los electrones incidentes. Estas condiciones se refieren al ángulo de incidencia de los electrones del haz sobre la muestra, cuyo valor debe permitir que se cumpla la ley de Bragg.

Puesto que se trabaja con longitudes de onda muy pequeñas, los planos cristalográficos que cumplen esta ley serán casi paralelos al haz incidente. Si en estos casos, y con la ayuda de la apertura del diafragma objetivo, se selecciona el haz transmitido o uno de los difractados se obtendrá sobre la pantalla de visualización de la muestra una imagen en modo *contraste de difracción*. Esta imagen se conoce como *diagrama de difracción de electrones*; se trata de un conjunto de puntos brillantes que se repiten en dos direcciones y a partir de un punto central (spot central). Este diagrama está relacionado con la estructura cristalina del cristal analizado, el cual podrá ser identificado mediante la correspondiente asignación de índices (apartado 4).

Emisión de rayos X

El elevado contenido energético del haz de electrones es responsable de la excitación de los electrones internos de los átomos que forman parte de la estructura de la muestra. En consecuencia, además de los fenómenos anteriores, se produce una emisión de rayos X que permitirá determinar su composición elemental.

De lo recogido en los párrafos anteriores, podemos concluir que al estudiar una muestra por microscopía electrónica de transmisión se producen una serie de fenómenos que, en su conjunto, permiten obtener la siguiente información:

- Análisis morfológico de partículas y conformación de agregados
- Microanálisis por dispersión de energía de rayos X (DEX)
- Identificación de fases cristalinas por difracción de electrones (DE)

Además, en el caso de pigmentos, esta técnica es habitualmente aplicada para estudiar ciertas características asociadas a

este tipo de materiales: forma y tamaño de las partículas, estructuras superficial e interna de los pigmentos y de los materiales pigmentados, dispersión de partículas en una matriz, estructura cristalina y, por último, identificación individualizada de pigmentos dentro de las distintas capas que forman una muestra pictórica (MURRAY, 1973:77 – 87; SAN ANDRÉS et al., 2001; BAEZ et al., 2006a; BAEZ et al., 2006b).

4.- Difracción de electrones. Asignación de índices

Los métodos de análisis basados en fenómenos de difracción se fundamentan en la capacidad que tienen los cristales de dispersar la luz de baja longitud de onda; el efecto acumulativo de la dispersión provocada por cada una de las unidades del cristal regularmente espaciadas, da lugar a un fenómeno de difracción directamente relacionado con la estructura cristalina de la sustancia. Para que este fenómeno se produzca es necesario que la longitud de onda (λ) de la radiación incidente sea del mismo orden que la distancia entre las unidades del retículo, es decir, del orden de Angstrom ($\text{\AA}$). Esta condición la cumplen la radiación X y la radiación electromagnética asociada a los electrones, cuando éstos son sometidos a una elevada diferencia de potencial.

Tanto los fenómenos de difracción de rayos X como de difracción de electrones vienen regidos por la ley de Bragg ($n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta$); siendo n un número entero, λ la longitud de onda de la radiación incidente; d la distancia entre planos reticulares y θ el ángulo de incidencia de la radiación. A su vez los planos reticulares a los que corresponde una determinada distancia, vendrán definidos por los valores de sus correspondientes índices de Miller (hkl). Según la ley de Bragg, los valores (d_{hkl}) varían según el ángulo de incidencia (θ) de la radiación y son característicos para cada fase cristalina. Cuando el haz incidente cumple la ley de Bragg y, por tanto difracta, da lugar a una imagen o

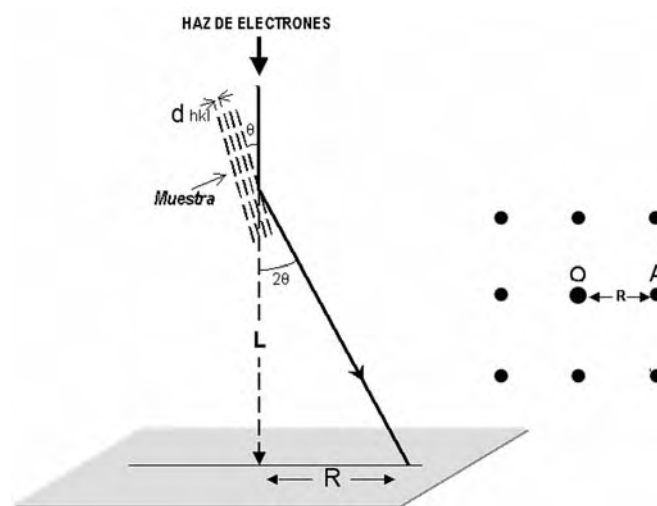


Fig. 3. Esquema del fenómeno de difracción de electrones y forma en que queda registrado en el correspondiente diagrama de difracción. El punto central del diagrama corresponde a los electrones que no son dispersados y pasan rectos a través del cristal

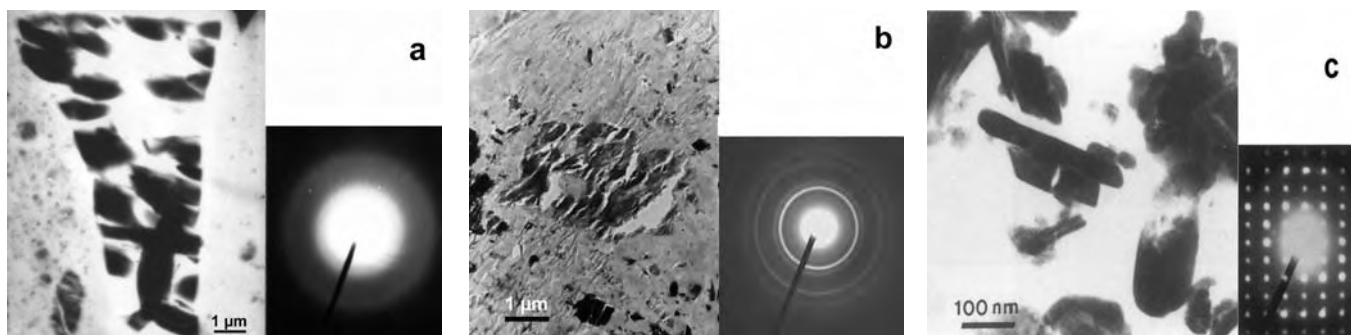


Fig. 4. Diferentes diagramas de difracción de electrones: a) material amorfo (vidrio) b); policristal (verdigrís neutros $[(CH_3COO)_2Cu \cdot 2H_2O]$; c) monocristal (blanco de plomo) ($PbCO_3$)

punto recíproco que se corresponde con un determinado plano reticular de la red real del cristal, y estará definido por los mismos valores de los índices de Miller (hkl) que los del plano que los ha originado (véase capítulo 3-6).

Cuando se trabaja en MET con muestras muy delgadas (50 – 100nm), el haz de electrones será capaz de atravesar dicha muestra y, si ésta presenta estructura cristalina, experimentará un fenómeno de difracción. En la figura 3 se muestra de manera esquemática el desarrollo de este fenómeno; el haz golpea la muestra y siempre que el ángulo de incidencia (θ) tenga un valor tal que cumpla la ley de Bragg, experimentará una difracción. A su vez, el haz difractado dará lugar a unos puntos de difracción, que corresponden a los puntos recíprocos, los cuales se recogen en una placa fotográfica en forma de una serie de puntos, que se repiten en dos direcciones a partir de un punto central. Esta imagen constituye el diagrama de difracción de la muestra, y cada uno de los puntos parecerá a una distancia R con respecto al punto central de diagrama. En la figura 4 se recogen diferentes ejemplos de diagramas de difracción, según se trate de partículas de naturaleza amorfa (a), es decir sin estructura cristalina, un policristal (b), o un monocristal (c).

Se puede establecer una relación muy simple entre las características del microscopio (MET) utilizado y la ley de Bragg. Esta relación permite calcular la distancia (d), que corresponde a los planos reticulares que han experimentado difracción, y han originado el correspondiente punto recíproco en el diagrama de difracción.

Así, de acuerdo con la figura 3, tendríamos que, siendo L la longitud de la cámara y R la distancia entre el punto central y un punto de difracción del diagrama. Asimismo, aplicando la ley de Bragg, y teniendo en cuenta que los valores de θ para los que el haz de electrones es difractado van a ser muy pequeños ($1 - 2^\circ$), se puede considerar que, $\tan 2\theta = 2 \sin\theta$, lo que a su vez permite establecer la siguiente relación:

$$R/L = \lambda/d_{hkl} \quad [1]$$

Los valores R, L, λ son conocidos para cualquier diagrama de difracción obtenido en unas determinadas condiciones experimentales, por lo que aplicando la ecuación [1], se puede determinar la distancia d.

Por ejemplo, supongamos que un microscopio electrónico de longitud de cámara igual a 800mm, trabaja a un voltaje de aceleración de 80kV, para el cual $\lambda = 0,004 \text{ nm}$. En la figura 5 se muestra el diagrama de difracción obtenido en estas condiciones y que corresponde a un cristal simple (monocristal). Los datos experimentales obtenidos a partir de este diagrama son:

$$R_1 = 12,8 \text{ mm}; R_2 = 18,1 \text{ mm}$$

Aplicando la ecuación [1] a los valores R_1 y R_2 , se obtendrán los correspondientes valores d_1 y d_2 :

$$d_1 = 800\text{mm} \cdot \frac{0,004 \mu\text{m}}{12,8\text{mm}} = 0,25\mu\text{m}; d_2 = 800\text{mm} \cdot \frac{0,004 \mu\text{m}}{18,1\text{mm}} = 0,177\text{nm}$$

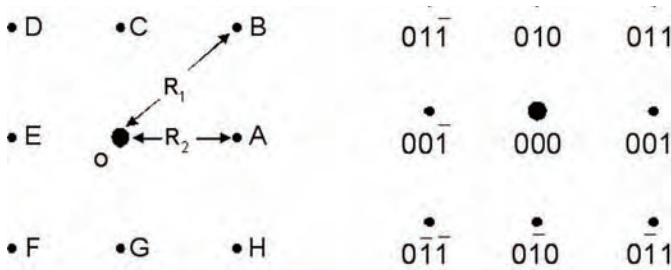


Fig. 5. Diagrama de difracción de un cristal simple. Asignación de índices

- Asignación de índices

Una vez calculadas las distancias interplanares, el paso siguiente es asignarles los índices de Miller (hkl). Para ello es necesario hacer una suposición en cuanto a la especie cristalina de que se puede tratar. Partiendo de una determinada hipótesis se trabajará con los valores de los parámetros de red (a, b, c ; α, β, γ) de la especie cristalina supuesta. A este respecto es muy importante señalar que antes de proceder a la rea-

lización de la difracción de electrones sobre una partícula, es conveniente analizarla por dispersión de energía de rayos X, para de esta manera determinar su composición elemental. Asimismo, es muy aconsejable su estudio previo por microscopía óptica (MO) y microscopía electrónica de barrido (MEB). El conjunto de esta información permite llegar a una primera aproximación en cuanto a la naturaleza de la partícula analizada.

Existen diferentes ecuaciones que permiten relacionar la distancia interplanar y los índices de Miller. Estas ecuaciones varían según el sistema cristalino (BEESTON et al., 1972:318).

- Cálculo de los ángulos interplanares

El paso siguiente es comprobar los ángulos interplanares. Para ello se calculan los ángulos entre los puntos del diagrama de difracción, aplicando la correspondiente ecuación, que variará dependiendo del sistema cristalino de la especie química analizada (BEESTON et al., 1972:319).

- Determinación del eje de zona

El último paso es establecer el eje de zona [uvw], es decir, la dirección del plano del cristal que resulta paralelo al haz de electrones que incide sobre la muestra y que ha provocado la difracción.

La deducción del eje de zona se puede hacer cualitativamente, a partir de los índices asignados a los puntos del diagrama de difracción. Por ejemplo, en nuestro caso, a partir de los datos recogidos en la figura 5b, se comprueba que en todos los puntos del diagrama $h=0$, de donde se deduce que todos los planos difractados son paralelos al eje x ; es decir, el haz de electrones es paralelo a este eje y , por tanto, perpendicular a los planos $\{100\}$. En consecuencia, la orientación de la muestra se podría especificar diciendo que el eje de zona del diagrama de difracción es $[100]$, donde el símbolo $[\]$ indica una dirección determinada en el cristal. Sin embargo, en muchos otros casos esta deducción no es tan simple y resulta más conveniente calcular estos valores matemáticamente (BEESTON et al., 1972:232).

5.- Preparación de muestras para su estudio por MET

Las características de esta técnica exigen ciertas restricciones en cuanto al tipo de muestras que se pueden examinar. Las principales limitaciones se refieren a su espesor, pero también hay que tener en cuenta su tamaño en extensión, y sobre todo es imprescindible que sean estables al elevado contenido energético de la radiación electromagnética asociada al haz de electrones que incide sobre la muestra.

Como ya se ha indicado, su espesor debe ser tal que permita el paso del haz. En este sentido no es posible establecer “a priori” un valor determinado, ya que éste dependerá de la naturaleza de la misma. Por ejemplo, cuando se trata de una muestra en polvo constituida por partículas de tamaño comprendido dentro del intervalo de $0,01$ a $0,5\mu\text{m}$, no habrá ningún problema en diferenciarlas si se dispersan sobre una fina película de carbono. Sin embargo, cuando se trata de una capa pictórica constituida por partículas de pigmento de este mismo rango de tamaños y $0,5\mu\text{m}$ de espesor, posiblemente este grosor resultará excesivamente elevado como para permitir la adecuada penetración del haz.

En el caso de muestras pictóricas, además, hay que tener en cuenta que normalmente se encuentran estructuradas en capas sucesivas, cada una de las cuales a su vez está constituida por una mezcla de pigmentos de naturalezas distintas y, además, aglutinados con materia orgánica. Esta situación es responsable de que las propiedades mecánicas (dureza, elasticidad, etc), solubilidad y estabilidad frente al contenido energético del haz pueda variar de unas capas a otras, e incluso dentro de una misma capa.

Por esta razón, es necesario seguir un cierto protocolo de preparación de la muestra que permita lograr unos cortes suficientemente delgados para permitir el paso del haz y, al mismo tiempo, que conserve todas las capas en su estructura y disposición originales; todo ello, acompañado de una estabilidad frente al contenido energético del haz. Las etapas a seguir en este protocolo de trabajo serían las siguientes (SAN ANDRÉS et al., 1997; BÁEZ, 1998): 1) Deshidratación, 2) Impregnación y 3) Inclusión. La secuencia de estas etapas es importante, ya que para proceder al estudio de una muestra de policromía por MET no es suficiente con envolver la muestra en una resina, para de esta manera facilitar su manipulación y observación (tal y como ocurre en el caso de la microscopía óptica y barrido). En este caso, además, la muestra debe estar perfectamente impregnada en resina, de manera que se rellenen el mayor número posible de los poros, microporos y fisuras internas que pueda presentar. Las etapas indicadas, las cuales se explican a continuación, hacen posible lograr este objetivo.

1) Deshidratación:

Tiene por finalidad eliminar la humedad que pueda contener la muestra. Esta primera etapa es fundamental, ya que la resina que se utiliza posteriormente, no es hidrosoluble; por esta razón, si no se elimina la humedad presente en los microporos internos de la muestra, se dificulta la penetración de la resina de inclusión y la “consolidación” de su estructura interna.

Las muestras de policromía están constituidas por pigmentos, cargas y aglutinantes, cuya naturaleza va a limitar el sistema utilizado en este proceso. Así, en el caso de muestras

biológicas, el proceso de deshidratación se lleva a cabo mediante el uso de disolventes orgánicos de carácter deshidratante, siendo el más habitual la acetona. Sin embargo, en el caso de las muestras pictóricas este sistema es inviable, debido a que los aglutinantes, e incluso algunos pigmentos, se podrían ver afectados. Por esta razón, resulta más apropiado proceder a la deshidratación mediante tratamiento térmico. En cuanto a la temperatura más apropiada, hay que tener en cuenta que ésta no debe afectar a la naturaleza química de los componentes de la muestra, especialmente, a aquellos pigmentos o cargas que en su composición contengan agua de hidratación.

A partir de estas consideraciones, las condiciones que se recomiendan y que, por otra parte, se ha comprobado que dan buen resultado, son: tratamiento térmico de la muestra a 40°C hasta pesada constante (aproximadamente 48h).

2) Impregnación:

Con el fin de favorecer la penetración de la resina, es necesario que ésta presente una baja viscosidad. Para lograr este efecto se diluye en un disolvente, en este caso acetona. Para optimizar este proceso, la impregnación de la muestra se realiza en etapas sucesivas, en las que la concentración se va aumentando gradualmente.

En cuanto al tipo de resina empleada, se han obtenido buenos resultados con la resina SPURR. Se trata de una resina epoxídica que presenta unas características de fluidez, dureza y neutralidad químicas apropiadas. Además polimeriza de manera uniforme y es estable al contenido energético del haz de electrones.

3) Inclusión:

Una vez concluidas todas las etapas del proceso anterior, la muestra estará perfectamente impregnada y se puede proceder a su inclusión. Para ello se utiliza la misma resina

(SPURR), en este caso sin diluir. Se emplean moldes de silicona (Fig. 6) y, para acelerar el proceso de curado, se calienta en estufa a 50°C durante 120 horas.

Cuando se trata de *muestras en polvo*, la forma de proceder estará determinada por la estabilidad de las partículas frente al haz de electrones. Cuando éstas son estables, se prepara una dispersión en acetona en baño de ultrasonidos, se deposita una gota sobre una rejilla debidamente preparada y se deja evaporar el disolvente. Si la muestra en polvo no es estable, primero se moltura, después se mezcla con resina (SPURR) en tubo de ensayo y, finalmente, se polimeriza en molde de silicona durante 120h a 50°C.

Obtención de cortes

Una de las cuestiones más problemáticas del proceso de preparación de muestras para su estudio por MET, es la obtención de cortes suficientemente finos, que permitan el paso del haz, y que, al mismo tiempo, se mantengan estables frente a su contenido energético. Estos cortes se consiguen mediante el empleo de un ultramicrotomo equipado con cuchilla de diamante (Fig. 7). Su dureza permite cortar sin proble-



Fig. 6. Diferentes moldes y recipientes utilizados en la preparación de muestras y ejemplos de varias muestras incluidas

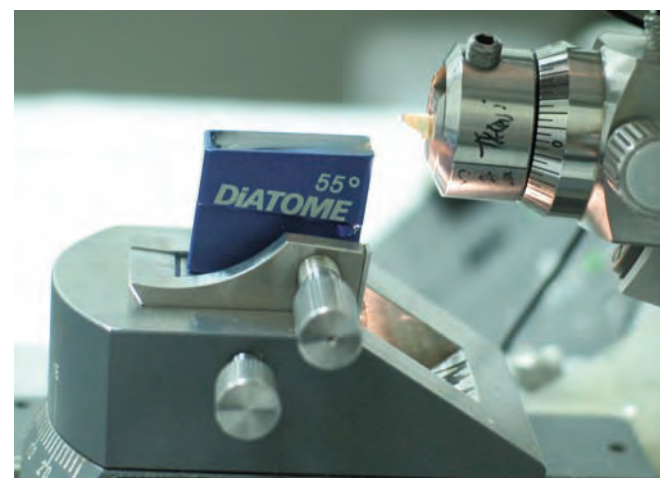


Fig. 7. a) Ultramicrotomo; b) detalle de ultramicrotomo equipado con cuchilla de diamante.

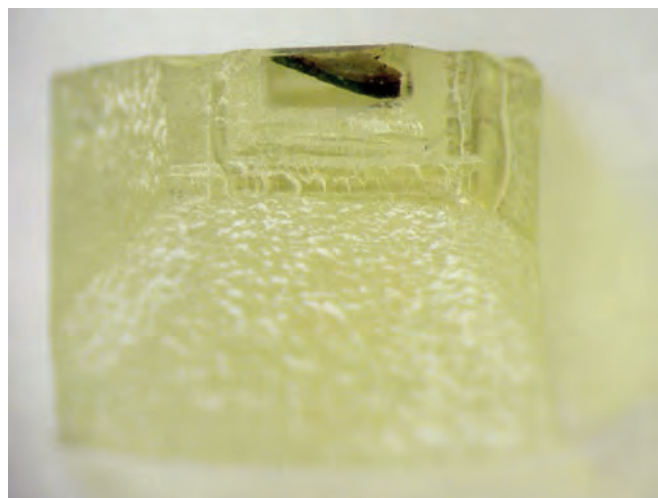


Fig. 8. *Proceso de tallado de la muestra para que el plano de corte tenga sección trapezoidal: a) detalle del trabajo con fresadora; b) resultado final.*

mas cualquier tipo de material (pigmento, material pétreo, mineral, vidrio, cerámico, etc.). Cuando se trata de muestras biológicas se puede emplear cuchilla de vidrio.

Antes de proceder a obtener el corte, la muestra tiene que ser convenientemente tallada con una fresadora (Fig. 8a), con el fin de eliminar parte de la resina circundante. En una última etapa se retalla manualmente obteniendo el resultado que se observa en la figura 8b. De esta manera se reduce la superficie de corte y se facilita la obtención de un corte ultrafino en el que la muestra conserva todas las capas.

El portacuchillas del ultramicrotomo donde se dispone la cuchilla de vidrio o de diamante, está diseñado de manera que el corte se recoge en un baño de líquido, normalmente agua (Fig. 9a). Esta forma de trabajo evita que los cortes ultrafinos se doblen, con el consiguiente riesgo para la muestra; por otra parte, el líquido del baño debe ser tal que evite que la muestra se moje. Por esta razón se suele emplear agua, ya que su elevada tensión superficial favorece que los cortes no se mojen y se mantengan en superficie; de esta manera da tiempo a que sean recogidos con la ayuda de una rejilla (Fig. 9b).

Respecto a las rejillas, existen diferentes tipos (Fig. 9c). Pueden ser de cobre, aluminio, níquel, nylon, etc; su elección debe ser tal que no interfiera con los microanálisis que posteriormente se vayan a realizar sobre la muestra. Normalmente se suelen utilizar rejillas de 100 ó 200 mallas. Antes de su empleo se recubren de una fina película de carbón o bien de un material plástico preparado a partir de una disolución de un éster de celulosa (acetato butirato de celulosa).

Una vez recogidas las muestras, la rejilla se recubre de una fina película de carbono para hacer conductora la muestra y mejorar su resistencia a los efectos del haz de electrones acelerados.

En las siguientes figuras (Fig. 10-12) se observan imágenes correspondientes a diversos cortes estratigráficos ultrafinos, que han sido obtenidos siguiendo el proceso descrito. Con el fin de facilitar su interpretación, en todos los casos se incluyen la observación de la muestra por microscopía óptica.

6.- Aplicaciones. Ejemplos

A partir de lo recogido en los apartados anteriores, se deduce que la mayor ventaja de la microscopía electrónica de trans-

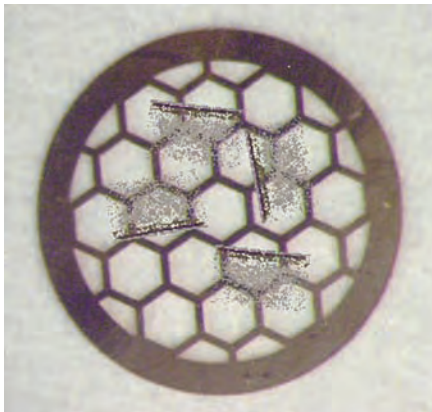


Fig. 9. *a) Obtención del corte ultrafino y recogida en el baño; b) Corte recogido en la rejilla; c) Diferentes tipos de rejillas.*

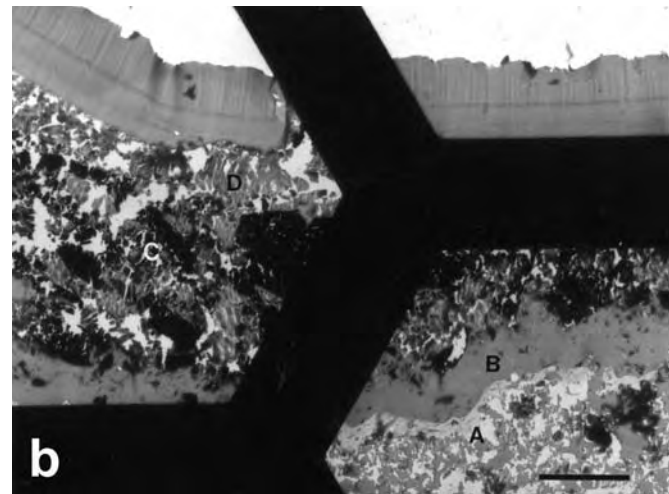
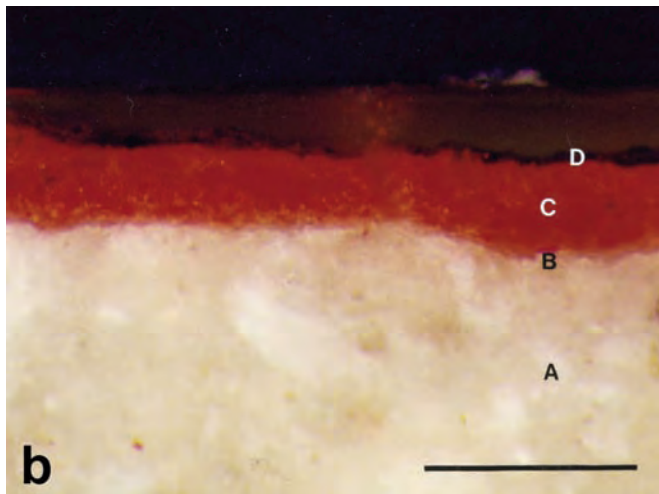


Fig. 10. a) Imagen en MO (barra 100 μm); b) Imagen en MET (espesor del corte 100 nm) (barra 20 μm). Descripción de las capas: A) capa de preparación (yeso); B) imprimación de sellado; C) bermellón y laca roja; D) veladura de laca roja.

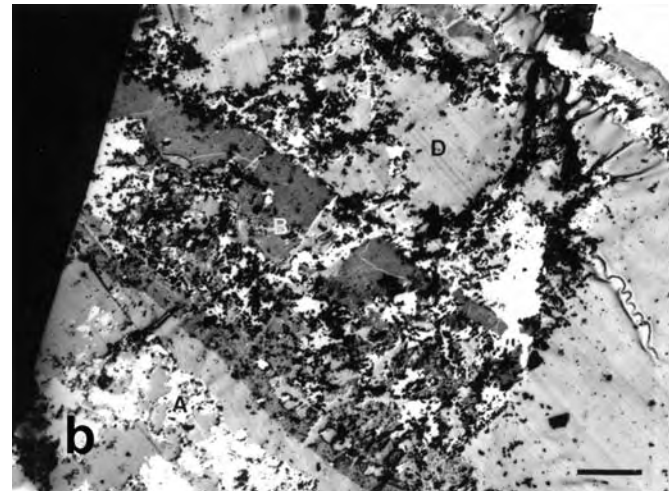
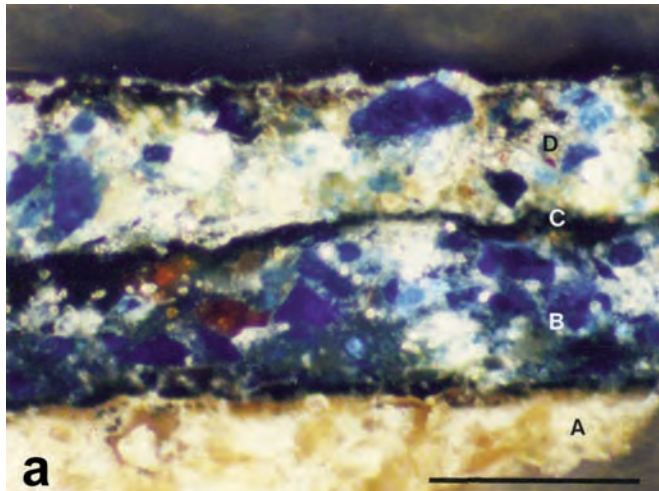


Fig. 11. a) Imagen en MO (barra 100 μm); b) Imagen en MET (espesor del corte 100 nm) (barra 20 μm). Descripción de las capas: A) capa de preparación (yeso); B) capa pictórica original obtenida por mezcla de azurita, blanco de plomo y tierra roja; C) barniz original; D) repinte constituido por mezcla de azurita, malaquita, blanco de plomo y tierra roja.

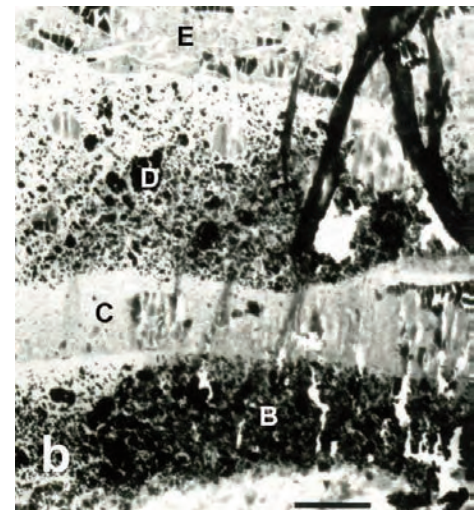
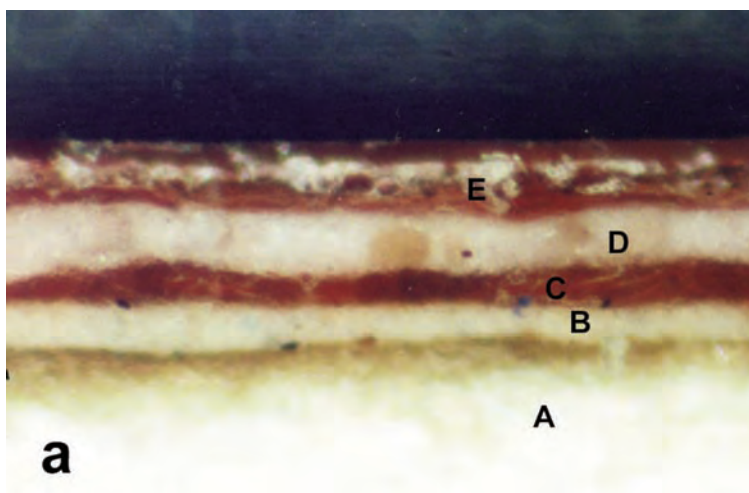


Fig. 12. a) Imagen en MO (barra 100 μm); b) Imagen en MET (espesor del corte 100 nm) (barra 15 μm). Descripción de las capas: A) capa de preparación (yeso); B) blanco de plomo; C) laca roja; D) blanco de plomo y laca roja; E) veladura de laca roja.

misión es que permite obtener información de las muestras estudiadas en el espacio real y en el espacio recíproco. En el primer caso, se puede estudiar de forma muy detallada la morfología de las partículas, especialmente si se trabaja con microscopía electrónica de alta resolución (MET – HR; TEM-HR ó HRTEM según la terminología anglosajona). Así, en la MET convencional (200kV) se pueden alcanzar aumentos del orden de 10^5 y en MET – HR (300FEG y 400kV) se puede llegar a 10^6 . En el espacio recíproco, es decir, en modo difracción de electrones (DE), proporciona información sobre la estructura cristalina de las partículas, de forma similar a la difracción de rayos X. Además de lo anterior, permite efectuar el correspondiente microanálisis por dispersión de energía de rayos X, a partir de los electrones que experimentan una dispersión inelástica cuando inciden sobre los átomos de la muestra.

Por tanto la aplicación de esta técnica resulta de interés para el estudio de aquellos componentes que se encuentran en pequeña proporción y que, además, son de pequeño tamaño. Por otra parte tiene la ventaja de poder caracterizar los diferentes componentes que están presentes en una misma muestra, y diferenciar de forma precisa aquellos que tiene la misma composición elemental y unas características similares

cuando se observan por MO. A todo lo anterior, hay que añadir la posibilidad de poder trabajar con muy pequeña cantidad de muestra.

Sin embargo, cuando se necesita llevar a cabo un estudio microestructural en cristales con tamaño inferior a 15-20nm (nanocristales) no se pueden utilizar los equipos de transmisión convencionales y es necesario recurrir a los de alta resolución (MET-HR). Con estos últimos es posible llevar a cabo el estudio de su estructura atómica y determinar la existencia de defectos cristalinos, tales como los provocados por las variaciones en la composición catiónica originadas por posibles sustituciones y/o impurezas. Por otro lado, permite acceder a pequeños núcleos de micro y nanocristalización que a veces pueden contener los materiales amorfos y que resultan imposibles de detectar con DE. Además, también facilita la identificación de partículas policristalinas, cuyo tamaño dificulta su caracterización en modo DE (Eyring, 1980)

La MET convencional ha sido aplicada para el estudio de muestras en polvo y muestras pictóricas constituidas por capas superpuestas. Como ya se ha explicado en el apartado 5, el proceso de preparación de muestras viene determinado por esta circunstancia. Asimismo, también ha sido utilizada en el

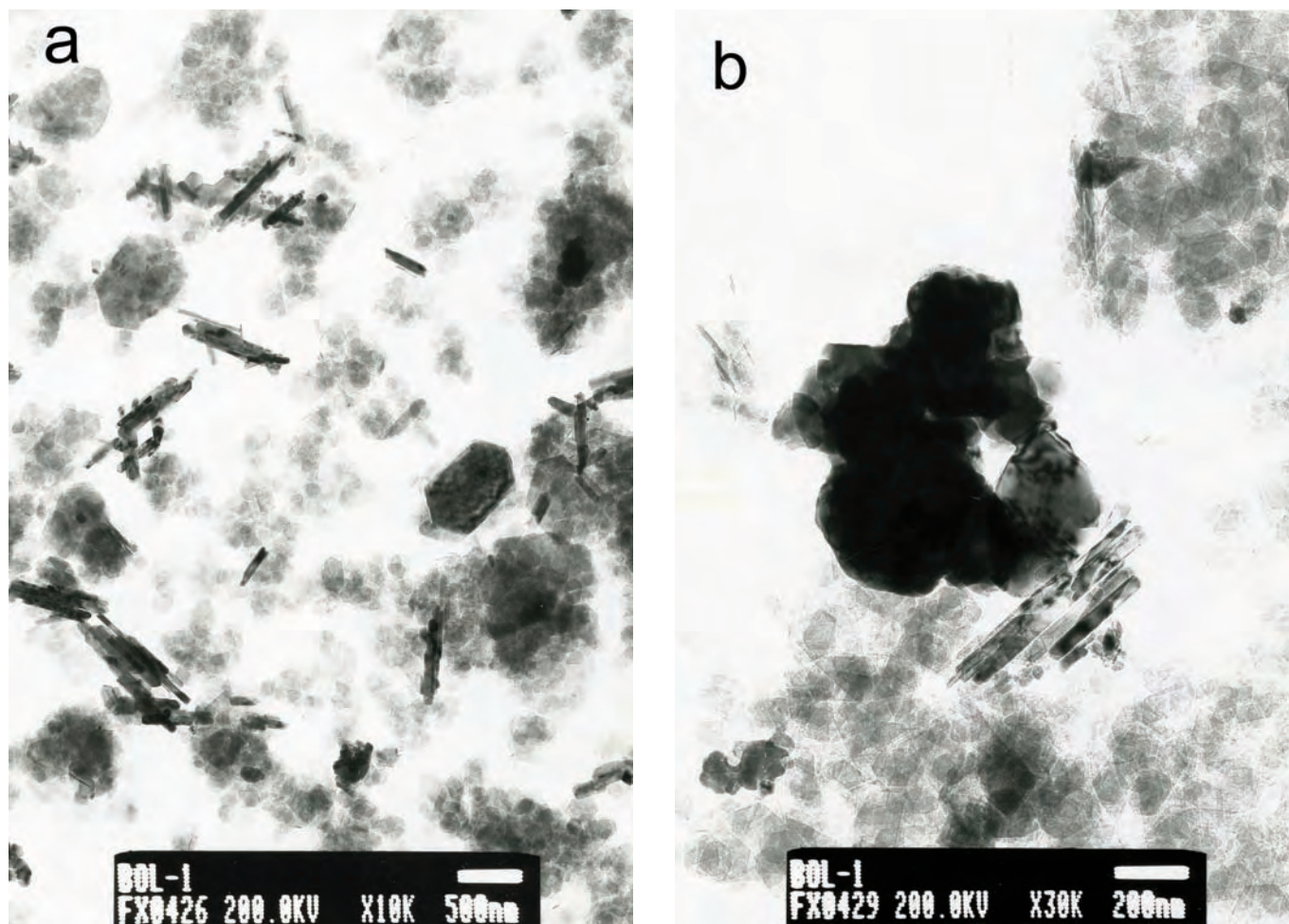


Fig. 13. Bol en polvo. Observación en MET: a) Conjunto de partículas; b) Aglomerados de partículas globulares, prismáticas y laminares

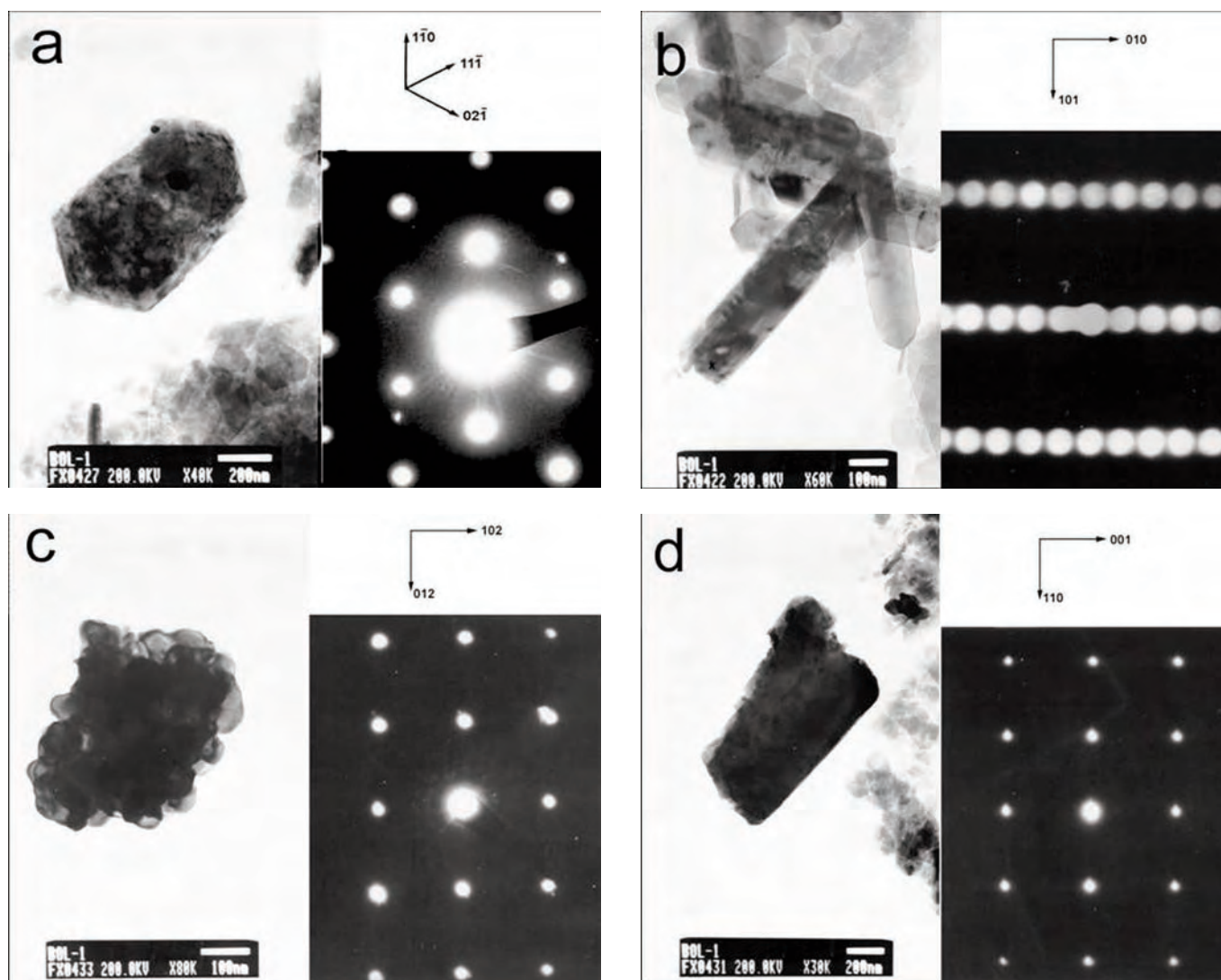


Fig. 14. Especies mineralógicas componentes del bol. Observación en MET, diagramas de DE y asignación de índices: a) Caolinita; b) Goetita; c) Hematite; d) Rutilo

estudio de vidrios coloreados (FREDRICKX et al., 2000) y ha sido propuesta como técnica de análisis que puede complementar los resultados obtenidos por otras técnicas tales como la microespectroscopía Raman (FREDRICKX et al., 2001)

Como ejemplo de aplicación de esta técnica en el *análisis morfológico* de partículas, en la figura 13 se muestra la imagen correspondiente a un bol comercial (Lefranc © ref.: 331352), en la que se pueden diferenciar partículas de morfología: laminar (caolinita) $[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$, prismática (goetita) $[\text{FeO}(\text{OH})]$ y rutilo $[\text{TiO}_2]$, y globular (hematite) $[\text{Fe}_2\text{O}_3]$. La identificación de cada una de estas especies mineralógicas ha sido realizada por difracción de electrones de selección de área (CONEJO et al., 1999). La asignación de los correspondientes índices se recoge en la figura 14. Este estudio se efectuó partiendo de la muestra en polvo. Como etapa previa a su preparación, primeramente se desecó mediante su calentamiento en estufa durante 96 horas y a la temperatura de

65°C. Después se dispersó en acetona mediante un baño en ultrasonido; una gota de esta dispersión se depositó sobre una rejilla de cobre de 100 mallas, previamente recubierta con una película de acetato butirato de celulosa.

Los pigmentos inorgánicos de origen natural suelen llevar asociados ciertos minerales, los cuales en ocasiones permiten confirmar su origen. Este sería el caso del azul ultramar, cuya versión de origen natural, el lapislázuli, además de lazurita contiene otros minerales. Estos pueden estar presentes en mayor o menor proporción dependiendo de la calidad del pigmento. Como ejemplo, se presentan los resultados del estudio realizado sobre una muestra perteneciente al *Descendimiento de la Cruz* de Van der Weyden (1400-1464) (Museo del Prado). Esta muestra procede del paño azul-violetáceo de la figura de María Magdalena y fue preparada siguiendo la metodología explicada en el apartado 4. Hay que señalar que, previo al análisis por MET, se llevó a cabo el co-

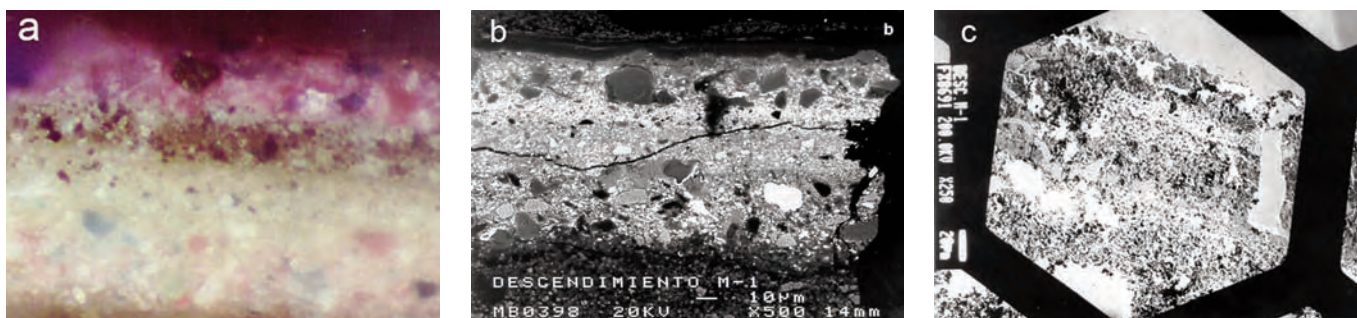


Fig.15. *Descendimiento de la Cruz (R. Van der Weyden c. 1435). Muestra paño violáceo, figura maría Magdalena: a) MO (barra 20µm); b) MEB (electrones retrodispersados); c) MET*

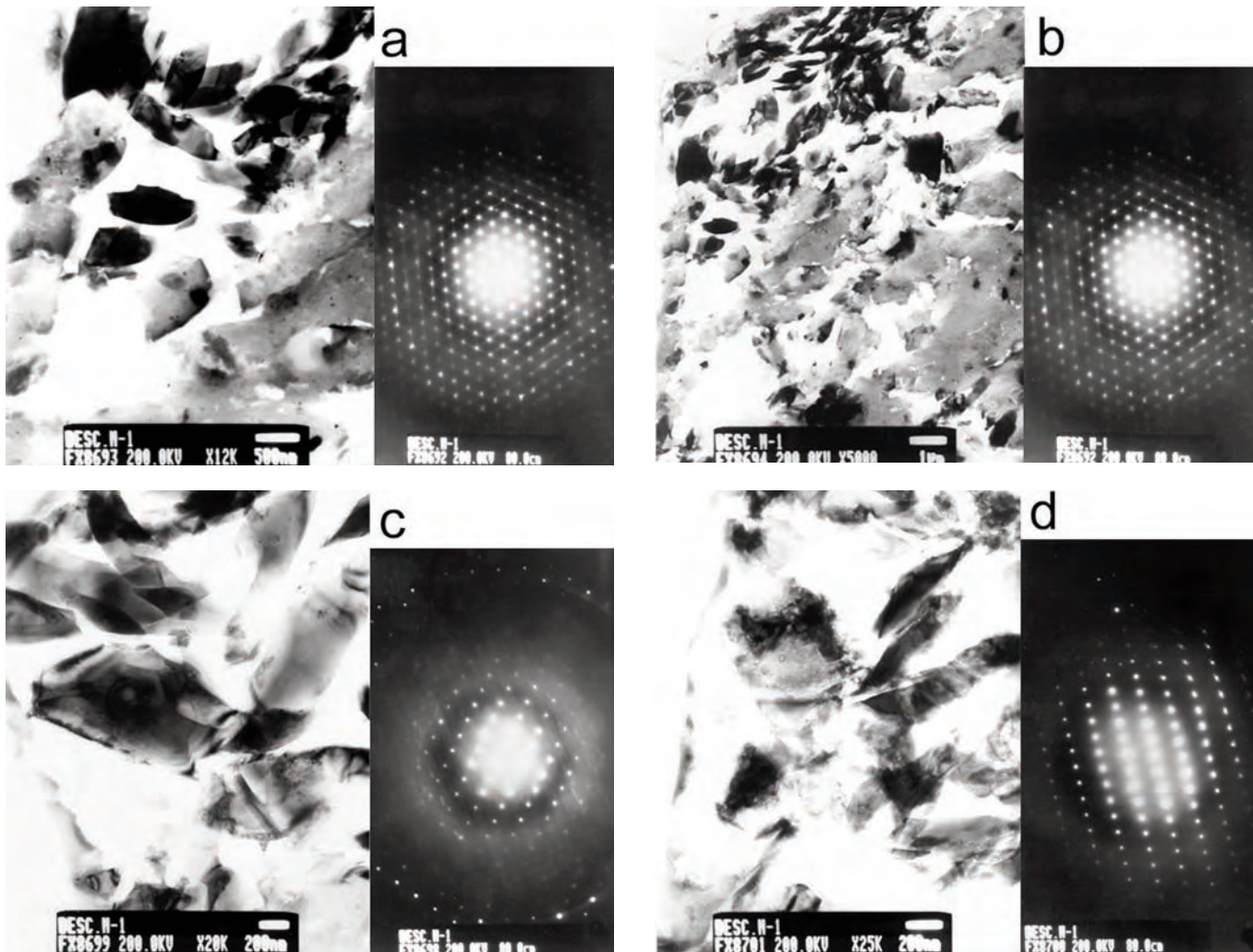


Fig.16. *Imágenes de las partículas en MET y diagramas de DE: a) Lazurita ($(\text{Na,Ca})_9(\text{AlSiO}_4)_6(\text{SO}_4, \text{S}, \text{Cl}_2)$); b) Ortoclase (KAlSi_3O_8); c) Nefelina ($(\text{Na}_3\text{K})(\text{AlSiO}_4)_4$); d) Sodalita ($(\text{AlSiO}_4)_6\text{Na}_8\text{Cl}_2$).*

respondiente estudio por MO y MEB-DEX. En la figura 15 se muestran las imágenes obtenidas con cada una de estas técnicas microscópicas y en la figura 16 se recogen las imágenes de diferentes partículas identificadas en la última capa de esta muestra. Asimismo, en la tabla 1 se recogen los resultados co-

rrespondientes a la asignación de índices. En esta misma tabla se especifican las fichas JCPDS (Joint Comite Power Difrraction Studies) de las especies cristalinas identificadas.

Las partículas de color azul son de lapoláculi; sin embargo, además de identificar el componente mineral característico de este

Lazurita [(Na,Ca) ₈ (AlSiO ₄) ₈ (SO ₄ ,S,Cl ₂)] (ficha JCPDS17-0749)								
Punto	Æ (mm)	R (mm)	dexp. (Å)	dcal. (Å)	hkl	Angulo	f exp	f cal.
AA	6,25	3,125	6,40	6,428	101	AA ^ BB	60	60
BB	6,25	3,125	6,40	6,428	110	AA ^ CC	60	60
CC	6,25	3,125	6,40	6,428	011	BB ^ CC	120	120
Eje de zona [1 $\bar{1}$ $\bar{1}$]								
Ortoclasa [(KAlSi ₃ O ₈)] (ficha JCPDS 31-0966)								
Punto	Æ (mm)	R (mm)	dexp. (Å)	dcal. (Å)	hkl	Angulo	f exp	f cal.
AA	6,25	3,125	6,40	6,463	001	AA ^ BB	55	55,1
BB	6,75	3,375	5,92	5,862	111	AA ^ CC	60	112,2
CC	6,00	3,000	6,67	6,620	110	BB ^ CC	120	57,1
Eje de zona [1 1 0]								
Nefelina [(AlSiO ₄) ₆ Na ₈ Cl ₂] (ficha JCPDS 9-0458)								
Punto	Æ (mm)	R (mm)	dexp. (Å)	dcal. (Å)	hkl	Angulo	f exp	f cal.
AA	10,5	5,25	3,81	3,759	012	AA ^ BB	39	38,3
BB	9,25	4,625	4,32	4,283	121	AA ^ CC	118	119,8
CC	6,50	3,25	6,15	6,005	111	BB ^ CC	79	81,5
Eje de zona [$\bar{3}$ $\bar{2}$ 1]								
Sodalita [(AlSiO ₄) ₆ Na ₈ Cl ₂] (ficha JCPDS 72-0029)								
Punto	Æ (mm)	R (mm)	dexp. (Å)	dcal. (Å)	hkl	Angulo	f exp	f cal.
AA	11	5,50	3,64	3,624	211	AA ^ BB	34	33,6
BB	11	5,50	3,64	3,624	121	AA ^ CC	106	106,8
CC	6,5	3,25	6,15	6,278	110	BB ^ CC	72	73,2
Eje de zona [$\bar{1}$ $\bar{1}$ 3]								

Tabla 1. Resultados correspondientes a la DE de los componentes del pigmento (azul lapislázuli). Asignación de índices

pigmento, es decir, lazurita (Na,Ca)₈(AlSiO₄)₈(SO₄,S,Cl₂) se han detectado otros minerales que suelen ir asociados al anterior en el yacimiento de origen. En este caso se trata de: ortoclasa (KAlSi₃O₈), nefelina (Na₃K)(AlSiO₄)₄ y sodalita (AlSiO₄)₆Na₈Cl₂. Respecto a este último, hay que indicar que se trata de un compuesto de color azul, similar a la lazurita.

Como último ejemplo de aplicación de esta técnica, tendríamos el estudio de los componentes minoritarios que existen en una capa pictórica, y cuya identificación puede resultar de interés dentro del contexto de las investigaciones sobre técnicas pictóricas, tal es el caso del estudio de secantes (BÁEZ et al., 1996). La figura 4a corresponde a un vidrio identificado en una muestra perteneciente a la obra

Presentación en el Templo, óleo sobre tabla de la colección del Museo Diocesano de Cuenca y atribuida a Martín Gómez el Viejo (s.XVI). La imagen de esta muestra en MET se recoge en la figura 12a.

Puesto que se trata de una sustancia de estructura amorfa su identificación se ha basado en los resultados de los microanálisis por DEX. En este caso se han detectado los elementos silicio (Si), sodio (Na), calcio (Ca), y potasio (K), característicos de un vidrio doméstico (sodo – potásico – cálcico) (Fig. 17).

Numerosos tratadistas recomiendan el uso del vidrio molido como secante, tal es el caso de Pacheco (s. XVII) y Palomino (s.XVIII). Su uso también es recogido en el texto de M.P. Merrfield (Medieval and Renaissance Treatises on the arts of

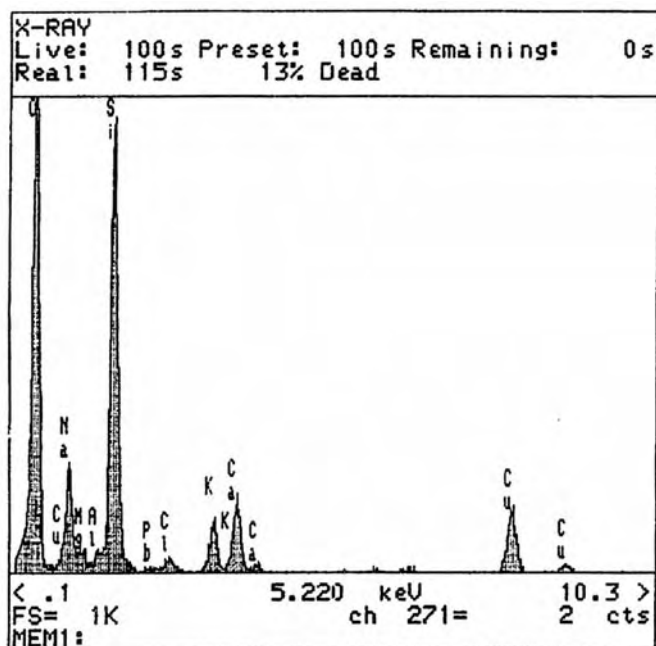


Fig. 17. Microanálisis por DEX realizado sobre una partícula de vidrio

Painting , 1849) y en el de CH. L. Eastlake (Methods and Materials of Painting of the Great schools and Masters, 1847).

Por último, hay que indicar que en lo que respecta a la MET-HR se trata de una técnica que se está empleando con gran éxito, especialmente en el área científica relacionada con la Ciencia de los Materiales. Dentro de ese contexto, resulta de interés su aplicación en la caracterización de materiales pictóricos a partir del estudio de partículas nanométricas. De esta forma sería posible obtener información sobre la estructura atómica de, por ejemplo, pigmentos y complementar ciertos datos relacionada con su origen, procesado, fabricación, manipulación, etc.

7.- Conclusiones

De lo recogido en los apartados anteriores, se puede concluir que la microscopía electrónica de transmisión es una herramienta muy útil cuando se pretende llevar a cabo una caracterización individualizada de partículas. Su aplicación permite realizar un análisis morfológico y elemental y, cuando se trata de una sustancia de estructura cristalina, una identificación exacta de su naturaleza química.

Esta técnica puede ser aplicada al estudio de muestras en polvo o bien de muestras estratigráficas. En este último caso su proceso de preparación debe seguir un determinado protocolo de trabajo, que permita obtener cortes ultrafinos que mantengan todas la capas y, además, sean estables al elevado contenido energético del haz de electrones.

Como cualquier otra técnica de análisis debe ser considerada como complementaria de otras; en este sentido, la interpretación de los resultados obtenidos debe realizarse dentro del conjunto de información aportada por las restantes técnicas utilizadas. Asimismo, es muy importante la consulta de bibliografía retrospectiva (tratados, contratos, ordenanzas y todo tipo de textos sobre tecnología artística) en los que se recoge información sobre los materiales utilizados en épocas pasadas.

AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan su agradecimiento al Museo del Prado por la cesión de la muestra del *Descendimiento de la Cruz* de R. van der Weyden para su estudio. Igualmente agradecen la colaboración del Profesor Dr. Manuel Prieto Prieto responsable de la restauración de algunas de las obras incluidas en este trabajo. Por último agradecemos la colaboración de Olvido Conejo que ha intervenido en algunos de los estudios que aquí se recogen.

BIBLIOGRAFÍA

BÁEZ, M.I. (1998): “*El oficio del arte. Aportaciones de la microscopía electrónica de transmisión al estudio de materiales artísticos tradicionalmente utilizados en pintura de caballete*”, Tesis Doctoral dirigida por Margarita San Andrés, Facultad de Bellas Artes, Universidad Complutense de Madrid.

BÁEZ, M.I.; BALDONEDO, J.L.; GARCÍA, M.J.; CONEJO, O.; RODRIGUEZ, A. (2006a): “Los estucos-mármol del Palacio del Congreso de los Diputados de Madrid. Parte II: Estudio técnico de los cuatro escritorios”, *Pátina*, época II, 13-14, pp. 199-212.

BÁEZ, M.I.; BALDONEDO, J.L.; RODRIGUEZ, A.; GARCÍA, M.J.; VIDAL, L.; FERERO, L. (2006b): “Microanalytical characterization of marbled stuccoes in the Main Lobby of the Palace of the Congress of Deputies in Madrid”, *Preprints 16th International Meeting on Heritage Conservation*, 2 – 4 November, 2006, Vol.1, pp.: 327 – 341.

BÁEZ, M.I.; SANTOS, S.; SAN ANDRÉS, M.; BALDONEDO, J.L.; BARBA, C. (1996): “Los secativos en la pintura. Materiales utilizados. Posibilidades de su estudio por microscopía electrónica de transmisión”, *Actas XI Congreso de Conservación y Restauración de Bienes Culturales*, Castellón 3 - 6 de octubre, pp.: 67 – 76.

BESTON, B.E.P.; HORNE, R.W.; MARKHAM, R. (1972): *Electron Diffraction and Optical Diffraction Techniques*, North-Holland Publishing Company, Londres.

CONEJO, O.; SAN ANDRÉS, M.; BALDONEDO, J.L.; RODRÍGUEZ, A. (1999): Characterization of bores by TEM, *Proceedings 6th International Conference on “Non-Destructive testing and microanalysis for the diagnostics and conservation of the cultural and environmental heritage”*, Vol.II, Rome, May 17th-20th, pp.: 1179 – 1191.

EYRING, L. (1980): “The Application of High-Resolution Electron Microscopy to Problems in Solid State Chemistry”, *Journal of Chemical Education*, 57, (8), pp.: 565 - 568

FREDRICKX, P.; VANDENABEELE, P.; WOUTERS, J.; MOENS, L.; SCHRYVERS, D. (2001): “The compatibility of transmission electron microscopy and micro-Raman spectroscopy: application to parchment illustrations”, *Dyes in History and Archaeology*, 20, Archetype Publications, pp.: 182 – 186.

FREDRICKX, P.; WOUTERS, J.; SCHRYVERS, D. (2000): “The application of the transmission electron microscopy (TEM) in the research of inorganic colorants in stained glass windows and parchmen illustrations”, *Dyes in History and Archaeology*, 19, Archetype Publications, pp.: 137 – 143.

GONZÁLEZ, R.; PAREJA, R.; BALLESTEROS, C. (1991): *Microscopía Electrónica*, Ed. EUDEMA (Ediciones de la Universidad Complutense)

MURRAY, J.W. (1973): “The Transmission Electron Microscope”, *Pigment Handbook*, Vol. III. “Characterization and physical relationships”, Ed. Patton, T.C., John Wiley and Son, New York, pp.: 77 – 87.

SAN ANDRÉS, M.; BÁEZ, M.I.; BALDONEDO, J.L. (2001): “Contribución de la difracción de electrones a la identificación de pigmentos artísticos en estrato pictórico”, *Pátina*, época II, 10, pp.: 308 – 317.

SAN ANDRÉS, M.; BÁEZ, M.I.; BALDONEDO, J.L.; BARBA, C. (1997): “Transmission electron microscopy applied to the study of works of art: sample preparation methodology and possible technique”, *Journal of Microscopy*, 188, pp.42-50.

3.3. El láser para restauración de obras de arte

J.J. Romero
Universidad Complutense de Madrid
J. García Solé
Universidad Autónoma de Madrid

I. Introducción

La luz ha jugado y juega un papel decisivo en la historia del arte. A modo de ejemplo, baste decir que ha sido una fecunda fuente de inspiración para muchos pintores, e incluso algunos han tratado de buscar “nuevas fuentes de luz” en sus obras, y realmente en muchas obras así lo parece. Así, la representación de la luz y de los efectos atmosféricos en la intensidad de la misma, fue objeto de gran preocupación y estudio para Velázquez, lo que le condujo a utilizar colores muy fluidos y pintar con pinceladas quebradas y yuxtapuestas, de modo que el efecto óptico se consigue a cierta distancia, iniciándose así los principios técnicos que sirvieron para el posterior desarrollo de la pintura impresionista.

Sin embargo, antes de los años sesenta nadie hubiese sido capaz de pronosticar que la luz pudiera convertirse en una herramienta fundamental para restaurar obras de arte. Esto fue posible gracias al descubrimiento del láser, llevado a cabo por Theodore Maiman en el año 1960 [1], y tras el cual el número y sofisticación de nuevas fuentes láser ha crecido espectacularmente, lo que ha llevado al desarrollo de innumerables aplicaciones que crecen día a día

Durante mucho tiempo, los láseres se han usado en el corte de piezas industriales debido a su enorme precisión (del orden de unas pocas milésimas de milímetro o incluso menos) y actualmente, su uso se ha extendido también a la medicina para el corte de tejidos. En 1973, sólo unos pocos años después del desarrollo del primer láser (1960), el físico americano J. Asmus empleó un láser para limpiar estatuas de la superficie de la catedral de San Marco en Venecia (Italia) [2]. Resulta curiosa la biografía de éste científico, considerado el pionero en la utilización del láser para limpiar obras de arte, que pasó de participar en un macroproyecto para reutilizar la energía nuclear con propósitos de paz, a proponer la utilización de láseres de gran potencia para vaporizar la suciedad que se deposita en la superficie de las obras de arte. Pese al éxito de esta primera experiencia, el uso de los láseres en la limpieza de obras de arte se abandonó hasta la década de 1990, cuando se realizaron trabajos de limpieza en algunas catedrales francesas. Hoy en día, las aplicaciones de los láseres se han multiplicado no sólo en labores de limpieza de obras de arte, sino también como técnica de caracterización e inclu-

so para reconstrucciones en piezas de metal. Esto es debido a las particulares características de los láseres (ver sección II), que los hacen ideales para multitud de trabajos que no pueden ser llevados a cabo por otros métodos de limpieza, caracterización o reparación.

En éste capítulo, pretendemos resaltar la utilidad de la luz láser para la restauración de todo tipo de obras de arte. Para ello comenzamos (apartado II) presentando una breve introducción al láser, resaltando las características más relevantes de éste tipo de luz frente a la luz convencional, y que la hacen tan útil para la limpieza de obras artísticas (piedra, cuadros, metal...). No obstante, debe también notarse que la luz láser se utiliza como fuente de luz en muchas otras técnicas experimentales, como por ejemplo la técnica de espectroscopia Raman (ver capítulo 3.4 en este libro).

Por ello en el apartado 3, se discute brevemente el uso del láser en distintas técnicas de caracterización, centrándonos en aquellas no tratadas en otros capítulos de éste libro. El resto de este apartado, que constituye la mayor parte del capítulo, está dedicado a mostrar ejemplos relevantes del uso del láser para restaurar obras según la naturaleza de las mismas (piedras, metal, cuadros,...). Finalmente (apartado 4), dedicamos la última parte del capítulo a observar como el láser, en sí mismo, puede utilizarse para desarrollar obras de arte, bien como “pincel” o “cincel” para realizar obras de arte embebidas en determinados materiales o bien en la formación de bellas imágenes tridimensionales (holografías).

2. El láser.

La palabra LASER es un acrónimo de la frase inglesa “Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation”, que significa amplificación de luz mediante emisión estimulada de radiación.

En general, un láser consta de tres partes: (i) un *medio activo* (sólido, líquido o gas), en el cual se genera y se amplifica la luz mediante el proceso de emisión estimulada entre un par de niveles energéticos (electrónicos) de átomos (iones o moléculas) componentes de dicho medio, (ii) un *sistema de bombeo* que se encarga de producir la inversión de población (más átomos en el nivel superior de energía que en el inferior), necesaria para que se produzca de forma eficiente la emisión estimu-

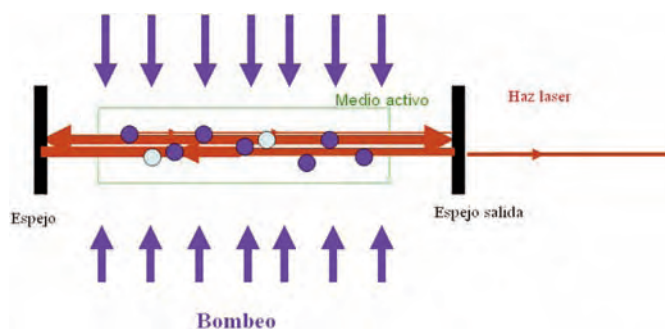


Figura 1. Esquema de los componentes de un láser. Nótese como la radiación intracavidad se amplifica por emisión estimulada al pasar por los átomos excitados (en azul oscuro). Tras alcanzarse un cierto umbral parte de la radiación emerge al exterior por el espejo de salida (radiación láser).

lada y (iii) un *resonador óptico*, que, en su versión más sencilla, consiste en dos espejos, uno de ellos parcialmente reflectante y otro completamente reflectante a la longitud de onda láser. La presencia del resonador hace que la luz láser se amplifique en la dirección perpendicular a los espejos (eje del resonador). La figura 1 muestra de forma esquemática estas tres partes fundamentales del láser, y cómo el haz láser se amplifica en la dirección del eje de la cavidad y sale por el espejo de salida.

Desde que en el año 1960 se demostrase el primer láser [1], que generó pulsos de luz roja (con una longitud de onda de 694.3 nm) y cuyo medio activo consistía en un cristal de Al_2O_3 con una pequeña concentración (0.05 %) de iones Cr^{3+} (la combinación se suele denominar Rubí), se han demostrado cientos de nuevos medios láser (sólidos, líquidos y gases) emitiendo en un amplio rango de longitudes de onda, dentro de un margen espectral (desde unas 30 μm hasta unos 10 nm) muy superior al espectro visible.

En realidad la luz láser no es demasiado diferente de la producida por una lámpara normal, pero la forma de producirla (emisión estimulada) hace que tenga algunas propiedades específicas que hacen que la luz láser sea mucho más ventajosa que la luz convencional para una gran variedad de aplicaciones.

Estas propiedades o características especiales de la luz láser se denominan técnicamente como *monocromaticidad*, *direccionalidad* y *coherencia*.

Mientras que la luz generada por una lámpara normal contiene una gran variedad de colores (luz blanca), la luz láser es de una gran pureza espectral (ver Figura 2). A modo de ejemplo, mientras la luz blanca producida por una lámpara de mesa puede tener un ancho espectral de hasta unos 400 nm (más o menos todo el espectro visible), la luz producida por un láser de Helio-Neon es una luz roja (632 nm) de una gran pureza espectral, con un ancho inferior a 1 nm (ver Figura 2). Es por tanto una luz altamente *monocromática*.

La monocromaticidad de la radiación laser es consecuencia del modo en que hacemos que se emita la luz (emisión estimulada), que selecciona una transición específica de entre varias posi-

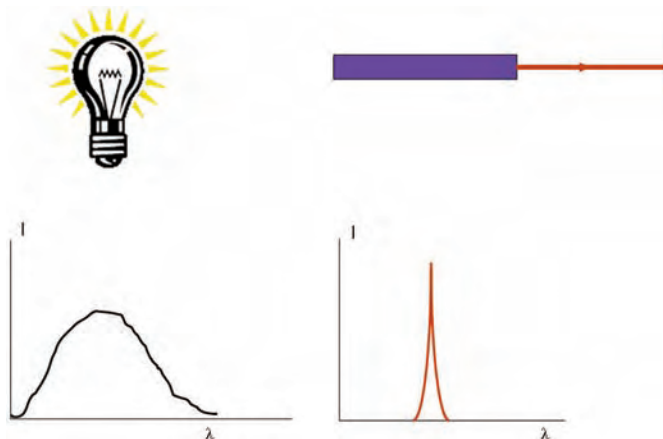


Figura 2. (a) Distribución espacial de la luz emitida por una lámpara, en comparación con la emitida por un láser (b) Espectro de la luz emitida por una lámpara en comparación al emitido por un láser.

bles, y del hecho de situar al medio láser en una cavidad. Esto último hace que sólo unas cuantas longitudes de onda de la banda correspondiente a la transición láser puedan propagarse en la cavidad. Además es posible seleccionar una (o algunas) de estas longitudes de onda para salir al exterior de la cavidad (radiación láser), lo que produce una radiación sumamente monocromática.

La monocromaticidad de la luz láser es de gran importancia, ya que hace que la luz láser pueda ser absorbida de forma selectiva por un determinado compuesto, lo que permite, por ejemplo, que pueda ser utilizada para determinar la estructura electrónica de átomos y moléculas o controlar reacciones químicas complejas.

Otra propiedad fácilmente apreciable de la luz láser es su *direccionalidad*, lo que ha proporcionado una de las aplicaciones más comunes el “puntero láser”. Esta propiedad se basa: en la posibilidad de alcanzar la mínima divergencia en un haz de luz (divergencia limitada por difracción), como consecuencia del hecho de que el medio emisor láser se sitúa en una cavidad, lo que obliga a la luz a salir en la dirección del eje de dicha cavidad (ver Figura 1). La figura 2 ilustra esquemáticamente la diferencia entre la distribución espacial de la luz de salida de una lámpara, que es totalmente divergente (apunta en todas las direcciones) y la de un láser, que presenta una divergencia mínima (o sea que apunta en una dirección definida). Una de las ventajas de esta escasa divergencia es que la luz láser, puede enfocarse mucho mejor que la luz convencional, produciendo “spots” de tamaño mucho menor que ésta. Estos haces de luz tan estrechos permiten leer con gran precisión la información almacenada en un CD o el código de barras de un artículo en un supermercado, o también permiten que un láser de dióxido de carbono de una potencia moderada (200 W) pueda focalizarse hasta alcanzar la intensidad necesaria para poder cortar o soldar un metal.

La dos propiedades mencionadas anteriormente, monocromaticidad y direccionalidad, son también consecuencia de

que los haces microscópicos de luz láser (fotones) pueden alinearse y reforzarse fácilmente entre ellos. Esta propiedad, que se conoce como *coherencia*, es realmente la característica más importante de la luz láser en relación a las otras fuentes de luz convencionales. Nuevamente, la coherencia es consecuencia de la forma “controlada” en que la luz láser se produce (emisión estimulada), a diferencia de la “aleatoriedad” con que se generan y propagan los fotones en una fuente de luz convencional (emisión espontánea). Dicho de otra manera, en un láser los fotones se “ponen de acuerdo” para avanzar en la misma dirección y mantener “acuerdo de fase”, lo que, entre otras cosas, proporciona la posibilidad de producir hologramas tridimensionales, una manera de hacer arte utilizando láseres (como veremos en el apartado 4), o pulsos de luz de muy corta duración, que, como vamos a ver, son muy útiles para la restauración de monumentos.

Pero vale la pena reincidir en qué es lo que los láseres pueden hacer que no puedan hacer las fuentes de luz convencionales, y que les hace tan útiles para multitud de aplicaciones. Veamos algunas de las ventajas más relevantes de la luz láser en cuanto a la restauración (limpieza) de obras de arte, respecto a las otras fuentes de luz:

- Los láseres generan luz que puede focalizarse en “spots” de tamaño minúsculo.
- Definen trazados rectos; son fácilmente dirigibles a largas distancias.
- Son fácilmente controlables mediante sistemas robotizados.
- Pueden generar pulsos de luz sumamente cortos y de potencias pico muy elevadas.
- Con láseres (incluso de no muy alta potencia) se consiguen intensidades de luz muy elevadas cuando se focalizan sobre áreas pequeñas.
- Los distintos materiales absorben distintas longitudes de onda láser; lo que permite una absorción selectiva de la luz y, consecuentemente, la destrucción selectiva de un determinado material.

Algunos de los láseres comerciales más usuales que se han venido utilizando para la restauración de obras de arte se citan en la Tabla I, junto con la longitud (o longitudes) de onda correspondiente, las potencias máximas típicas utilizadas y la duración de los pulsos que suelen utilizarse en las diversas aplicaciones. Como puede observarse, todos ellos son láseres pulsados, ya que la limpieza de contaminantes de las superficies de las obras se basa en los procesos de ablación, es decir, en la eliminación de material de la superficie de la obra, procesos que típicamente requieren de altas potencias de iluminación aplicadas durante tiempos cortos.

Discutiremos ahora brevemente las características fundamentales que deben tenerse en cuenta a la hora de utilizar un láser pulsado.

Láser	Long. Onda (nm)	Potencia max.	Duración del pulso
FKr	248	—	ns- 500 fs
CIXe	308	MW	100 ns

Tabla I. Láseres más utilizados para la restauración de obras de arte.

Los láseres que más a menudo se observan en la vida cotidiana suelen ser continuos, es decir que emiten un haz de luz de intensidad¹ constante en el tiempo, y en general de baja potencia. Por ejemplo, un puntero láser suele proporcionar una potencia luminosa no superior a 1mW (10^{-3} W). Sin embargo, una gran variedad de láseres emiten potentes pulsos de luz (ver Tabla I) de una duración característica (δt) y que se repiten a intervalos regulares de tiempo (Δt), tal y como se muestra en la Figura 3. La duración de cada pulso, δt , puede abarcar desde milisegundos (ms; $1\text{ms}=0.001\text{ s}$) hasta femtosegundos (fs; $1\text{ fs}=10^{-15}\text{ s}$), con frecuencias de repetición ($1/\Delta t$) de un pulso por minuto a millones de pulsos por segundo.

Naturalmente, nuestro ojo tiene una respuesta temporal demasiado lenta para darnos cuenta de estas frecuencias de repetición tan rápidas, de tal modo que cuando un láser emite unas pocas decenas de pulsos por segundo a nosotros nos parece continuo. Sin embargo, existen multitud de instrumentos electrónicos que permiten medir con precisión tanto la duración de pulsos muy cortos como las frecuencias de repetición elevadas.

Las características del haz de salida de un láser pulsado (potencia máxima, duración del pulso y frecuencia de repetición), vienen definidas por el método utilizado para generar los pulsos. Lo que procuran estos métodos es concentrar la energía láser en intervalos de tiempo cortos. Sin entrar en detalles, que pueden buscarse en libros especializados, existen diversos métodos para producir pulsos láser, pero entre ellos podemos destacar dos muy generales; (i) *Q-Switch* (Conmutación Q, donde Q indica el llamado factor de calidad de la cavidad), que da lugar a pulsos que típicamente alcanzan hasta ns de duración y con potencias pico de hasta 10 megavatios (MW, $1\text{MW}=10^6\text{ W}$); y (ii) *Mode Locking* (Ajuste de Modos), que permite la generación de pulsos en el rango ps-fs y potencias de pico muy altas, de hasta unos cuantos gigavatios (GW, $1\text{ GW}=10^9\text{ W}$).

¹ Conviene aquí recordar el concepto de Intensidad de un haz luminoso: Se refiere a la potencia de dicho haz dividida por el área transversal del haz. Por ello, debido a la divergencia, la intensidad del haz láser varía a lo largo de su longitud.

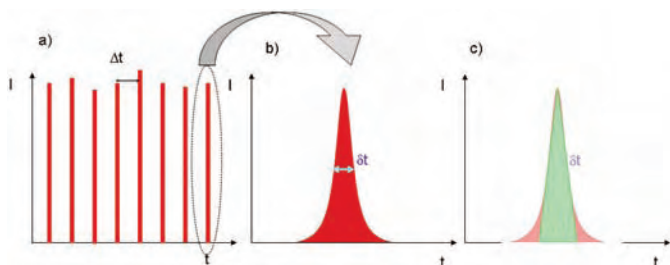


Figura 3. (a) Variación típica de la potencia del haz de salida de un láser pulsado. (b) Forma aproximada de un pulso láser. (c) Visión aproximada de la forma de un pulso (forma triangular).

Otro factor a tener en cuenta en un láser pulsado es la energía total por pulso que proporcionamos a la obra de arte. Así, un láser de gran potencia máxima pero una duración de pulso corta, no proporciona mucha energía por pulso. Para calcular la energía exacta que cada pulso (como el de la Fig. 3b) transporta necesitamos calcular el área encerrada por el pulso o, lo que es lo mismo, integrar la potencia emitida durante el tiempo Δt

$$\text{Energía por pulso} = \int_{\Delta t} \text{Potencia } dt$$

La energía de cada pulso se suele medir en Julios (J) y la potencia se suele medir en Watios (1 W = Julio/segundo). En una aproximación sencilla, podemos considerar una forma de pulso triangular (Figura 3c) y estimar fácilmente la energía total que transporta cada pulso, como el área de un triángulo:

$$\text{Energía por pulso (J)} = \text{Potencia máxima (W)} \times (1/2) \times \text{Duración del pulso (s)}$$

Por ello, en muchas ocasiones se toma como medida de la duración del pulso la mitad de su duración total (o su ancho temporal a mitad de potencia).

Otro factor de importancia es la potencia luminosa promedio que estamos enviando sobre la obra. Dicha potencia promedio se calcula multiplicando el número pulsos que salen en 1 segundo (frecuencia en Hz), por la energía de cada uno de esos pulsos, de tal manera que podemos escribir:

$$\text{Potencia promedio} = \text{Energía por pulso} \times \text{frecuencia de repetición.}$$

Tanto la potencia máxima (o potencia pico) como la potencia promedio son factores importantes en diversas aplicaciones, y en particular en las relacionadas con la restauración de obras de arte.

Finalmente, otro factor a tener muy en cuenta es el área del “spot” láser al incidir sobre la obra de arte, ya que éste es el área de la obra que puede restaurarse sin mover el láser, y define la intensidad de luz (Potencia/área del spot) que alcanza la obra.

A su vez, el tamaño del “spot” láser al incidir sobre la obra, depende de otra característica del láser, la *divergencia* θ , de su haz (ver Figura 4). Tal y como se muestra en la Figura 4, el radio del “spot” láser (suponiéndolo circular) en la obra viene dado por:

$$\text{Radio} = D \times \tan \theta$$

donde D es la distancia del láser a la obra y $\tan \theta$ es la tangente de la divergencia. Como ya hemos dicho, una de las características más valiosas de los láseres es su alta direccionalidad, es decir su baja divergencia, lo que permite enfocar sobre áreas muy pequeñas incluso a grandes distancias.

La posibilidad conjunta de iluminar con altas potencias áreas muy pequeñas, es la base para generar nuevas longitudes de onda, llamadas *armónicos* (además de la longitud de onda láser). Por ejemplo, con un láser de alta potencia de Nd:YAG, puede generarse radiación verde (532 nm) a partir de su radiación láser infrarroja (1062 nm), dado que dos fotones infrarrojos se suman al pasar por determinados materiales (llamados materiales no lineales), para generar un fotón verde (2º armónico). Igualmente pueden generarse otros armónicos a partir de la radiación fundamental del láser de Nd:YAG (ver Tabla I), como las radiaciones ultravioletas de 355 nm (3º armónico) y 266 nm (4º armónico). Esto proporciona una gran versatilidad a estos láseres, ya que podemos iluminar, y experimentar, con diversas longitudes de onda.



Figura 4. Divergencia de un láser

Los procesos de limpieza con láser del material contaminante depositado sobre una obra de arte, se basan en el fenómeno conocido como *ablación láser*. En un sentido amplio, la ablación láser consiste en la eliminación de material como consecuencia de la interacción con la luz. Existen dos mecanismos básicos bien diferenciados de ablación basados en dos tipos de interacción láser-material: *fotoablación* y *termoablación*.

La ablación óptica o *fotoablación* ocurre cuando un láser de alta energía, generalmente un láser de excímero (que emite luz ultravioleta, ver Tabla I), incide sobre la superficie de la obra y queda absorbido por uno o varios de los materiales que lo componen, de tal manera que la energía proporcionada por la luz láser se emplea en romper enlaces químicos, creando pequeños fragmentos del material.

Estos pequeños fragmentos, salen “eyectados” de la superficie, lo que supone la eliminación de una cierta capa de la su-

perficie “sucia” del material. La profundidad del área eliminada depende linealmente del número de pulsos incidentes (frecuencia de repetición del láser) y de la energía de cada pulso.

Un factor importante a tener en cuenta es la *fluencia* del láser, que se mide generalmente en Julios/cm² y viene definida como:

$$\text{Fluencia} = \frac{\text{Energía de cada pulso láser (J)}}{\text{Area del spot láser en la obra (cm}^2\text{)}}$$

Típicamente, el proceso de ablación comienza a tener lugar para fluencias por encima de un cierto valor umbral, que es un valor característico para cada material y para cada tipo de luz láser (longitud de onda y anchura del pulso). A fluencias por debajo del umbral el material no se elimina, pero frecuentemente se produce una cierta descomposición del mismo.

La ablación térmica o *termoablación*, que tiene lugar fundamentalmente en materiales inorgánicos (metales, cristales y vidrios), ocurre cuando la absorción del haz láser (generalmente infrarrojo o visible), produce un fuerte incremento de la temperatura en la región del material iluminada. En general, cuando la obra es iluminada por pulsos no muy cortos (ms-ns), el proceso dominante es aquel en que el material iluminado pasa secuencialmente por las fases líquida y de vapor, resultando en una expansión y posterior eliminación de dicho material de la obra.

Este mecanismo conlleva a menudo el calentamiento de áreas colaterales de la obra, lo que a veces puede ser perjudicial para la misma. Sin embargo, cuando la obra es iluminada por láseres de pulsos ultracortos (ps-fs), dada las altas intensidades de los mismos, el proceso de ablación ocurre tras la rápida creación de un plasma (un gas de átomos fuertemente ionizados) que al absorber más energía del haz láser da lugar a una rápida vaporización. Este mecanismo suele conllevar un calentamiento despreciable en las regiones adyacentes, no iluminadas, de la obra.

En los procesos de ablación, hay diversos parámetros clave que deben tenerse muy en cuenta a la hora de realizar un proceso de limpieza por láser. En primer lugar debe tenerse en cuenta la *longitud de onda* del láser, que debe ser absorbida de tal manera que la longitud de penetración (espesor de obra iluminado) sea mínimo. Esto asegurará que se deposite mucha energía en un volumen muy pequeño, de tal manera que se produzca una ablación rápida y limpia.

El segundo parámetro importante es la *duración* de los pulsos, que debe ser lo suficientemente corta como para maximizar la máxima potencia pico y, minimizar la conducción térmica a los alrededores del material iluminado, lo que podría deteriorar la obra. El tercer parámetro importante es la *frecuencia de repetición*. Si ésta es demasiado baja, toda la

energía calorífica que no se haya utilizado en la ablación, se perderá cediéndose al entorno (enfriamiento). Por el contrario, si la frecuencia de repetición es lo suficientemente alta, puede ocurrir que no se de tiempo a que el calor residual en la zona iluminada se pierda por conducción al entorno, de manera que hagamos el proceso de ablación más eficiente. El cuarto parámetro importante es la *calidad del haz láser*, que viene dada por su intensidad, su homogeneidad y su focalizabilidad. En realidad, la energía del haz láser puede resultar poco útil si no puede ser eficientemente depositada en la región donde queramos producir la ablación. Además, si el “spot” láser no tiene un tamaño adecuado, la región a eliminar puede ser mayor que la región deseada, con el consiguiente posible deterioro de regiones valiosas de la obra.

3. Restauración y limpieza de obras de arte

La restauración y limpieza de obras de arte conlleva una serie de limitaciones propias, que hacen muy complicado el proceso y la elección de los métodos a utilizar. En primer lugar, las obras de arte son piezas únicas, por lo que es imprescindible que no sufran ningún tipo de daño. Además de conservar la integridad de las obras, es necesario que las mismas no sufran alteraciones de ningún tipo y mantengan sus propiedades artísticas e históricas. Estas y otras condiciones se encuentran detalladas en la llamada “Carta de Venecia” de 1967, y en la guía profesional de la Confederación Europea de Conservadores-Restauradores (E.C.C.O.).

Con el fin de cumplir las condiciones anteriormente comentadas, en todo proceso de restauración se debe seguir un proceso complejo que, de forma resumida, consta de las siguientes fases:

1ª *Estudio de la historia de la pieza*, a partir de documentos existentes acerca de la misma, de las condiciones de su entorno, etc. Esta primera fase permite tener una idea de la importancia de la pieza, de su finalidad y de los avatares que puede haber sufrido a lo largo de la historia, permitiendo en muchas ocasiones definir el tipo de acción a llevar a cabo.

2ª La segunda fase del proceso de restauración es el *estudio físico-químico de la pieza* en sí. Este estudio debe llevarse a cabo de forma exhaustiva pero sin comprometer en ningún caso la integridad de la obra de arte, aun cuando estas dos condiciones puedan parecer incompatibles. Además, todos los resultados obtenidos deben ser documentados con el fin de que puedan ser empleados en el futuro.

3ª El *proceso de restauración*, propiamente dicho, debe siempre iniciarse con pruebas de laboratorio basadas en los datos obtenidos en el estudio de la pieza. Estas pruebas se realizan en muestras de laboratorio especialmente preparadas, si ello es posible, o en zonas de la pieza a restaurar que por su

localización, no se encuentren claramente expuestas al público, con el fin de no alterar el aspecto de la obra. En general esta restauración se llevará a cabo, siempre que sea posible, empleando el mismo método en toda la pieza, con el fin de conseguir un aspecto homogéneo.

En las siguientes secciones seguiremos de forma aproximada este esquema, para mostrar las aplicaciones de los láseres en los procesos de restauración y limpieza de obras de arte. Así, en la próxima sección (3.1), se mencionan algunas técnicas de caracterización de materiales basadas en el empleo de láseres, así como técnicas de reconstrucción tridimensionales que se emplean hoy en día, tanto para la conservación del patrimonio y su exposición virtual, como en estudios de reconstrucciones de obras que han sido total o parcialmente destruidas, y para las que no se poseen datos fiables de su forma original.

Las secciones 3.2 y siguientes, se centran en el estudio del empleo del láser en los procesos de restauración en función del material a restaurar (piedra, pintura, metal...), dado que los problemas encontrados en cada uno de ellos son diferentes. En cada una de las secciones observaremos cómo interacciona el láser con la pieza, y mostraremos ejemplos de su aplicación en obras de arte fácilmente reconocibles, de las que daremos además algunas notas históricas que consideramos interesantes para entender los problemas de la restauración. Dada la gran variedad de problemas encontrados, y los distintos tipos de soluciones empleadas, no pretendemos en este trabajo dar una lista exhaustiva de los sistemas particulares empleados en cada caso concreto, sino dar una visión general de las aplicaciones de los láseres

en la restauración de obras de arte.

3.1- Caracterización de obras de arte

Las técnicas disponibles para el estudio de obras de arte son muy variadas, y algunas de ellas se comentan con mayor amplitud en otros capítulos de este mismo libro. En general, las técnicas más usadas son la *difracción de rayos X*, que permite estudiar la estructura de las piezas y en muchos casos los materiales de las que están compuestas, las *microscopías* (tanto ópticas como electrónicas), que permiten estudiar su morfología, y diversas *técnicas de caracterización composicional*, como el EDX (análisis de la dispersión energética de rayos X). Todas estas técnicas requieren de complicados equipamientos o de una preparación previa de los especímenes a estudiar, por lo que es necesario tomar muestras de la pieza, es decir, son técnicas destructivas. No obstante, la cantidad de muestra requerida en cada uno de estos estudios es muy reducida, inferior en general a unos pocos mm³, con lo que es posible tomar las muestras necesarias sin comprometer con ello la integridad de la obra.

En los últimos años del siglo XX comenzó a utilizarse un nuevo sistema de caracterización composicional de obras de arte basado en el empleo del láser: la *espectroscopia de fractura inducida por láser o LIBS* (laser induced breakdown spectroscopy) [3]. Un esquema del sistema empleado para realizar este tipo de medidas se muestra en la Figura 5. El haz de un láser pulsado de alta potencia se dirige y se enfoca sobre la muestra, produciendo un proceso de ablación en la superficie de la misma, de forma que los átomos de la superficie de la pieza

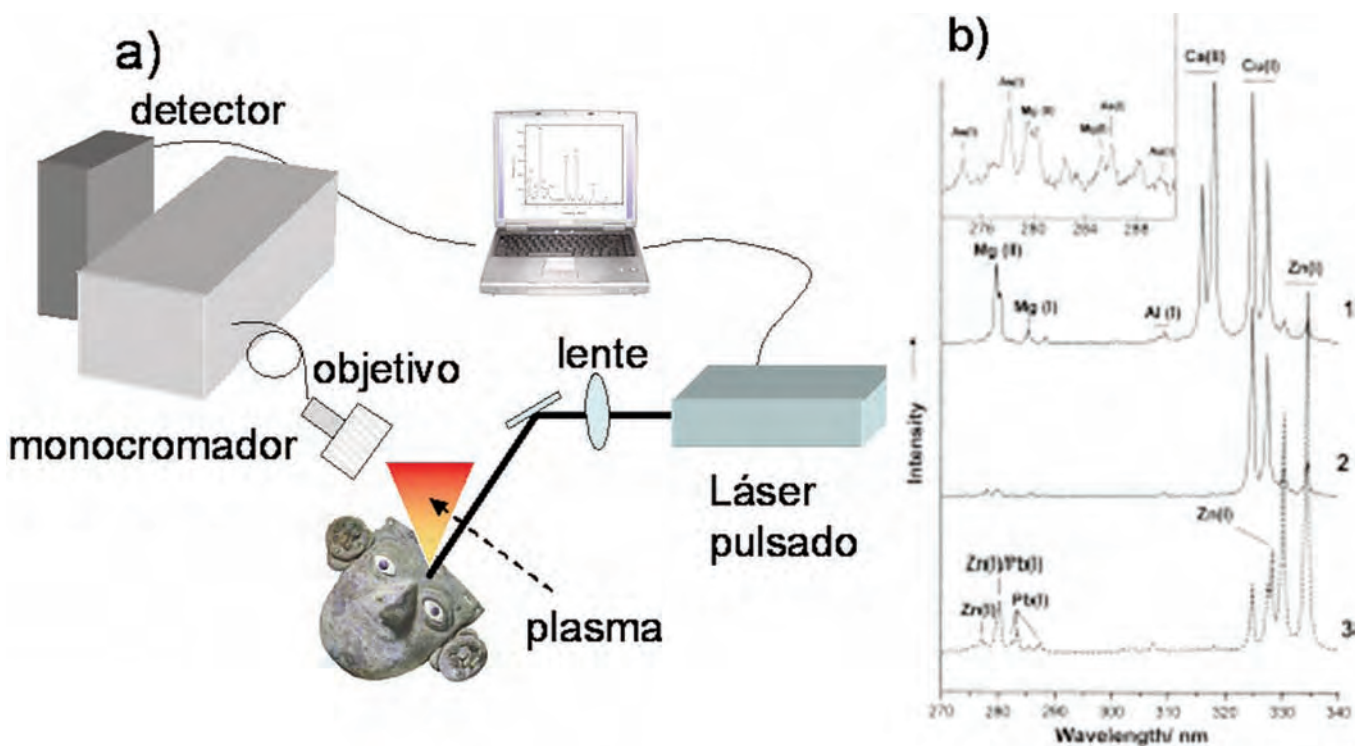


Figura 5. (a) Esquema de un sistema para medida de espectros LIBS. El haz de un láser pulsado se focaliza sobre la muestra mediante una lente y genera un plasma de iones. Las emisiones de estos iones son recogidas mediante un objetivo y separadas según su longitud de onda por medio de un monocromador. Un detector multicanal permite obtener una medida de las intensidades emitidas a cada longitud de onda. En la figura (b) mostramos los resultados obtenidos mediante esta técnica en una pieza de un altar rococó de la iglesia de Escatrón (Zaragoza, España), indicando las emisiones correspondientes a cada átomo. Los números junto a cada espectro indican la cantidad de pulsos a lo que ha sido sometida la muestra.

son expelidos del material dando lugar a un plasma (un gas de átomos fuertemente ionizados). Los átomos que forman este plasma se encuentran en un estado excitado de muy alta energía, y se desexcitan emitiendo fotones (luz) en la región del ultravioleta cercano (200-400 nm).

Estos fotones se recogen mediante un sistema espectroscópico típico, compuesto fundamentalmente de un monocromador, que separa las distintas componentes espectrales (colores) de la luz emitida, y un detector. Las emisiones de cada átomo son únicas, de forma que observando el espectro de emisión del material expelido, se pueden conocer los elementos que componen la muestra comparando los resultados obtenidos con las emisiones conocidas de distintos átomos, que se pueden encontrar en la referencia [4].

Los átomos expulsados de la muestra provienen de una región muy limitada de la superficie de la misma, de menos de una micra de profundidad ($1 \text{ mm} = 0.001 \text{ }\mu\text{m}$) y menos de un milímetro de diámetro. El empleo de un analizador multicanal (un sistema que permite medir simultáneamente la emisión producida a varias longitudes de onda), hace posible realizar toda la medida empleando un único pulso láser. De esta forma, no sólo se consiguen minimizar el impacto de la técnica sobre la pieza y el tiempo de medida, sino que es posible realizar medidas de composición en función de la profundidad, y comprobar así la presencia de capas superpuestas de diferentes materiales, como ocurre en el caso de cerámicas policromadas, donde se han depositado distintas capas de pigmentos sobre la pieza. Esto se puede ver claramente en el ejemplo mostrado en la Figura 5(b), en la que se observan los espectros obtenidos al iluminar con tres pulsos láser consecutivos, (producidos por un láser de Nd:YAG operando en régimen de Q-switch a una longitud de onda de 1064 nm), una pieza de madera pintada de verde en un altar Rococó de la iglesia de Escatrón (Zaragoza, España) [5]. Como se puede ver, en el primer pulso (Espectro 1) se observa la presencia de calcio y cobre, y algunas trazas de otros elementos (magnesio, aluminio, zinc...). El espectro obtenido con el segundo pulso láser (Espectro 2), muestra la desaparición del calcio y un fuerte aumento relativo de la concentración de zinc, una tendencia que se conserva en el tercer pulso (Espectro 3), donde la señal del zinc es claramente superior a la del cobre. Estos resultados sugieren la existencia de varias capas de diferentes pinturas de muy poco espesor (apenas una micra).

Como vemos, la técnica LIBS es destructiva, si bien la cantidad de muestra empleada es tan reducida que se puede considerar como una técnica no destructiva. Además, la instrumentación necesaria es muy sencilla, permitiendo realizar medias in-situ, lo que puede ser de gran interés en algunos casos. La técnica LIBS es además, una de las pocas técnicas en las que se tiene la posibilidad de estudiar la estratigrafía de la pieza.

Otra técnica basada en el uso de los láseres es la *espectros-*

copía Raman, de la que se habla más extensamente en otro capítulo de este libro, por lo que sólo comentaremos un poco algunas de sus utilidades en la caracterización de obras de arte. Esta técnica se basa en el llamado efecto Raman y permite, en muchos casos, conocer los compuestos que constituyen la pieza estudiada, dado que las unidades estructurales básicas (átomos, moléculas,...) producen, al vibrar, espectros característicos de su composición y estructura.

Dada la gran sensibilidad de esta técnica, se pueden emplear como fuentes de excitación láseres de muy baja potencia (unos pocos miliwatios), evitando de esta forma cualquier tipo de alteración de los materiales que componen la obra de arte, y permitiendo el diseño de sistemas sencillos, portátiles y de bajo coste, que permiten realizar medidas in-situ.

El empleo simultáneo de las técnicas LIBS y Raman permite determinar de forma completa, el tipo de pigmentos empleados en una pintura, ya que el LIBS permite conocer los elementos que componen la pieza, mientras que el Raman nos indica los compuestos que se forman con dichos elementos. Esta información es de vital importancia para las tareas de restauración y conservación de obras de arte. La combinación de estas técnicas se ha empleado también en el pasado para demostrar la autenticidad de obras de arte, como en un boceto del cuadro "Carlos IV a caballo", de Francisco de Goya, cuya autenticidad fue demostrada comprobando que los pigmentos empleados eran los usados habitualmente por el famoso pintor, unido a algunos datos históricos conocidos sobre la pieza.

Los láseres pueden ser usados no sólo para estudiar la composición de piezas de arte, si bien esta es quizá su aplicación más interesante, sino también para comprobar la integridad física de las mismas, es decir, la existencia de fracturas, partes mal adheridas, etc. Esto es posible mediante *el escáner láser de vibrometría Doppler (SLDV* o Scanning Laser Doppler Vibrometry) [6]. Este sistema, que se usa también para comprobar la calidad de instrumentos musicales como los violines, se basa en la observación, mediante un sistema de visión láser, de las vibraciones superficiales de una muestra sometida a vibración mecánica.

Las vibraciones mecánicas se pueden producir por medio de un altavoz, (en este caso no hay contacto con la pieza a estudiar), o un actuador piezoeléctrico, (un material que cambia de tamaño al serle aplicada una corriente eléctrica) en contacto con la pieza. Simultáneamente, un láser desfocalizado, (de forma que abarque una superficie de unos centímetros cuadrados), se hace incidir sobre la superficie de la muestra y su reflexión es recogida por medio de una cámara digital especial. De esta forma, se puede conocer el estado de vibración de cada punto de la superficie. Las zonas dañadas darán lugar a un patrón de vibraciones diferente del obtenido en las zonas normales, permitiendo así de forma rápida, sencilla y objetiva determinar la presencia de defectos en la obra de

arte. Las fuerzas aplicadas sobre la pieza empleando esta técnica son muy inferiores a las aplicadas en el proceso tradicional, en el que el restaurador golpea ligeramente la pieza con los nudillos y “escucha” o “siente” las vibraciones, con lo que el resultado del examen dependerá, además, de la habilidad del restaurador y de parámetros puramente subjetivos.

Los láseres tienen también utilidad en las labores de documentación imprescindibles en las tareas de restauración, en particular en la obtención de imágenes de objetos tridimensionales. Para obtener estos modelos tridimensionales, se emplean escáneres láser tridimensionales. El esquema de su funcionamiento se puede ver en la Figura 5, junto a una fotografía de uno de estos sistemas realizando una imagen del David de Miguel Ángel [7]. Un haz láser, generalmente con la forma de una línea, es enviado sobre la pieza de la que se quiere hacer el modelo tridimensional. La forma que esta línea adopta sobre la superficie de la pieza se recoge por medio de una cámara digital (CCD), que forma un cierto ángulo con respecto a la superficie de la pieza y se procesa mediante algún programa informático. La imagen de la línea obtenida por la cámara está directamente relacionada con la distancia de la superficie del objeto al detector, y por tanto, es posible determinar su forma tridimensional por triangulación. Realizando un barrido del haz láser sobre la muestra y recogiendo la imagen de cada línea es posible obtener un modelo tridimensional de la pieza empleando un programa informático adecuado. La resolución que se puede obtener mediante este sistema es inferior a medio milímetro. Esta forma de trabajar es mucho más veloz que la empleada hace años, cuando cada punto debía ser medido de forma individual, midiendo el tiempo que tarda la luz en viajar desde la posición del láser hasta un punto concreto de la muestra (tiempo de vuelo), de forma muy similar a como se miden las distancias en ingeniería civil. Empleando este tipo de sistemas, se pueden realizar modelos tridimensionales de obras con tamaños que varían

entre unos pocos centímetros a varios metros, (como el David de Miguel Ángel), o cientos de metros, como la Torre Inclinada de Pisa.

Dada su gran resolución, los modelos tridimensionales pueden ser empleados no solo para realizar copias de gran fidelidad, sino para estudiar los efectos que trabajos de restauración tengan sobre las obras de arte o la forma en la que éstas han sido realizadas. Así, en el caso del proyecto “*Digital Michelangelo Project*”, de las universidades de Stanford y Washington (Estados Unidos), se ha estudiado la superficie de las estatuas esculpidas por Miguel Ángel con una resolución de 0.25 mm, lo que ha permitido determinar el tipo de cincel empleado por el artista e incluso, por medio del estudio de las marcas dejadas por el mismo, la forma en la que golpeaba y la fuerza con la que lo hacía.

Por otro lado, estos modelos tridimensionales pueden ser empleados en la reconstrucción de piezas cuya forma original no sea conocida, o que se encuentren tan fragmentadas que sea imposible reconstruirlas. Así, por ejemplo, actualmente se están empleando modelos tridimensionales de los fragmentos encontrados de la *Forma Urbis Romae*, para reproducir este mapa de la ciudad imperial grabado en mármol hacia el año 200 d. C., y que se encuentra completamente destruido en piezas de unos pocos centímetros cuadrados. Para unir los fragmentos se estudia, tanto la semejanza de los modelos esculpidos en las piezas como las formas particulares de sus bordes y las vetas del mármol en cada pieza, sin necesidad de manipular físicamente las piezas y ayudándose, además, de programas informáticos que pueden comparar gran cantidad de variables por minuto. No obstante, es imprescindible la participación del restaurador quien, partiendo de datos históricos conocidos, decide finalmente si dos piezas que pueden estar unidas por criterios puramente geométricos, se encuentran realmente unidas.

El hecho de poder obtener modelos tridimensionales de

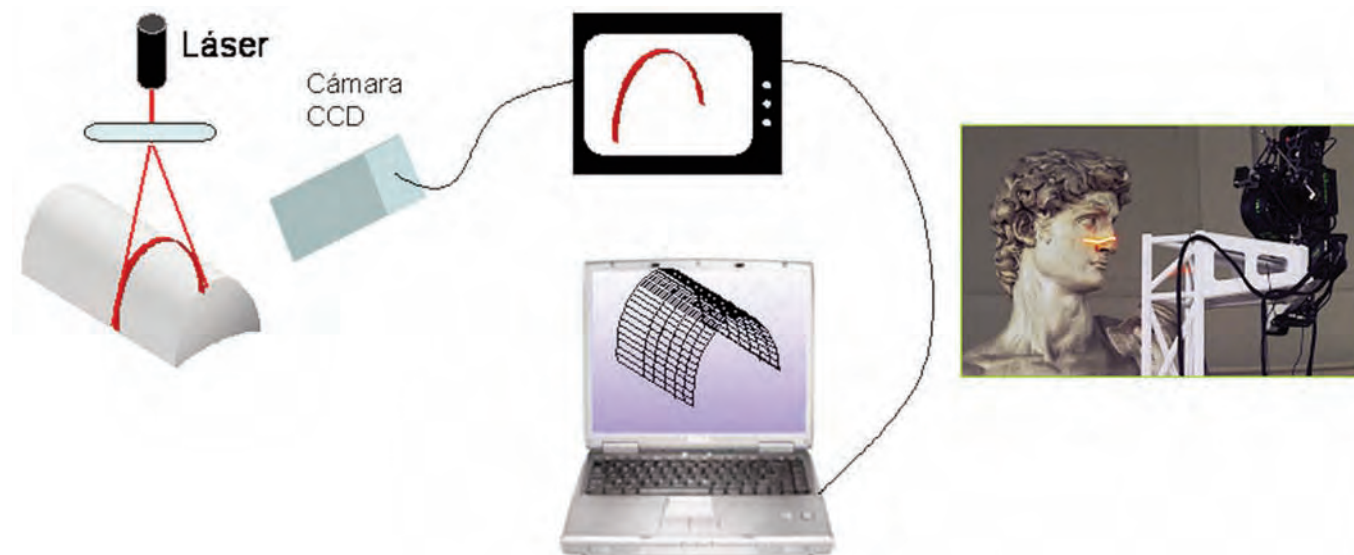


Figura 6. Esquema de un sistema de adquisición de imágenes tridimensionales basado en láseres. La radiación de un láser, (en este caso un láser de Helio-Neón emitiendo luz roja), se hace incidir sobre la muestra tras atravesar una lente cilíndrica que convierte el haz en una línea luminosa. La forma de esta línea al incidir sobre la muestra, se adquiere por medio de una cámara digital (CCD) y es enviada a un ordenador que la almacena junto al restos de imágenes para reconstruir la forma tridimensional del objeto. En la fotografía se puede observar uno de estos sistemas tomando una imagen del David de Miguel Ángel.

gran calidad de las obras de arte, con información sobre el color de las mismas y su apariencia bajo distintos tipos de iluminación, abre la posibilidad de realizar exposiciones virtuales, lo que ayudará a una mayor globalización de la cultura y permitirá a los estudiosos trabajar de forma más rápida y sencilla.

Un último ejemplo interesante de la aplicación de estas técnicas de imagen tridimensional para la reconstrucción de obras de arte, se encuentra en la reproducción de las cuevas de Altamira (España).

En estas cuevas se encuentra una de las más interesantes muestras de arte rupestre del mundo, con más de 15000 años de antigüedad. Las visitas turísticas hacían temer por la integridad de estas pinturas, por lo que se decidió construir una reproducción exacta de la cueva. Para ello se realizó en primer lugar, un mapa tridimensional de toda la cueva empleando un sistema láser (mediante el sistema de tiempo de vuelo) con una resolución inferior a un milímetro, que luego fue empleado para la construcción de la llamada *Neocueva*. Una vez que la *Neocueva* fue “construida”, se procedió a pintar en ella las reproducciones de las pinturas originales, siguiendo las mismas técnicas empleadas en ellas. De esta forma se cuenta hoy con una reproducción fiel, tanto en dimensiones y colores como en sensaciones de iluminación, de una de las obras de arte más antiguas y espectaculares de la humanidad, que puede ser visitada sin molestias (el acceso a la cueva original no es sencillo) y sin perjuicio para la obra en sí.

104

3.2- Restauración de obras de piedra

Si bien los primeros trabajos en este campo datan de los años 70, en la actualidad la limpieza láser de obras de piedra, como construcciones y esculturas, no es aún una técnica estándar y se siguen realizando muchos trabajos experimentales destinados a determinar los parámetros adecuados para su utilización, y los efectos que la limpieza láser tienen sobre el material. Pese a todo, debemos indicar aquí que, al igual que

con otras técnicas de restauración, es imprescindible estudiar cada caso real concreto, puesto que la historia de la obra de arte, su composición y sus propiedades físicas pueden condicionar sustancialmente los efectos que el láser (o cualquier otra técnica), tengan sobre ella.

El empleo de los láseres en restauración de obras de arte de piedra se limita a la limpieza de las capas de contaminantes depositadas sobre ellas, debido a la capacidad que estos tienen de realizar ablación con una gran precisión y profundidad de penetración de tan sólo unas pocas micras por pulso láser.

Los distintos tipos de piedras sufren distintos tipos de alteraciones, causadas por el paso del tiempo y la interacción con los medios atmosféricos y contaminantes. Un ejemplo interesante es el del mármol, uno de los materiales más ampliamente utilizados en el mundo del arte. El mármol es una roca metamórfica compuesta, principalmente, por calcita y pequeñas cantidades de otros minerales, por lo que la alteración del mármol viene dada fundamentalmente por los efectos que sobre los carbonatos que componen la calcita tienen los agentes medioambientales. Los efectos producidos sobre el mármol son diferentes en ambientes urbano y rural, debido a la mayor presencia de azufre en la atmósfera y de partículas en suspensión en el primero. No obstante, en ambos casos se producen las mismas capas superficiales que presentan, en general, unos límites bien definidos y que se muestran esquemáticamente en la Figura 7.

La capa más externa, marcada como (a) en la figura 7B, está formada por una mezcla de distintas partículas atmosféricas (fundamentalmente residuos carbónicos y gránulos minerales, como calcita, óxidos de hierro, etc.) unidos por medio de sulfatos (fundamentalmente yeso) y ligeras cantidades de cloruros y nitratos. En general toda esta capa se denomina *costra negra* o black crust. El yeso proviene principalmente de material atmosférico y, en menor medida, de la reacción directa de iones de azufre atmosféricos con la calcita de la piedra. En ocasiones se produce una segunda capa, (b), debida a

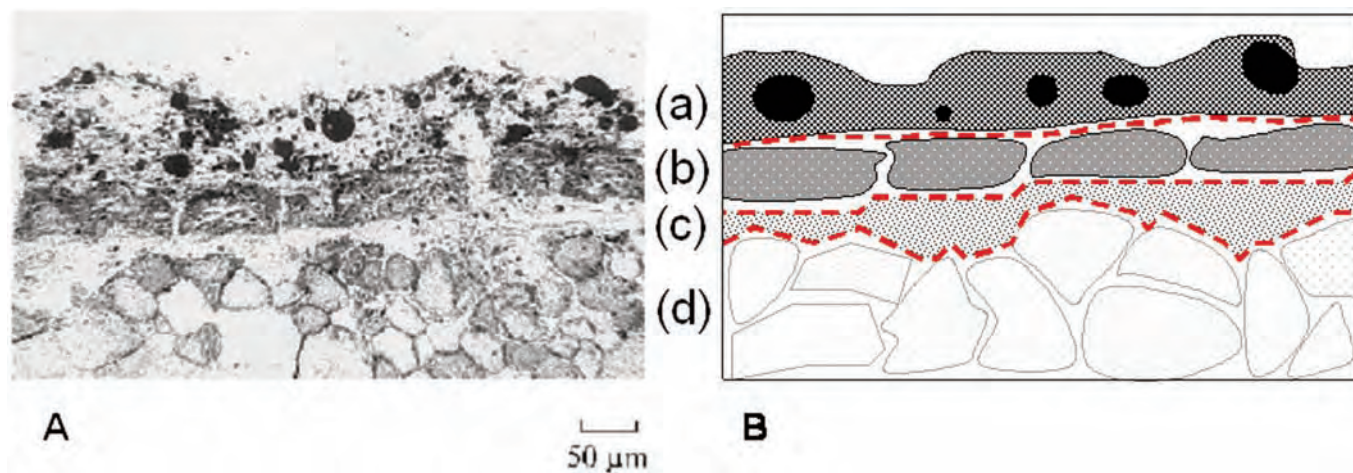


Figura 7. A) Sección transversal típica de la superficie de una pieza de mármol sometida a contaminación ambiental. B) Esquema de las capas observadas en la superficie del mármol debido a la contaminación atmosférica.

la solubilización de la calcita de las zonas intergranulares, que difiere de la capa más superficial sólo en el color, debido a la menor presencia de residuos de carbono. Entre esta capa y el mármol propiamente dicho, (capa d), se produce una capa de yeso, (c), debido a la sulfatación de la calcita intergranular del mármol.

Los criterios actuales de restauración, suponen la eliminación de las capas oscuras superficiales, es decir, la costra negra, manteniendo parte de las otras capas superficiales transformadas del mármol, dado que estas capas protegen a la piedra de los procesos corrosivos y mantienen, en general, su forma original. Esta capa superficial que se deja tras el proceso de limpieza se suele denominar *pátina*, y no existe un criterio científico claro de lo que es en realidad, por lo que se emplean criterios humanísticos para definir dónde empieza. En general, se trata de una capa superficial de color mucho más claro que la costra negra pero ligeramente más oscuro que la piedra original, dado que de esta forma, la obra conserva cierto aspecto de “antigüedad” (una piedra demasiado clara da impresión de ser demasiado nueva, y hace perder la sensación de tener historia).

Los métodos clásicos de limpieza de piedra se basan en métodos mecánicos, empleando soplado con arena (de tamaño micrométrico) o herramientas mecánicas como bisturís, o métodos químicos. En general, podemos decir que, los métodos mecánicos afectan a la pátina e incluso a la piedra y son difíciles de controlar, mientras que los métodos químicos pueden ser en ocasiones difíciles de aplicar, especialmente en capas superficiales no solubles, o en el caso de piedras muy solubles, y en general no resulta fácil restringir su aplicación a zonas bien delimitadas. Además, en los casos en que se intentan limpiar materiales porosos, los métodos mecánicos no son adecuados, ya que no permiten acceder al interior de los poros.

La limpieza con láser de obras de piedra se basa en la ablación térmica, aunque el tipo de láser particular y los parámetros a emplear (fluencia, duración del pulso láser, frecuencia de repetición y longitud de onda) se deben determinar en cada caso concreto. El sistema más empleado es el láser de Nd:YAG, operando en el infrarrojo cercano (1064 nm) en régimen pulsado (bien en Q-switch, con pulsos de nanosegundos, o bien en el llamado *short free running* –SFR– con pulsos de unos pocos microsegundos de duración), lo que produce fundamentalmente efectos térmicos. Debemos hacer notar que los valores de energía que pueden encontrarse en la literatura deben ser tomados únicamente como referencia, puesto que en cada caso, se emplea la energía de pulso más adecuada para eliminar los contaminantes superficiales sin alterar la obra en sí, por lo que estos valores dependen de los contaminantes encontrados en cada caso concreto y el material.

En general, el láser se dirige perpendicularmente a la su-

perficie que se quiere limpiar; de esta forma se consiguen elevaciones de temperatura locales que superan los 1700 °C. También existe la posibilidad de hacer incidir el haz láser con un cierto ángulo, próximo al llamado ángulo de Brewster del material (un ángulo para el que, si la radiación esta adecuadamente polarizada, no existe haz reflejado), con lo que la región iluminada es mayor, si bien la profundidad de material eliminada es menor.

Para evitar que el aumento de temperatura producido por el láser pueda producir problemas en la superficie de la piedra, dicha superficie se humedece con una fina capa de agua (pura o con otros líquidos como alcohol, amoníaco....) lo que ayuda a la refrigeración de las zonas que no se encuentran directamente bajo la influencia del láser. El humedecimiento de la superficie produce generalmente un oscurecimiento de la costra negra que se quiere eliminar y aumenta el contraste con la piedra original que se quiere limpiar, mejorando de esta forma el proceso de limpieza.

Como hemos comentado, los láseres más usados en la limpieza de piedra son los láseres de Nd:YAG pulsados, trabajando en general con luz infrarroja a 1064 nm, ya que a esta longitud de onda se producen preferentemente efectos térmicos. La salida de estos láseres se encuentra en general acoplada a una fibra óptica, que permite operar de forma sencilla y hacer incidir el haz en la zona deseada de forma sencilla. El empleo de la fibra óptica permite además realizar sistemas portátiles, muy manejables, para la limpieza de piedras. Con el fin de permitir al restaurador observar el lugar en que incide el láser, un segundo láser de Helio-Neon se acopla también en la misma fibra. Este láser produce un haz de color rojo (632 nm) cuya posición y grado de focalización coinciden con los del láser de Nd:YAG, que es invisible al ojo humano.

Este sistema fue empleado en la limpieza de los capiteles del pórtico del claustro de la catedral de Oviedo (del siglo XV), sobre los que la contaminación ambiental depositó una capa oscura (ver figura 8a). Estos capiteles están realizados en dolomía de laspra, un tipo de piedra muy poroso y blando, por lo que los métodos mecánicos y químicos eran imposibles de utilizar. Para proteger a la piedra, ésta se encontraba originalmente recubierta por una capa de yeso pigmentada con hierro, de color asalmonado, que en muchas regiones había desaparecido por completo. Por otra parte, el estado de conservación de los capiteles, con piedras poco cohesionadas, hacía que la única técnica adecuada para la limpieza de la superficie fuera la limpieza con láser. En la Figura 8 se muestran algunas imágenes de la limpieza de estos capiteles, en los que se observa tanto el estado previo como el posterior a la limpieza. Se puede observar como la superficie de la piedra se ha conservado inalterada en todos los casos (obsérvese la escama levanta-da que se marca en la figuras 8e y 8f). En algunos capite-

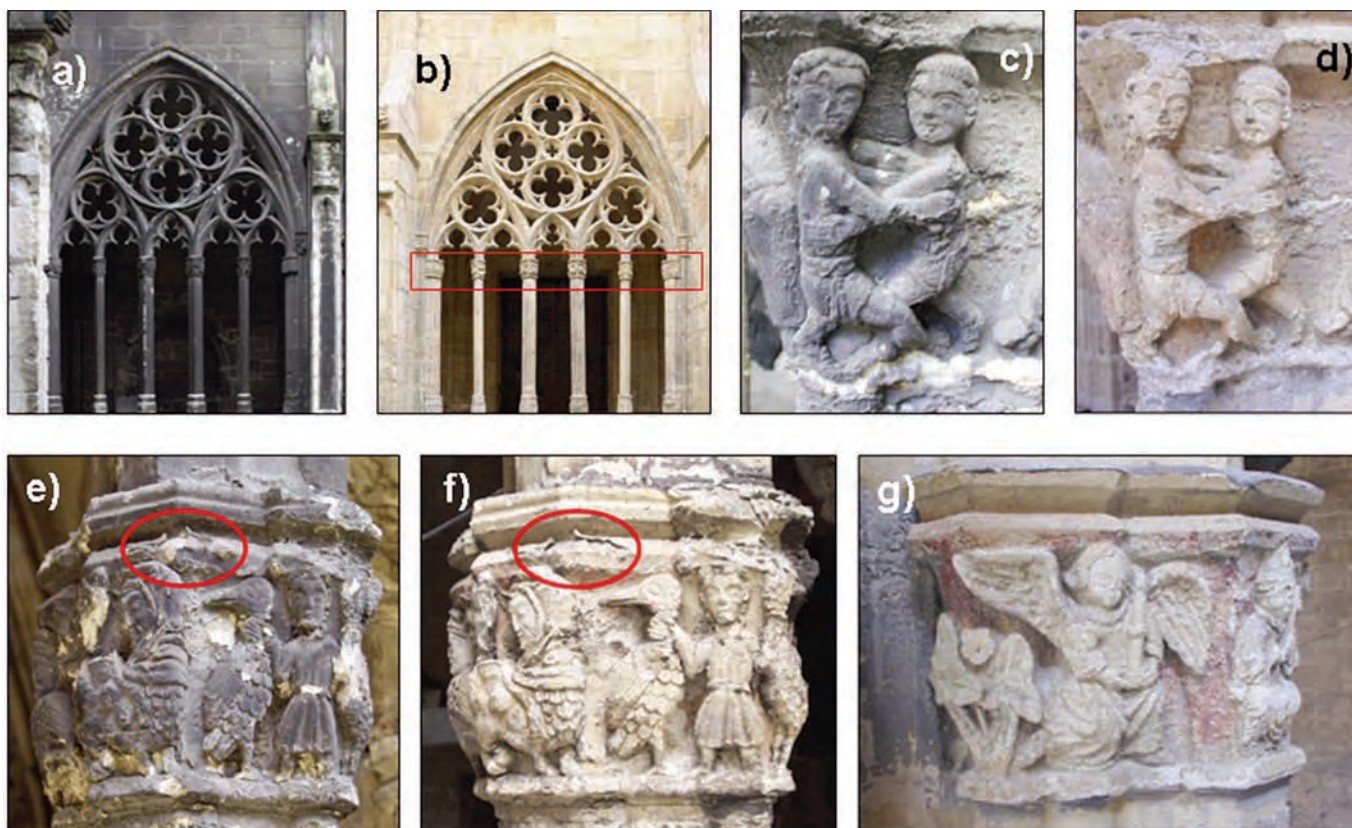


Figura 8. Imágenes correspondientes a la restauración del claustro de la catedral de Oviedo (España, siglo XV) llevada a cabo por la empresa ARTEMON S.A. En las imágenes a) y b) se observa el aspecto de parte del claustro antes y después de la limpieza. En esta restauración se emplearon métodos mecánicos para la limpieza de las superficies no decoradas y limpieza láser en los capiteles (marcados en la figura 8b). Las figuras 8c-8f muestran los estados inicial y final de dos de estos capiteles limpiados mediante láser. En 8g se muestra el estado final de otro de los capiteles, donde se puede observar claramente la conservación de la policromía original.

106

les se observa incluso la conservación de la capa de yeso policromada protectora, tras el proceso de limpieza con láser (véanse las imágenes 8d y 8g).

La absorción óptica de un material depende fuertemente de su color, siendo por ello el umbral de ablación muy dependiente del color de la superficie sobre la que actúa el láser. Esta propiedad permite de forma muy sencilla, controlar la limpieza de la costra negra encontrada en la superficie de las piedras, ya que su absorción es muy superior a la de las capas más profundas y muestra, por tanto, un umbral de potencia láser para producir la ablación mucho menor que éstas. Esto hace que se pueda definir una potencia láser, a la que el proceso de limpieza se detiene automáticamente al eliminar completamente la costra negra, conservando además inalterado en muchos casos, y en particular en el caso del mármol, la pátina superficial con gran precisión². Este hecho se puede comprobar en las imágenes de la Figura 9, en las que se muestra un sumidero de mármol de la época tardo-romana que se expone en el museo arqueológico de Santa Cruz (Toledo). Esta pieza fue encontrada en las excavaciones de Saucedo (Talavera), y presentaba depósitos de distintos contaminantes

superficiales, fundamentalmente carbonatos (las costras encontradas en piezas arqueológicas son, en general, mucho más duras que las debidas a procesos atmosféricos, siendo en muchos casos imposible eliminarlos por métodos mecánicos o químicos). La limpieza con láser de esta pieza, no sólo se ha mostrado efectiva para retirar los depósitos de contaminantes, sino que, debido a la sensibilidad con respecto al material sobre el que se actúa, ha sido posible recuperar los relieves que la decoraban y cuya forma no se conocía.

Sin embargo, y aunque la pátina superficial del material permanezca físicamente inalterada, se pueden producir efectos de cambio de color, debido al aumento de temperatura en el material. Así, por ejemplo, en un estudio realizado en algunas de las piedras más comúnmente usadas en arquitectura en España, (piedras calizas de las variedades Hontoria, Santa

² En el ultravioleta la absorción de la mayoría de las piedras es muy alta independientemente de su color y composición, por lo que no es un proceso selectivo como el obtenido con radiación infrarroja.



Figura 9. Imagen de la limpieza con láser de los contaminantes superficiales encontrados en un sumidero de la época tardo-romana. En la imagen de la izquierda se observa una imagen general de la pieza antes de comenzar la limpieza, mientras que en la derecha se muestra un estado intermedio de la limpieza de la zona señalada en la imagen anterior, en la que se comprueba la revelación de los relieves ocultos por los depósitos. Fotos cortesía de ARTEMON, S.A.

Pudia y Piedramuelle, usados en las catedrales de Burgos, Ganada y Oviedo; mármol Macael, presente en la Alhambra de Granada y granito de la variedad Rosa Porriño usado en marquetería ornamental), se comprobó que la acción de un láser pulsado de Nd:YAG operando a 1064 nm, (pulsos de 6 ns, 20 Hz y máxima energía por pulso de 415 mJ), producía cambios de color en las piedras cuando se alcanzaba un cierto valor umbral de potencia [8]. Este efecto se reduce considerablemente cuando se trabaja con superficies húmedas, siendo en este caso el cambio de color indetectable para el ojo humano, excepto en el caso de la Piedramuelle, en la que se observa un oscurecimiento importante cuando se irradia con fluencias superiores a 1.47 J cm^{-2} . Afortunadamente, la piedramuelle se suele emplear en elementos constructivos y no ornamentales, por lo que puede ser sencillamente limpiada por medios mecánicos, como se hizo en el claustro de la catedral de Oviedo, anteriormente comentado, donde los elementos arquitectónicos (columnas, arcos...) estaban realizados con este tipo de piedra. Como vemos, es necesario por lo tanto considerar tanto el umbral de ablación, como el umbral de cambio de color a la hora de emplear sistemas láser para limpiar objetos de piedra.

El aspecto final que presenta la piedra tras la limpieza láser es uno de los temas más controvertidos en este tipo de actuaciones, no sólo por los posibles cambios de color, sino sobre todo por el denominado efecto de amarilleo: las piezas tras ser limpiadas presentan un color más oscuro y amarillento que el de la piedra original. Este color se considera asociado en ocasiones a la conservación de la pátina, mientras que otros autores opinan que se debe a un cambio en el color o en la superficie de la piedra. Este efecto parece ser más acusado para pulsos más cortos. Aunque el ligero oscurecimiento de las piedras se considera en ocasiones estéticamente deseable, ya que confiere un aspecto de antigüedad a la obra, muchos

autores consideran que se trata de un artefacto producido por la acción de la radiación láser y, por lo tanto, algo que debería ser evitado. En la actualidad no existen pruebas que confirmen que el empleo de láseres en la limpieza produzca oscurecimientos de las piedras, y muchos autores niegan incluso la existencia del amarilleo.

Por otra parte, algunos autores consideran que las obras de arte hechas en piedra muestran un aspecto demasiado homogéneo tras ser limpiadas con láser, lo que también incide en la sensación de antigüedad de la pieza. Esta homogeneidad se considera en ocasiones antiestética, puesto que elimina cierta sensación de antigüedad de la obra, y puede ser difícil de integrar visualmente con otras piezas similares, pudiendo además minimizar las diferencias en color de distintas partes de la obra con historias diferentes, ya que todas las superficies adquieren el mismo aspecto tras ser limpiadas con láser, perdiéndose con ello una información importante.

Como hemos dicho, el tipo de láser más empleado en la limpieza de piedras es el Nd:YAG pulsado operando en régimen de Q-switch (ver tabla I). Estos láseres funcionan en general, en su modo fundamental, emitiendo en la región del infrarrojo cercano (1064 nm). Sin embargo, se comprueba que en ocasiones es más conveniente emplear otras longitudes de onda, para realizar la limpieza de las costras depositadas sobre piedras. En particular, en el caso de los mármoles encontrados en los frisos del Partenón (Atenas, Grecia), se ha estudiado el efecto de las distintas longitudes de onda en diferentes capas contaminantes depositadas a lo largo de los siglos en ellos [9]. En este caso, se pueden encontrar tres tipos de costras sobre los mármoles: la costra dendrítica, con un espesor de hasta 2 mm, encontradas en zonas protegidas de la lluvia y compuestas por dos tipos de yesos, lamelar en la parte externa y micro-cristalina en la más profunda; costras finas (20-200 μm) de yeso con una capa exterior amorfa; y por último costras biológicas, formadas por la colonización de las superficies por parte de distintos microorganismos. Estudios comparativos demuestran que, la emisión infrarroja del láser es más conveniente para trabajar con costras dendríticas, mientras que el tercer armónico del láser (luz ultravioleta a 355 nm), es más eficiente para la eliminación de las costras biológicas y de las costras finas. Por ello, en la limpieza de los frisos del Partenón se empleó un sistema basado en un láser de Nd:YAG, capaz de operar tanto en la frecuencia fundamental como en su tercer armónico.

Es importante señalar que en muchas ocasiones, el láser se emplea junto con otras técnicas de limpieza. En particular, cuando las costras son muy gruesas, es conveniente iniciar el proceso de limpieza con otros métodos (aún cuando estos métodos sean menos selectivos y fiables), ya que la limpieza láser es lenta, (apenas unas micras por pulso), por lo que sólo se usa en la fase final del proceso o en aquellos lugares donde se desaconseja el empleo de otras técnicas de limpieza. De

cualquier forma, las nuevas generaciones de láseres, con mayores potencias, han conseguido aumentar mucho la velocidad de limpieza con láseres, permitiendo que puedan ser usados en limpiezas en dimensiones arquitectónicas y siendo, hoy en día, una alternativa real a los métodos tradicionales. Como ejemplo podemos señalar que, el proceso completo de restauración del claustro de la catedral de Oviedo requirió aproximadamente un año, un tiempo muy similar al empleado en la restauración por métodos mecánicos de otras obras de similar envergadura.

3.3- Restauración de obras de metal

Al igual que en el caso de las obras de piedra, los láseres pueden emplearse en la limpieza de contaminantes superficiales en obras de arte realizadas en metal. Sin embargo, en este caso, nos encontramos con una situación ligeramente diferente y que se encuentra en una fase más preliminar de desarrollo. En primer lugar, la composición de las costras superficiales en piezas de metal es bastante diferente a las costras encontradas en piezas de piedra. En general, en este caso, se encuentra compuesta por óxidos y sales de los metales que componen la pieza. Esta costra superficial suele ser muy inhomogénea, con espesor muy variable y altamente porosa.

Otra de las diferencias importantes entre las dos situaciones se encuentra en la temperatura de fusión de los metales, en general mucho menor que la de las piedras usadas en arquitectura y escultura. Como vimos en la sección anterior, la ablación térmica produce aumentos de temperatura locales de hasta 1700° C, una temperatura más que suficiente para fundir e incluso evaporar la mayoría de los metales (ver tabla II). Por ello, en la limpieza de metales se tiende a emplear láseres de pulsos cortos (normalmente nanosegundos), con el fin de reducir el aumento de temperatura en la muestra y limitar con ello la región espacial en la que este aumento tiene lugar. Se ha comprobado que el empleo de láseres con pulsos de duración superior a los 25 microsegundos da lugar a que la superficie de la pieza se funda. Al usar pulsos más cortos, el método de ablación se encuentra en este caso a medio camino entre la termoablación y la fotoablación (ver sección 2).

Al igual que al tratar con piedras, también aquí es muy importante el tipo de metal sobre el que se va a actuar y su historia. En este caso podemos incluso decir que el material es más crítico que en el caso de la piedra, ya que, como se ve en la tabla II, hay metales que tienen puntos de fusión muy bajos. Además, en muchas ocasiones, especialmente en el caso de metales preciosos como el oro o la plata, las piezas no es-

tán compuestas únicamente por uno sólo de estos metales, sino que disponemos tan sólo de una fina capa de metal depositada sobre una base de material menos noble y, por tanto, más barato. El espesor de estas capas es en muchos casos de tan sólo unas décimas de milímetro o incluso menos, lo que hace la limpieza mecánica prácticamente imposible. Es en estos casos cuando el empleo de los láseres se convierte en una herramienta fundamental.

Como para las piedras, el empleo de láseres para la eliminación de contaminantes superficiales sobre metales depende fuertemente de la absorción de la radiación láser por parte del material a eliminar. En este sentido, es importante señalar que la reflectividad de los metales es, en general, muy alta para radiaciones en la región visible e infrarroja del espectro electromagnético (pensemos, por ejemplo, que el oro y la plata son excelentes espejos). Por otro lado, la mayor parte de los depósitos superficiales encontrados en metales presentan una fuerte absorción en estas regiones espectrales. Esta clara diferencia en la interacción de cada capa con la radiación láser resulta de gran utilidad, puesto que supone que el proceso se termina por sí mismo una vez que se ha eliminado la costra superficial, (siempre que la potencia láser aplicada no sea tan alta que pueda producir la fusión del metal), al igual que ocurría en el caso de la limpieza de obras de arte en piedra.

La posibilidad de que el proceso de limpieza se detenga automáticamente al alcanzar la superficie del metal, debido a su alta reflectancia y, por tanto baja absorción, al láser, es de vital importancia en la limpieza de piezas en las que se tiene una fina capa de material superficial. Como ejemplo, en la Figura 10 mostramos varias imágenes de la limpieza láser de dos piezas doradas de la época musulmana, llevadas a cabo en el Departamento de Prehistoria y Arqueología de la Universidad Autónoma de Madrid. Estas piezas están realizadas mediante una técnica conocida como dorado al fuego, en la que una finísima capa dorada (de apenas unas milésimas de milímetro de espesor) se deposita sobre una pieza de cobre. Para ello, se deposita un amalgama de oro, mercurio y cianuro que se adhiere a la pieza por la acción del calor. Las trazas de mercurio, que pueden ser medidas por diversas técnicas de caracterización espectroscópica, permiten reconocer la utilización de esta técnica en la fabricación de las piezas mostradas. Como se puede apreciar en las fotografías, la limpieza con láser permite eliminar los contaminantes superficiales, (de color oscuro y verdoso), dejando inalterada la capa dorada. La limpieza se ha realizado en este caso con un láser pulsado de Nd:YAG (pulsos de algunos microsegundos) trabajando en el

Metal	Oro	Plata	Cobre	Bronce	Hierro	Aluminio	Plomo	Estaño
Temperatura de fusión (°C)	1064	961	1085	950	1538	660	327	233
Temperatura de evaporación (°C)	2856	2162	2927	—	2861	2519	1749	2602

Tabla II. Temperaturas de fusión y evaporación de algunos metales comunes.



Figura 10. Imágenes del proceso de limpieza láser de dos piezas doradas realizadas en la época musulmana mediante la técnica de dorado al fuego. Cortesía del laboratorio de restauración de la Universidad Autónoma de Madrid.

infrarrojo (1064 nm).

Los láseres han sido empleados durante años, en la industria para el corte y soldadura de metales, dada la elevada temperatura que pueden producir en una región del espacio muy limitada. Esta propiedad ha sido también empleada en ocasiones, para la reconstrucción de piezas de metal que han sufrido deterioros. Como ejemplo se puede citar la reconstrucción del ostensorio del mártir San Ignacio de Palermo (Italia). Este ostensorio, fabricado en el siglo XVII, es una de las piezas más importantes de la orfebrería italiana, y está ricamente decorada con diversas figuras y relieves, así como lacados policromados. En 1870, la pieza fue robada del Museo Real de Palermo y destruida por los ladrones, probablemente para ser vendida por partes. Unos meses después del robo fue recuperada, aunque convertida en infinidad de diminutas piezas. Desde el momento de su recuperación hasta el año 2003, estas piezas se conservaron en el estado en que fueron halladas, dado que no se disponía de técnicas que permitieran soldar de nuevo las piezas en su forma original, sin producir efectos notorios en la obra [10].

Para la reconstrucción de la obra fue preciso emplear, en primer lugar, técnicas de reconstrucción virtual, de modo que fuese posible encontrar las posiciones de cada fragmento. Una vez conocida la posición que debía ocupar cada pieza, se procedió al soldado láser de las mismas. Vale la pena remarcar que, en este caso, era imposible usar soldadores convencionales, debido a la necesidad de emplear un material de unión (generalmente una aleación de plomo y estaño) y limpiar posteriormente con ácidos la zona de la unión. Dado que la ma-

yoría de las piezas estaban pintadas o lacadas, el uso de ácidos era imposible. Por otro lado, el tamaño mínimo de la región de soldadura, incluso empleando un microsoldador, es demasiado grande para la aplicación que aquí se pretendía, por lo que se empleó la soldadura láser para unir las piezas. En este caso en concreto, se empleó un láser de Nd:YAG con pulsos variables de entre 1 y 20 ms, con energía máxima por pulso de hasta 50 J y capaz de trabajar con frecuencias máxima de 10 Hz [10].

El parámetro más crítico en el soldado de las piezas es la intensidad (potencia/área del spot) del láser. En general, una potencia muy baja no permite fundir el material, impidiendo la unión de las piezas, mientras que una potencia excesiva produce la eliminación del material que se pretende soldar, impidiendo realizar la soldadura. El proceso seleccionado para la restauración de esta pieza constaba de tres pasos: (i) en primer lugar, las piezas a unir se sueldan únicamente en dos puntos, de forma que, en caso necesario, se pueda deshacer la unión con facilidad; (ii) una vez que las piezas están bien enfrentadas se procede a su soldadura completa; y finalmente, (iii) para eliminar el exceso de material que se ha añadido para realizar la soldadura, en aquellos casos que ha sido necesario, se irradia éste con pulsos láser de baja intensidad, que producen la fusión del material sobrante.

Todas estas acciones se realizan, además, por la parte posterior de la pieza, de forma que no resulten visibles. El tamaño típico de la soldadura es inferior a medio milímetro, según se comprobó mediante microscopía óptica. Es importante señalar que, si bien en la región de la soldadura la temperatura

local supera los 100 °C, la región que se encuentra a alta temperatura es muy limitada, lo que ha permitido conservar inalterado el lacado de la pieza, demostrando con ello la utilidad de esta técnica en la reparación de obras de metal.

3.4- Restauración de obras policromadas

Hasta el momento nos hemos ocupado de la limpieza de contaminantes superficiales en obras de gran dureza (piedras o metales). En estos casos se pretendía eliminar una capa oscura depositada sobre la pieza, proveniente de la descomposición de la misma, y depósitos de diferentes contaminantes. Los criterios a seguir eran que la limpieza no alterase la forma de la pieza ni su apariencia, y que no fuera una amenaza para su integridad. Uno de los problemas con los que nos hemos encontrado en las limpiezas de este tipo de obras son los efectos de cambios de coloración, debidos al aumento de temperatura del material o a cambios en sus propiedades físicas o químicas, por lo que en general, no se usa el láser en la limpieza de obras de piedra o metal policromadas, salvo en aquellos casos en que no exista otra técnica más adecuada³.

En esta sección, pretendemos discutir la utilización de láseres en la limpieza de contaminantes superficiales depositados sobre materiales policromados, con especial interés en la limpieza de cuadros, pero también iconos o retablos. En todos estos casos, podemos señalar como denominador común la importancia de mantener inalterado el color de la obra original, por lo que, en este caso, no será conveniente emplear los procedimientos de ablación térmica estudiados en la limpieza de obras de piedra o de metal.

Antes de discutir cómo se pueden emplear láseres para la restauración de cuadros, vamos a describir, desde un punto de vista físico-químico, la estructura típica encontrada en un cuadro. Como capa más profunda, en este caso tendremos el lienzo propiamente dicho, un entramado de fibras textiles fuertemente tensadas. Sobre esta capa no se va a realizar ninguna acción y por tanto podría considerarse cualquier otro material, como piedra, madera o cerámica. Sobre esta superficie se suele depositar una base, que aumenta la adherencia de los pigmentos empleados, con un espesor variable del orden de algunos milímetros. La pintura se aplica directamente sobre esta capa base.

Los pigmentos que la componen, suelen estar formados por algún tipo de polvo dispersado en un medio orgánico, como aceite o tempera al huevo, que cohesiona este polvo. La

forma en que se aplica y las características de la capa pintada dependen en gran medida del autor, la técnica y el momento de realización de la obra, si bien en general, podemos decir que el espesor de esta capa (o capas) se encuentra en torno a unas pocas decenas de micras (centésimas de milímetro). Sobre los pigmentos que componen la pintura, se suele encontrar una capa de barniz que protege la obra de las inclemencias del tiempo.

En general, el paso del tiempo produce dos efectos fundamentales en la superficie de la obra. En primer lugar, se produce el depósito de contaminantes sobre la superficie de la pieza, generalmente de color oscuro, que deben ser eliminados para recuperar la obra. Por otro lado, en muchas ocasiones el barniz superficial se deteriora, apareciendo en el mismo grietas debido a los cambios de temperatura o humedad sufridos por el material. Además, el barniz puede sufrir procesos químicos que alteran su composición y su aspecto, especialmente cuando se encuentran sometidos a la acción de luz ultravioleta (como la proveniente del sol o de tubos fluorescentes). Esta luz, compuesta de fotones altamente energéticos, puede producir un proceso de polimerización de las moléculas que componen el barniz, y dar lugar a un cambio de color del mismo, por lo que en muchas ocasiones es también necesario eliminar este barniz.

En la limpieza de cuadros, se intenta generalmente eliminar los contaminantes superficiales y la parte del barniz protector que ha sido alterada, que deberá después ser sustituida por una nueva capa de barniz. Algunas veces se pretende también eliminar capas de pintura añadidas a la obra. Para todo ello se pueden emplear diferentes disolventes, aunque en ocasiones es complicado encontrar un disolvente adecuado capaz de eliminar los contaminantes superficiales sin alterar el resto de capas que constituyen la obra. Los medios mecánicos son muy difíciles de aplicar, y pueden alterar la superficie de las capas de pintura, de forma que se pierdan características importantes de la obra (pensemos que, en algunas ocasiones, la forma de aplicar las pinceladas aporta cualidades nuevas a la misma, como ya comentamos en la introducción con referencia a la obra de Velázquez y su búsqueda de sensaciones luminosas). Por tanto, se han desarrollado métodos basados en la irradiación con luz láser que permiten, de forma controlada, eliminar las capas superficiales de contaminantes y barnices.

Como se ha comentado con anterioridad, el empleo de láseres en la región infrarroja o visible del espectro electromagnético produce, fundamentalmente, grandes elevaciones de temperatura local. Si bien la región en la que esta elevación de temperatura ocurre tiene una profundidad muy limitada (en general unas pocas micras o milésimas de milímetro), estas distancias son del mismo orden que los espesores de las distintas capas encontradas en los cuadros. Por lo tanto, el empleo de estos láseres podría producir alteraciones en los pig-

³ En el caso de pinturas murales encontradas en yacimientos arqueológicos la única técnica capaz de eliminar las durísimas costras depositadas sobre la superficie es la limpieza láser. Se ha visto que el empleo del láser puede limpiar estas piezas sin alterar visiblemente la policromía.

mentos que constituyen la obra e incluso, dadas las altas temperaturas alcanzadas y las bajas temperaturas de fusión de la mayoría de los materiales que la componen, la incineración local de la misma.

En experimentos realizados sobre pigmentos empleados en la decoración de un artesonado mudéjar del siglo XIV, proveniente de la capilla del castillo de Mesones de Isuela, en Zaragoza [11], se han estudiado los efectos de la aplicación de radiación láser con distintas longitudes de onda. Para ello se empleó un láser de Nd:YAG (pulsos de 5 ns) operando en el modo fundamental (1064 nm), así como en su segundo, tercer y cuarto armónicos (532 nm – radiación verde –, 355 nm y 266 nm – radiaciones ultravioletas –, respectivamente; ver tabla I). Los resultados demostraron que, a la intensidad umbral necesaria para eliminar la costra superficial encontrada sobre los pigmentos, se producían fuertes alteraciones de color en todos los pigmentos presentes, salvo cuando se empleaba la radiación ultravioleta de 266 nm, por lo que esta resulta ser la radiación más adecuada para limpiar obras policromadas. En el caso de la radiación ultravioleta, el proceso de ablación es fundamentalmente óptico, lo que implica que las elevaciones de temperatura locales son mucho más reducidas.

La radiación ultravioleta es, además, fuertemente absorbida por los polímeros empleados en los barnices que protegen las pinturas, lo que implica que la penetración de la radiación se limita a una capa muy superficial, no llegando en general a afectar a los pigmentos situados bajo la capa de barniz (la absorción de los barnices en visible y ultravioleta cercano, 355 nm, es muy baja, por lo que estas radiaciones sí afectarían a las capas más profundas de la obra). Así, por ejemplo, el empleo de láseres del excímero FKr (ver tabla I) operando con pulsos de ns a una longitud de onda de 248 nm, ha demostrado ser capaz de eliminar las capas superficiales de barnices (artificialmente envejecidos) en muestras de laboratorio, con una resolución de 0.1 μm por pulso (diezmilésimas de milímetro). Se ha comprobado que el empleo de láseres con pulsos más cortos (500 fs) mejora el proceso, dado que el aumento de temperatura producido en la pieza es mucho menor y se reduce además la actividad fotoquímica (procesos químicos producidos por la acción de la luz, como la anteriormente comentada polimerización de los barnices), evitando la aparición de nuevos productos y reduciendo la zona en la que el láser afecta a la muestra. La máxima elevación de temperatura medida en la superficie de la muestra por el impacto de un pulso láser UV (248 nm, 25 ns) es de unas pocas decenas de grados, mientras que la elevación total de temperatura alcanzada al cabo de diez pulsos no supera los 15 °C en la zona de incidencia del haz, midiendo la temperatura unos segundos después del último impacto del haz láser.

No obstante, hemos de señalar que el efecto de la aplicación directa de láseres ultravioletas sobre los pigmentos más

habitualmente empleados, produce en general diversas alteraciones en los mismos, si bien estos efectos están limitados a una pequeña capa superficial con un espesor de entre 1 y 2 micras, y son generalmente difícilmente observables. Estos cambios, que en ocasiones son irreversibles, dependen fuertemente de las características químicas del pigmento. Para evitar alteraciones en los pigmentos, en la restauración de obras de arte reales se intenta que una fina capa de barniz, con un espesor de 1-2 mm, no sea eliminada, de tal forma que la radiación no llegue a afectar a los pigmentos.

El empleo de radiación ultravioleta hace imposible el uso de fibras ópticas como método para dirigir la radiación láser, dado que no existen fibras ópticas para guiar esta radiación. Por ello, durante los años 1999 a 2001, se ha desarrollado un sistema especial para restauración de piezas de arte policromadas, como parte de un proyecto de investigación europeo denominado “*Advanced workstation for controlled laser cleaning of artworks*” (estación avanzada para la limpieza controlada de obras de arte) [12]. Este equipo está basado en el empleo de un láser de excímero (KrF, longitud de onda 248 nm, duración del pulso 25 ns). El haz láser se dirige sobre la superficie de la muestra a tratar, incidiendo perpendicularmente sobre ella, mediante un brazo robotizado, en cuyo interior, un sistema de espejos dirige el haz y mantiene su forma constante. El empleo de este sistema permite definir claramente la región en la que se va a actuar. El sistema incluye una cámara en la que se introduce el cuadro para poder realizar la limpieza en una atmósfera controlada, para evitar posibles alteraciones de los pigmentos o los barnices durante el proceso de limpieza.

Un problema encontrado en el empleo de la radiación UV es que todos los materiales que componen la obra muestran propiedades de absorción similares, por lo que el umbral de ablación es muy similar para todos ellos (al contrario de lo visto en los casos anteriores, en los que la absorción de la radiación era muy diferente para cada material). Por ello, para poder controlar el proceso de limpieza, el sistema anteriormente comentado se encuentra asociado, además, a un sistema de detección LIBS (ver sección III.1), que permite un control en tiempo real del proceso de limpieza.

En la figura 11 mostramos un ejemplo de una limpieza llevada a cabo con el sistema experimental descrito anteriormente [12]. Se trata de la limpieza de la superficie de un cuadro de 1942 que representa un paisaje primaveral, y que fue severamente dañado durante un incendio. Las capas superficiales de barniz se encuentran deterioradas por la alta temperatura y oscurecidas por los contaminantes depositados sobre ellas. La mayoría de los disolventes no son capaces de eliminar esta capa oscura, y aquellos que pueden eliminarla también dañan las capas de pintura subyacentes. Para realizar la limpieza se empleó una fluencia moderada (0.38 J/cm²), de forma que con tan sólo cuatro pulsos por punto, y un solape

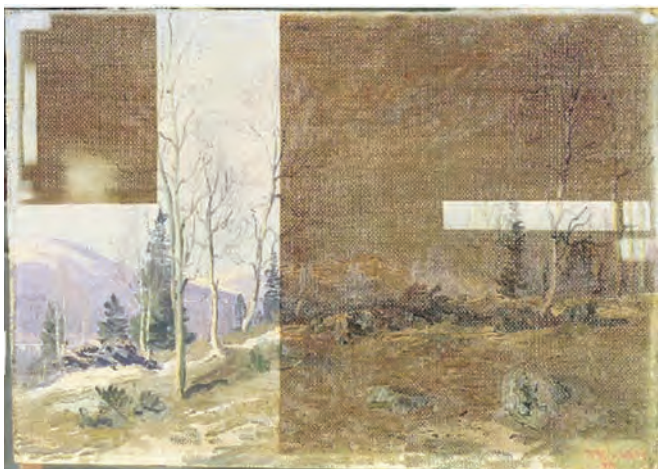


Figura 11. Imagen de la restauración mediante láser de un cuadro deteriorado durante un incendio. Se pueden observar zonas oscuras, donde el barniz ha sido afectado y no se ha realizado aún acción ninguna, y zonas donde se ha llevado a cabo la limpieza con láser, recuperándose los colores originales. (foto tomada de la referencia [12])

del 75% entre puntos, es posible limpiar la capa superficial de barniz del cuadro, junto a una finísima capa de pintura que perdió su color por efecto de la temperatura, revelando los colores originales (en la foto de la Figura 11 se muestran zonas restauradas junto a zonas donde la limpieza aún no se ha comenzado, de forma que se pueda evaluar la diferencia entre ellas). Dada la baja potencia láser empleada, los pigmentos no han sufrido decoloración. Además, es importante señalar que la superficie de la pintura no se ha visto alterada, siendo posible reconocer las pinceladas del autor.

Los láseres ultravioletas han demostrado su utilidad, también, en la limpieza de otras obras de arte policromadas, como las vidrieras [13]. Las vidrieras suelen estar formadas por la unión de trozos de vidrios coloreados, sobre los que, en ocasiones, se pinta. La limpieza de vidrieras es una de las tareas más complicadas, dada la sensibilidad tanto de los pigmentos como de la base misma (el vidrio), por lo que no existen técnicas estándar para su realización. En general, la potencia láser necesaria para eliminar los contaminantes depositados sobre las vidrieras es menor que la potencia que puede llegar a causar problemas sobre las mismas, por lo que el proceso puede considerarse seguro. Además, en la mayoría de los casos, la absorción del láser por la vidriera es mucho menor que por los contaminantes superficiales, por lo que existen criterios sencillos que indican el momento en que la limpieza debe detenerse, permitiendo la realización de sistemas automatizados.

En ocasiones, es necesario emplear métodos que permitan eliminar capas de pintura añadidas, no relacionadas con la obra en sí, sin afectar al resto de la misma. Para ello se ha propuesto emplear láseres de Er:YAG, que emiten a una longitud de onda de 2940 nm (infrarrojo medio) [14]. Esta radiación es fuertemente absorbida por los grupos OH, presentes en las

moléculas de muchos barnices y de algunos pigmentos. De esta forma, aseguramos que los efectos térmicos queden limitados a una región muy pequeña del espacio. El empleo de estos láseres, no se encuentra limitado a los pigmentos y barnices que contienen grupos OH en su composición, ya que los grupos OH pueden también ser añadidos al mojar la superficie con los líquidos adecuados (agua, etanol, etc.). La eficacia del proceso depende de la cantidad de grupos OH presentes en la superficie.

Las energías necesarias para producir ablación son, para esta radiación infrarroja, más bajas que las necesarias para la radiación ultravioleta. Así, para eliminar una capa de barniz de 15 μm , basta emplear una energía por pulso de tan sólo 10-12 mJ. En estas condiciones no se suelen producir variaciones de los colores de los barnices, salvo en aquellos pigmentos que contienen grupos OH, ni variaciones de composición.

Los láseres de Er:YAG se han empleado para la limpieza de contaminantes de diferentes obras de arte, así como para eliminar capas de pintura añadidas a las obras [14]. El empleo del láser de Er:YAG para la limpieza de obras de arte sólo ha presentado efectos negativos en una ocasión, una representación de la Sagrada Familia de Fra' Paolino (siglo XVI) [14]. En esta pieza, se produjo una cierta pérdida del color azul del cielo cuando se eliminó la capa de barniz superficial, posiblemente debido a una deshidratación del pigmento. De nuevo, este resultado negativo nos indica que es imprescindible realizar una caracterización profunda de las obras y que, una vez caracterizada la pieza, es imprescindible encontrar experimentalmente los parámetros adecuados para cada caso en concreto.

3.5- Otros materiales

Hemos visto que el empleo de láseres resulta de gran utilidad en la limpieza de obras de piedra y metal, y que también puede ser empleado en la limpieza de pinturas. En esta sección queremos comentar, de forma más resumida, la utilización de láseres en la limpieza de otros materiales de interés en histórico y artístico.

Una de las manifestaciones artísticas más modernas es la fotografía. A mediados del siglo XIX se desarrolló una técnica denominada daguerrotipos que permitía capturar imágenes mediante un proceso fotoquímico en sales de plata depositadas sobre placas de cobre. Para su revelado se emplean vapores de mercurio, que producen partículas de un amalgama plata-mercurio (que forman una capa de 2 a 5 mm), y posteriormente se fijan con trisulfuro de sodio y una solución caliente de cloruro de oro. En muchas ocasiones, se pintan las superficies de los mismos con distintos pigmentos para hacer más realistas las imágenes. Debido a su composición, la exposición de los daguerrotipos al azufre atmosférico y el polvo,

produce la aparición de una capa oscura sobre éstos.

La limpieza de daguerrotipos por medios mecánicos o químicos no es en general sencilla, por lo que se han desarrollado técnicas de limpieza láser [15]. Para ello, se han empleado láseres pulsados trabajando a distintas longitudes de onda. En particular, se ha visto que el empleo de láseres verdes produce muy buenos resultados, eliminando las capas superficiales de contaminantes sin alterar la superficie del daguerrotipo ni modificar sus colores, dado que los láseres eliminan capas de muy bajo espesor en cada pulso. En las fotografías mostradas en la figura 12 se observa el estado de uno de estos daguerrotipos, antes y después de iniciar el proceso de limpieza. Como se puede observar, el proceso de limpieza permite recuperar la imagen grabada sin alterarla.

Los láseres han sido también empleados en la limpieza de documentos (hechos sobre papel, papiros, etc), si bien esta aplicación se encuentra todavía en fase de estudio. Se ha demostrado que es posible limpiar la superficie del papel sin alterarlo cuando se emplea un láser de Nd:YAG pulsado utilizando tanto su radiación fundamental (1064 nm), como su segundo armónico (532 nm, verde) [16]. Pese a que el proceso sea básicamente térmico, las regiones en las que se producen los aumentos de temperatura son muy limitadas, evitando así que se produzcan alteraciones en el sustrato. No obstante, esas limpiezas no pueden realizarse en zonas donde se encuentren restos de tinta, dado que el láser eliminaría las mismas.

Finalmente, cabe decir que también se ha estudiado la utilización del láser en la limpieza de textiles, especialmente en aquellos casos en que la pieza presenta, además, decoraciones con hilos metálicos [17]. Aunque estas experiencias se encuentran todavía en su fase inicial de estudio, se han conseguido resultados prometedores en piezas de seda con hilos de plata (la seda es un material muy frágil, por lo que resulta casi imposible su limpieza por medios mecáni-

cos o químicos).

4. El láser como herramienta artística

Hasta el momento hemos visto como los láseres pueden ser empleados en la restauración de obras de arte. En esta sección pretendemos mostrar algunos ejemplos de cómo los láseres pueden ser empleados en la realización de obras de arte, bien como herramienta fundamental para su fabricación o bien como elemento que compone la obra.

En este último sentido, podemos mencionar el empleo de haces láser para la formación de imágenes. Para realizar estas imágenes, un haz láser es proyectado sobre alguna superficie (una pantalla, una pared o incluso una capa de humo o una cortina de agua, como en algunas fuentes cibernéticas) y se mueve a alta velocidad, de forma que la imagen parece continua en el tiempo. Hoy en día, su aplicación se ha extendido a diversos campos, como las obras de teatro, la publicidad o las discotecas.

Uno de los artistas que más ha avanzado en este campo es el japonés Hiro Yamagata. Sus montajes y “esculturas láser” han sido expuestos por todo el mundo, incluida una muestra permanente en el museo Guggenheim de Bilbao. Su más reciente proyecto es la reconstrucción con láser de las gigantes estatuas de Buda, de 1600 años de antigüedad, que los talibanes destruyeron en el valle de Bamillán (Afganistán). Para ello se proyectarán imágenes multicolor de los budas destruidos, mediante un sistema de 14 láseres. Un aspecto interesante de esta monumental obra, que abarcará una longitud de 6.5 km y mostrará hasta 140 imágenes, es que los láseres deberán ser alimentados mediante una planta de energía eólica y fotovoltaica, que se construirá, expresamente para la misma, y servirá además para dotar de energía eléctrica a los habitantes de la zona.

Los láseres han sido también empleados como herramienta en la realización de grabados. Como se comentó en las secciones anteriores, los láseres permiten realizar ablación con una gran precisión, por lo que son de gran utilidad para este tipo de aplicaciones. Además, al poder emplear sistemas automatizados, los diseños pueden ser mucho más complicados. Por otro lado, de esta forma se puede conseguir un aumento de la producción, consiguiendo una popularización del arte.

La capacidad para conseguir ablación depende fuertemente de la fluencia del láser, es decir de la energía de cada pulso y del área de focalización (ver sección I), lo que puede ser empleado para grabar imágenes tridimensionales en cubos de vidrio transparente.

Cuando la fluencia láser es lo suficientemente elevada, se puede producir una elevación de la temperatura local, de tal manera que se produzca una onda de choque (debida a la tendencia del material iluminado a expandirse rápidamente), dando lugar a la formación de una pequeña burbuja. Por tan-



Figura 12. Imágenes correspondientes a la limpieza con láser de un daguerrotipo. En la foto de la izquierda se muestra la pieza antes de la limpieza, y en la foto de la derecha se muestra la misma pieza tras la limpieza (parcial) con láser. Fotos tomadas de [15]

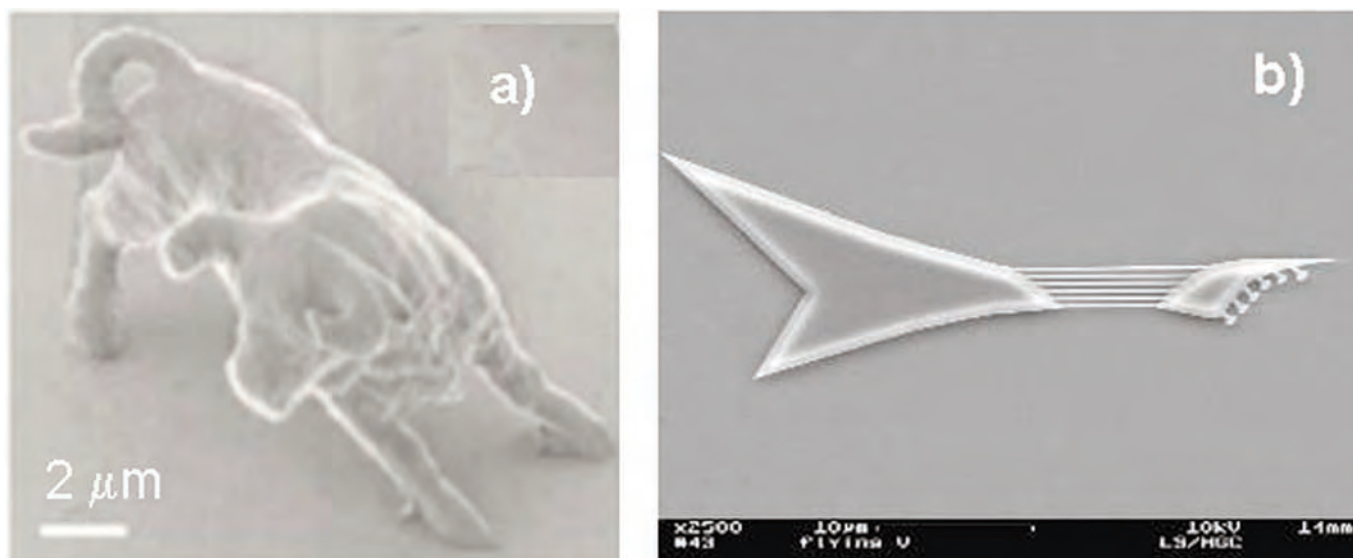


Figura 13. a) Imagen de un toro de resina realizada mediante un láser. Esta figura tiene un tamaño similar a un glóbulo rojo [18]. b) Imagen de una “nano-guitarra” realizada mediante técnicas de fotolitografía electrónica. Las dimensiones de esta guitarra son similares a las del toro mostrado en la imagen (a). Mediante el empleo de un haz láser es posible pulsar las cuerdas de la guitarra para obtener sonido.

to, es posible producir estas burbujas a distintas profundidades dentro del cubo, simplemente modificando el punto en el que se enfoca el láser. Empleando láseres verdes (pulsados), que son muy débilmente absorbidos por el vidrio, se asegura que únicamente en la zona de mayor focalización del láser se pueda producir la formación de la burbuja. Así pues, empleando un sistema de desplazamiento controlado en dos dimensiones y un sistema que permita variar la distancia de focalización (un movimiento de la lente en dirección perpendicular a la superficie del vidrio), se pueden grabar sencillamente formas tridimensionales en estos cubos.

El gran control alcanzado sobre las propiedades de los láseres ha permitido realizar la que, hasta la fecha, es una de las “esculturas” más pequeñas del mundo. Ésta, mostrada en la Figura 13a, es una imagen de un toro con unas dimensiones de tan sólo $10\ \mu\text{m}$ de largo por $7\ \mu\text{m}$ de altura (un tamaño similar al de un glóbulo rojo, con diámetros aproximados de $7\ \mu\text{m}$) [18]. Para realizar esta escultura se empleó un láser pulsado de Ti:Zafiro pulsado operando en la región del infrarrojo cercano ($780\ \text{nm}$). Para conseguir la resolución empleada en la realización de esta figura se empleó un proceso no lineal (absorción de dos fotones en una resina fotosensible comercial) que permitió superar la resolución espacial impuesta por el límite de difracción correspondiente a la longitud de onda de la radiación empleada. Para más detalles sobre esta técnica puede consultarse la referencia [18].

Resulta también interesante comentar que los láseres pueden emplearse para ejercer pequeñas fuerzas en sistemas de escala micrométrica. Así, por ejemplo, se ha empleado un láser para “tocar” la guitarra más pequeña del mundo, que se muestra en la Figura 13b, y tiene un tamaño de sólo unas po-

cas micras. En este caso, un haz láser se hace incidir sobre una de las “cuerdas”, hechas de Silicio por una técnica litográfica basada en haces de electrones, obligando a la misma a vibrar y produciendo sonido. Este sonido es unas 130.000 veces más agudo que el producido por la cuerda de una guitarra convencional, por lo que, para escucharlo, se precisa un sistema electrónico que convierta las frecuencias producidas a valores audibles por el ser humano, además de una amplificación suficiente. La utilización de láseres para manipular objetos micro-métricos está hoy ampliamente extendida en los laboratorios de investigación.

Los láseres son también una herramienta fundamental para realizar hologramas, una técnica similar a la fotografía que permite tomar imágenes tridimensionales de objetos.

Para realizar una fotografía se hace incidir sobre un sistema fotosensible (como un carrete fotográfico o un sensor de silicio) la imagen real del objeto formada por un sistema óptico adecuado (el objetivo o conjunto de lentes de la cámara). De esta forma, se tiene un registro de la intensidad luminosa reflejada en el objeto que produce una imagen bidimensional.

En cambio, para generar un holograma se realiza un registro del patrón de interferencia de dos haces luminosos, uno proveniente de una fuente láser y otro de la reflexión de este haz en la superficie del objeto del que se quiere tomar la imagen, empleando un montaje como el mostrado en la figura 14A. En este patrón de interferencia se registra por lo tanto, no sólo la intensidad de la radiación reflejada en el objeto, sino también la diferencia de fase entre ésta radiación y la del haz directo. Es esta diferencia de fase quien proporciona información de la distancia entre el objeto y la placa fotográfi-

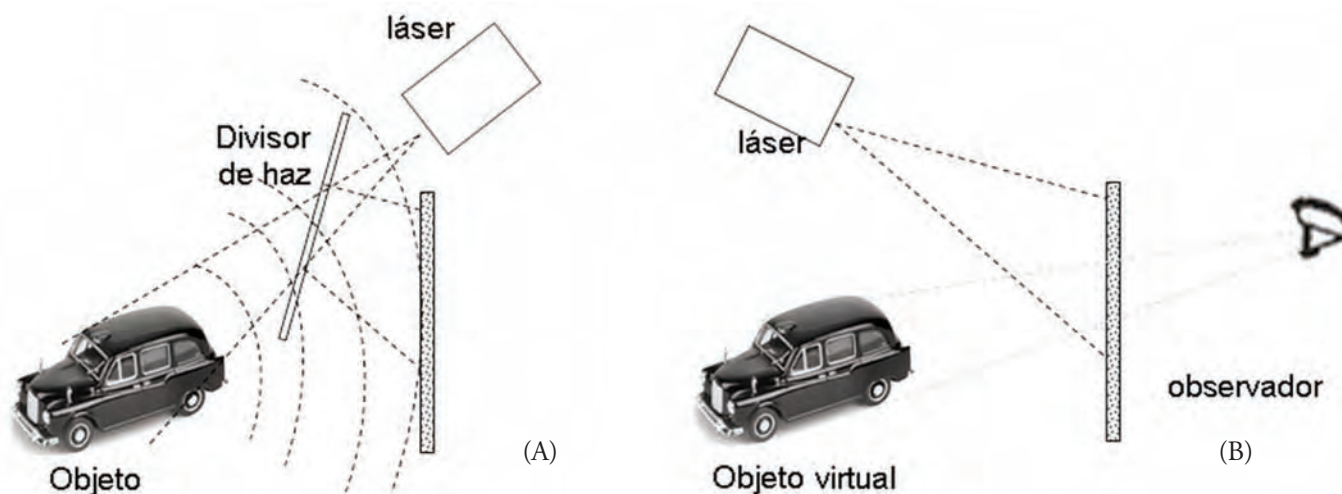


Figura 14. Esquemas de los procesos de grabación (A) y observación (B) de un holograma tipo Fresnel.

ca en la que se graba el holograma. El empleo de un haz láser es fundamental en esta aplicación; en particular aprovechamos la coherencia de ésta fuente de luz (ver sección I), que indica que todos los fotones del haz láser se encuentran en fase.

Como hemos dicho, en la placa fotográfica se registra un patrón de interferencia, de modo que no es posible observar directamente la imagen del objeto, como ocurre con una fotografía. Para poder observar un holograma es imprescindible iluminar el mismo con un haz luminoso con características análogas al haz de referencia, que al incidir sobre el patrón grabado en la placa fotográfica se difracta y produce una imagen tridimensional del objeto (como se ilustra en la figura 14B). La observación de esta imagen tridimensional se debe a que se han conservado tanto la información de la intensidad como la de la fase. Las imágenes obtenidas de esta forma permiten observar el objeto original en tres dimensiones con gran realismo, permitiendo incluso variar el ángulo de observación del mismo (dentro de un cierto rango).

No todos los hologramas requieren el empleo de un láser para su observación. En realidad, el esquema mostrado en la figura 14 se refiere a un tipo particular de holograma, el denominado holograma de Fresnel, que es el más sencillo y el que produce imágenes de mayor calidad. Un tipo de hologramas que pueden ser observados sin necesidad de un láser es el denominado holograma de reflexión. En este caso, el objeto y el láser se encuentran en lados opuestos de la placa fotográfica, de forma que en la placa se registra la interferencia del haz incidente, que atraviesa la placa para incidir sobre el objeto, y la luz reflejada en el objeto. Estos hologramas son muy difíciles de obtener, ya que son muy sensibles a las vibraciones mecánicas, pero pueden ser observados con cualquier tipo de iluminación.

No es posible mostrar ejemplos de hologramas en este libro. Sin embargo, vale la pena mencionar que en la actuali-

dad existen artistas que realizan hologramas, y se organizan de forma habitual exposiciones, siendo ésta una de las aplicaciones más populares de los hologramas.

Uno de los hologramas más conocidos es “Hand in jewels”, producido en 1972 por Robert Schinella. Este holograma representa una mano femenina sujetando un collar de perlas, y fue exhibido en el escaparate de la joyería Cartier en la quinta avenida de Nueva York. La mano parecía salir del escaparate y estar en medio de la calle. El efecto sobre los viandantes fue tal, que una anciana intentó golpear con su bastón la mano, lo que no pudo hacer ya que no existe tal mano, y la placa fotográfica en la que se ha grabado el holograma no está en el lugar en el que se “ve” la mano. Hoy en día, los hologramas se han popularizado y es fácil encontrar hologramas sencillos en multitud de aplicaciones, especialmente como elementos de seguridad en billetes, tarjetas de crédito, etc.

Las aplicaciones de los hologramas van mucho más allá de las exhibiciones artísticas y los elementos de seguridad. Hoy en día sus aplicaciones científicas son muy variadas, y se ha propuesto a la holografía como uno de los métodos de grabación de información de mayor capacidad. Una aplicación, a medio camino entre la exhibición artística y la utilización científica, es la imagen obtenida por el doctor Jumpei Tsujiuchi. Se trata de una serie de imágenes de rayos X del cráneo de una persona. Estas imágenes se unificaron en un único holograma cilíndrico, de forma que se obtiene una imagen tridimensional del interior del cráneo de una persona que cubre 360 grados.

5. Conclusiones

Hemos visto que los láseres se han convertido en los últimos años una herramienta fundamental en la restauración de obras de arte, constituyendo hoy en día un activo campo de

investigación común para científicos y restauradores, que bianualmente, desde 1995, se reúnen en los congresos internacionales especializados denominados LACONA. El desarrollo de nuevos láseres y los estudios realizados sobre distintos materiales, han ampliado las aplicaciones del láser en la restauración de obras de arte, siendo hoy en día una de las he-

rramientas más potentes a disposición de los restauradores. Hemos de reconocer, sin embargo, que queda aún mucho trabajo por realizar.

Por otra parte, el desarrollo de los láseres también ha dado lugar al desarrollo de nuevas expresiones artísticas, como por ejemplo los hologramas, que con el paso del tiempo se van

Bibliografía

- [1] T. H. Maiman, *Nature*, 187, 493 (1960).
- [2] J.F. Asmus, C.G. Mmruphy, W.H. Munk, "Studies on the interaction of laser radiation with art artefacts", *Proceedings of the Spie* 41 (1973) 19-27
- [3] A. Fotakis, D. Anglos, C. Blas, S. Geourgiu, N.A. Vainos, I. Zerguioti, V. Zafiropoulos, "Laser Technology in art conservation", *OSA TOPS on lasers and Optics for Manufacturing* 9 (1997) 99-104
- [4] A.R. Striganov, N.S. Sventitskii, "Tables of Spectral Lines of Neutral and Ionized atoms", *Plenum Press*, New York, 1968 ;y
<http://physics.nist.gov/PhysRefData/Handbook/Tables>
- [5] M. Castillejo, M. Martín, D. Silva, T. Stratoudaki, D. Anglos, L. Burgio, R. J.H. Clark, "Laser induced breakdown and Raman microscopy for analysis of pigments in polychromes", *Journal of Cultural Heritage* vol. 1 (2000) S297-S302.
- [6] P.Callini, E. Esposito, B. Marchetti, N. Paone, E.P. Tomasini, "New applications of Scanning Laser Doppler Vibrometry (SLDV) to non-destructive diagnosis of artworks: mosaics, ceramics, inlaid wood and easel painting", *Journal of Cultural Heritage* vol. 4 (2003) 321s-329s
- [7] <http://graphics.stanford.edu/projects/mich/>
- [8] R.M. Esbert, C.M. Grossi, A. Rojo, F.J. Alonso, M. Montoto, J. Ordaz, M.C. Pérez de Andrés, C. Escudero, M. Barrera, E. Sebastián, C. Rodríguez-Navarro, K. Elert, "Application limits of Q-switched Nd:YAG laser irradiation for stone cleaning based on colour measurements" *Journal of Cultural Heritage* vol. 4 (2003) 50s-55s
- [9] G. Marcáis, P. Pouli, V. Zafiropulos, P. Maravelaki-Kalaitzaki, "Comparative study on the application of the 1st and 3rd harmonic of a Q-Switched Nd:YAG laser system to clean black encrustation on marble" *Journal of Cultural Heritage* vol 4 (2003) 83s-91s
- [10] C. Innocenti, G. Pieri, M. Yanagishita, R. Pini, S. Siano, A. Zanini, "Application of laser welding to the restoration of the ostensory of the martyr St. Ignatius from Palermo", *Journal of Cultural Heritage* vol. 4 (2003) 362s-366s.
- [11] M. Castillejo, M. Martín, M. Oujja, E. Rebollar, C. Domingo, J.V. García-Ramos, S. Sánchez-Cortés, "Effect of wavelength on the laser cleaning of polychromes on wood" *Journal of Cultural Heritage*, vol. 4 (2003) 243-249
- [12] R. Teule, H. Scholten, O. F. van der Brink, R.M.A. Heeren, V. Zafiropulos, R. Hesterman, M. Castillejo, M. Martín, U. Ullenius, I. Larsson, F. Guerra-Librero, A. Silva, H. Gouveia, M.-B. Albuquerque, "Controlled UV laser cleaning of painted artworks: a systematic study on egg tempera paint samples" *Journal of Cultural Heritage* vol 4 (2003) 209s-215s.
- [13] H. Römich, K. Dickmann, P. Mottner, J. Hildenhagen, E. Müller, "Laser cleaning of stained glass windows – Final results of a research project" *Journal of Cultural Heritage* vol. 4 (2003) 112s-117s
- [14] P. Bracco, G. Lanterna, M. matteini, K. Nakahara, O. Sartiani, A. de Cruz, M.L. Wolbarsht, E. Adamkiewicz, M.P. Colombini, "Er:YAG laser: an innovative tool for controlled cleaning of old paintings: testing and evaluation" *Journal of Cultural Heritage* vol. 4 (2003) 202s-208s.
- [15] V.V. Golovlev, M.J. Gresalfi, J.C. Miller, D. Anglos, K. Melesanaki, V. Zafiropulos, G. Romer, P. Meissner, "Laser characterization and cleaning of 19th century daguerrotypes" I y II, *Journal of Cultural Heritage*, vol. 1 (2000) S139-S144 y vol. 4 (2003) 134s-139s
- [16] C. Pérez, M. Barrera, L. Díez, "Positive findings for laser use in cleaning cellulosic supports" *Journal of Cultural Heritage* vol. 4 (2003) 194s-200s
- [17] C. Degriy, E. Tanguy, R. Le Gall, V. Zafiropulos, G. Marcáis, "Laser cleaning of tarnished silver and copper threads in museum textiles", *Journal of Cultural Heritage*; vol. 4 (2003) 152s-156s.

3.4. Espectroscopía Raman

Fernando Agulló-Rueda
Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, CSIC

La espectroscopía Raman es una técnica de caracterización óptica basada en el efecto Raman, que es un cambio de frecuencia de la luz cuando ésta se esparce al propagarse por un medio material. En los últimos años se ha extendido su uso para la identificación de pigmentos y otros materiales en objetos de arte o de interés histórico.

1. Introducción

A lo largo de este libro se describen diversas técnicas de caracterización de obras de arte. Algunas de ellas están basadas en la interacción de la radiación electromagnética con los materiales que componen la obra. En particular, en los capítulos anteriores se han descrito métodos basados en la interacción de la luz como la microscopía óptica, los estudios basados en láseres, etc. En este capítulo vamos a tratar la espectroscopía Raman, que es un método de análisis que consiste en iluminar la muestra con luz de una única longitud de onda (o color) y estudiar las longitudes de onda nuevas que aparecen en el espectro de la luz esparcida. Este método se está popularizando para el análisis de cerámicas, gemas, pigmentos, productos de corrosión, etc. en objetos de arte. Las principales razones de este desarrollo son los avances técnicos ocurridos en los últimos años en el campo de los láseres, filtros ópticos y detectores de luz como los CCD. Describiremos brevemente los fundamentos físicos, las técnicas experimentales, los factores que influyen en un espectro y la aplicación al estudio de objetos de arte.

2. El efecto Raman

Todos los materiales están formados a nivel microscópico por partículas cargadas eléctricamente y, por tanto, son sensibles en cierta medida a la radiación electromagnética o luz. Las técnicas de espectroscopía óptica estudian la estructura de la materia mediante la interacción de ésta con la luz. Cuando un haz de luz monocromático (es decir, de una sola frecuencia o longitud de onda) de frecuencia ν_i incide sobre una muestra (ver Fig. 1), parte de la luz es transmitida, reflejada o absorbida. La luz sólo puede ser absorbida por una sustancia cuando su frecuencia se corresponde con alguna frecuencia de vibración o excitación interna del material. Así cada

material absorbe luz de unas frecuencias características que dependen de su estructura interna y que sirven para identificarlo y estudiarlo. Las bandas de absorción debidas a las vibraciones moleculares y cristalinas aparecen en el infrarrojo y las debidas a las excitaciones de los electrones aparecen en el visible y en el ultravioleta. Cada rango de luz requiere unas técnicas determinadas y da lugar a una *espectroscopía de absorción* diferente.

Aunque la mayoría de las espectroscopías ópticas se basan en la absorción de la luz de frecuencias resonantes con excitaciones del material, la espectroscopía Raman sin embargo se basa en el esparcimiento inelástico de la luz o efecto Raman. Parte de la luz incidente es esparcida en todas direcciones (ver Fig. 1). La mayor parte es esparcida con la misma frecuencia que la luz incidente (esparcimiento elástico o Rayleigh), pero una porción extremadamente pequeña es esparcida a frecuencias distintas (ver Fig. 1). Este cambio de frecuencia de la luz esparcida se denomina *efecto Raman* (llamado así en honor a su descubridor, el físico hindú C. V. Raman) y se debe a que algunos fotones de la luz incidente interaccionan con el material, creando o destruyendo vibraciones moleculares (Fig.2).

En el efecto Raman Stokes el fotón pierde la energía necesaria en crear la vibración molecular y su frecuencia queda reducida, por conservación de la energía, a $\nu_s = \nu_i - \nu_n$, donde ν_n es la frecuencia de la vibración. Tras el intercambio energético con el fotón (instante 2) la molécula pasa entonces de un estado de reposo (instante 1) a un estado de vibración

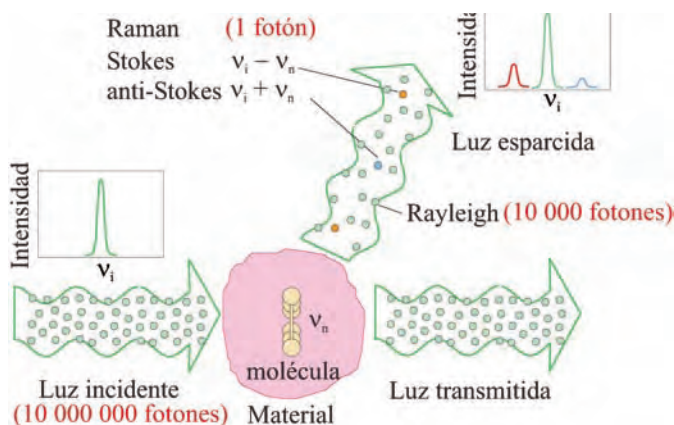


Figura 1: Esparcimiento producido en un haz de luz monocromático por un material formado por moléculas con una frecuencia de vibración interna ν_n . Se muestran también el espectro de la luz incidente y el espectro Raman resultante.

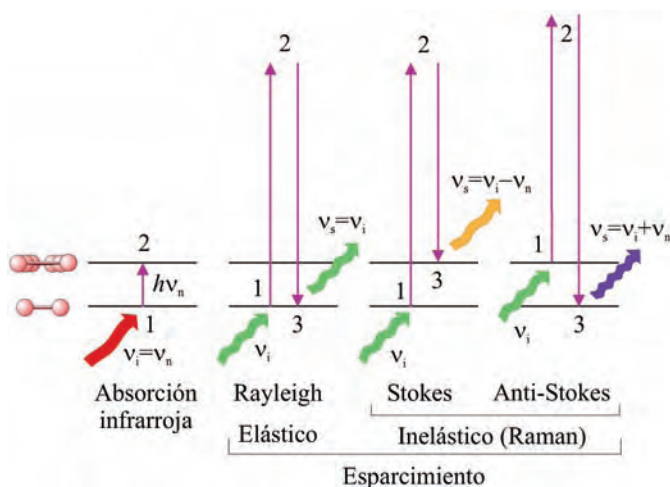


Figura 2: Interpretación cuántica de los distintos mecanismos de interacción de la luz con las vibraciones de una molécula en un esquema de niveles de energía. Los dos primeros niveles corresponden, en orden ascendente, a la molécula en reposo y vibrando.

con frecuencia ν_n (instante 3). En el efecto Raman antiStokes la molécula está ya vibrando en el instante 1 (debido, por ejemplo, a las vibraciones térmicas que existen en todo material a temperaturas por encima del cero absoluto). Entonces el fotón incidente puede ganar la energía de la vibración y su frecuencia aumenta hasta $\nu_i + \nu_n$. Después de ceder su energía vibratoria en el instante 2 la molécula queda en reposo (instante 3).

3. Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman, por tanto, no se basa en la absorción de la luz, sino en los cambios de frecuencia de la luz que ocurren al interaccionar ésta con las vibraciones moleculares. Estos cambios dependen sólo de la moléculas en cuestión y son independientes de la longitud de onda de la luz incidente. A diferencia de las espectroscopías de absorción, puede realizarse en el rango más conveniente del espectro electromagnético, que habitualmente es el visible. Los cambios de frecuencia de la luz esparcida son iguales a las frecuencias de vibración moleculares.

Desafortunadamente el efecto Raman es muy ineficiente y la mayor parte de los fotones son esparcidos por medio de un efecto Rayleigh. En este caso la molécula no intercambia ninguna energía con el fotón, de modo que después de ser esparcido éste conserva su frecuencia inicial y la molécula se mantiene en reposo (ejemplo de la Figura 2) o en vibración, dependiendo de su estado inicial. Para fijar ideas tengamos en cuenta que, en un caso típico, de cada diez millones de fotones que llegan a la muestra, diez mil fotones son esparcidos sin cambio de frecuencia (fotones

Rayleigh) y sólo uno (!!) sufre un cambio de frecuencia Raman. Estos números deberían dejar clara la dificultad intrínseca de un experimento Raman: hay que detectar éste fotón sin ser deslumbrado por los diez mil restantes. En el apartado de técnicas veremos qué métodos se emplean para conseguirlo.

Hablando en términos de frecuencia, el espectro de la luz esparcida tiene un pico central muy fuerte en ν_i (pico Rayleigh), que se asemeja mucho al espectro de la luz incidente, pero además tiene varios picos Raman mucho más débiles y que no estaban en el espectro de la luz incidente. Hay tantos picos como vibraciones activas en Raman tenga el material, tanto a frecuencias por debajo (lado Stokes) como por encima (lado antiStokes) de ν_i según se haya creado o aniquilado una vibración, respectivamente. Para que ocurra esto último es necesario que la molécula esté ya vibrando, es decir, que esté a una temperatura finita. Salvo que se quiera medir la temperatura, la información obtenida en ambos lados del espectro es la misma y en los experimentos se suele medir sólo el lado Stokes, que es más intenso.

4. Desplazamiento Raman

El desplazamiento Raman se mide normalmente como número de ondas por centímetro o cm^{-1} y se define como $\Delta \nu = \nu_i - \nu_s$ (nótese que $\nu = 1/\lambda$, donde λ es la longitud de onda de la luz). Los desplazamientos típicos están entre 0 y 4000 cm^{-1} . El desplazamiento es característico del material ya que coincide con las frecuencias de vibración del mismo, y no depende de la frecuencia de la luz incidente. Por tanto el espectro Raman de una sustancia es similar en cualquier zona del espectro electromagnético. Normalmente se trabaja en la zona del visible, pero también se utilizan las zonas infrarroja y visible del espectro electromagnético. Las frecuencias de vibración dependen de las masas de los átomos que vibran y de las constantes de fuerza de los enlaces entre ellos. Cuanto más ligeros son los átomos o más fuertes sean los enlaces, más alta será la frecuencia de vibración. Así un átomo ligero como el hidrógeno con un enlace fuerte como el enlace covalente dará lugar a las vibraciones más altas, cercanas a los 4000 cm^{-1} .

Es importante resaltar que el espectro Raman está determinado no sólo por los átomos constituyentes del material, sino también por los enlaces entre los átomos y su disposición. Por tanto el espectro proporciona información sobre los elementos químicos (composición química) y la estructura química y cristalográfica. Así, materiales con la misma composición pero distinta estructura tienen espectros Raman muy distintos. Un ejemplo se representa en la Fig.3 donde se comparan los espectros de tres materiales distintos pero formados por el mismo elemento químico, el carbono.

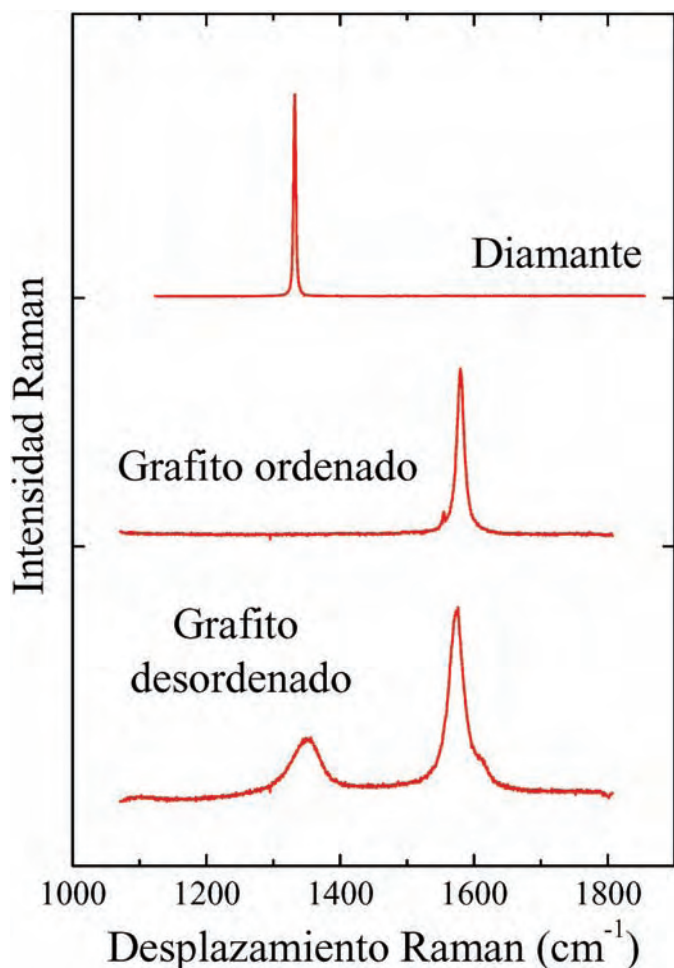


Figura 3: Espectros Raman de tres formas distintas del carbono.

En los gases, en los líquidos y en los sólidos cristalinos el espectro Raman presenta picos discretos. El número de picos está relacionado con el número de átomos en una molécula (o celda primitiva del cristal) y su simetría. Cuanto más átomos haya o menor sea la simetría mayor será el número de picos. En los cristales perfectos, aunque hay muchos átomos, sólo se ven los fonones del centro de la zona de Brillouin, de modo que los espectros Raman presentan picos estrechos y resueltos. En los materiales amorfos se ven todos los fonones y los espectros presentan bandas anchas y poco resueltas que reproducen la densidad de estados vibracionales.

5. Intensidad Raman

La intensidad de las bandas Raman depende del material y de la longitud de onda del láser, entre otros factores. Con respecto al material, la intensidad de un pico Raman depende de cómo varía la polarizabilidad al vibrar los átomos de los enlaces. En general la intensidad aumenta con el carácter covalente de los enlaces. Además, la intensidad varía con la fre-

cuencia de la luz incidente. En el efecto Raman espontáneo la intensidad es proporcional a ν_i^4 . Ésta dependencia es una propiedad general de los fenómenos de esparramiento de la luz. De hecho, en el esparramiento Rayleigh es responsable del color azul del cielo y del color rojo de los amaneceres y atardeceres, debido a que la luz azul se esparce más que la roja al atravesar la atmósfera y se pierde cuando los rayos de sol inciden de forma rasante porque tienen que atravesar más distancia a través del aire. Aparte de esta dependencia típica de los fenómenos de esparramiento, cuando ν_i se aproxima a una transición electrónica del material, la intensidad Raman puede crecer varios órdenes de magnitud (*efecto Raman resonante*).

Además la intensidad Raman depende de la absorción del material. Cuanto menor sea la profundidad de penetración de la luz en el material (profundidad a la que la intensidad de la luz incidente se reduce casi a la tercera parte de la intensidad en la superficie) menor será la cantidad de material iluminado y menor será la cantidad de luz Raman que produce y sale del material. En la Tabla 8.I se recoge la profundidad de penetración de algunas sustancias, que se reducen desde centenares de centímetros en materiales transparentes hasta centenares de nanómetros en materiales semiconductores o apenas unas pocas decenas de nanómetros para materiales metálicos.

Material	λ (nm)	δ
Agua	589,3	32 cm
Vidrio flint	589,3	29 cm
GaAs	500,0	593 nm
Silicio	500,0	540 nm
Grafito	589,3	60 nm
Oro	589,3	15 nm

Tabla I: Profundidad de penetración (δ) de luz visible de la longitud de onda indicada en algunos materiales.

6. Comparación con la espectroscopía infrarroja

Aunque la instrumentación puede ser muy diferente, la espectroscopía infrarroja también es una espectroscopía vibracional. En este caso se mide la absorción de la luz incidente en función de su frecuencia. Cuando los fotones incidentes tienen la misma frecuencia que una de las vibraciones moleculares son absorbidos y su energía se gasta en excitar una vibración (Fig. 2). Como las frecuencias vibracionales tienen valores por debajo de los 4000 cm^{-1} el rango de frecuencias necesario para ver vibraciones moleculares por absorción es el infrarrojo. En espectroscopía Raman, sin embargo, si la luz incidente está en el visible (con una frecuencia de 19430 cm^{-1}

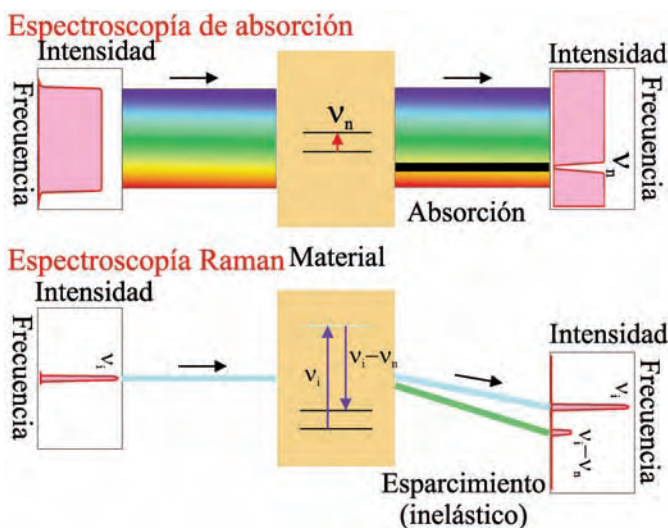


Figura 4: Esquema de las diferencias entre las espectroscopías Raman y de absorción infrarroja.

para un láser de argón, por poner un ejemplo), después de un desplazamiento Stokes de 4000 cm^{-1} la luz Raman resultante está todavía en el visible.

Aparte de estas diferencias, la información obtenida por ambas espectroscopías es muchas veces complementaria, pues las reglas de selección, que determinan qué excitaciones son visibles en un espectro, son distintas y no todas las vibraciones se pueden medir sólo en Raman o sólo en infrarrojo. De hecho, para moléculas o cristales con centro de simetría de inversión los modos de vibración que son activos en infrarrojo no son activos Raman y viceversa. Algunas ventajas de la espectroscopía Raman son su mayor resolución espacial (cerca al micrómetro) y que los espectros Raman del agua y del vidrio son débiles. Esto permite medir en medios acuosos o biológicos y a través de recipientes o ventanas de vidrio y de fibras ópticas.

7. Instrumentación

En cualquier experimento Raman se utiliza una fuente de luz monocromática que ilumina la muestra, un espectrómetro para analizar la luz esparcida, un detector de luz y la electrónica de control y análisis (Fig. 5).

7.1 Fuente de luz

La fuente de luz debe ser monocromática, porque si no cada frecuencia de la luz incidente daría su propio espectro, e intensa, para que el número de fotones Raman sea apreciable. Además es conveniente que esté polarizada para obtener información sobre la simetría de las vibraciones. Todas estas condiciones convierten al láser en la fuente ideal y, de hecho,

el uso del láser revolucionó la espectroscopía Raman en los años sesenta. Tradicionalmente se han usado los láseres de gas, como los de helio-neón, que da una línea en el rojo, y los de argón y de kriptón, y de argón-kriptón, que pueden dar varios vatios de potencia en ciertas frecuencias discretas del espectro visible (ver Tabla 8.II). La frecuencia de la luz incidente se suele escoger dentro de la ventana de transparencia del material, evitando bandas de emisión de fluorescencia, buscando la zona de máxima sensibilidad del detector y teniendo en cuenta la dependencia de la eficiencia Raman con la frecuencia (factor ν_i^4).

Láser	Longitud de onda (nm)
Ar ⁺	488.0
	514.5
Kr ⁺	413.1
	530.9
	647.1
HeNe	632.8
HeCd	325.0
	441.6
N ₂	337.1
Excímero (XeCl)	308.0
Nd:YAG	1064.0

Tabla II: Longitud de onda de emisión de algunos láseres.

Casi todos los láseres emiten también algo de luz a frecuencias no deseadas, como es el caso de las llamadas líneas de plasma en los láseres de gas. Estas líneas son útiles a veces para calibrar el espectro pero muchas otras molestan. Por ello, la luz del láser se suele limpiar de las frecuencias espúreas mediante filtros interferenciales o pequeños monocromadores de prisma. Una vez preparada de esta forma, la luz del láser, que forma un rayo muy fino, se dirige con espejos hacia la muestra y se enfoca sobre ésta por medio de una lente. Si la mues-

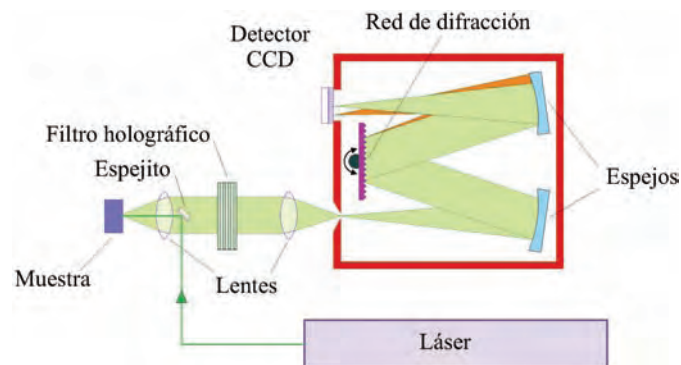


Figura 5: Espectrómetro Raman simple con filtro holográfico y una sola red de difracción.

tra es transparente el haz enfocado atraviesa la muestra y se observa la luz esparcida a 90° , donde el esparcimiento Rayleigh es menor. Si la muestra es opaca se analiza la luz esparcida hacia atrás.

7.2 Espectrómetro

La luz esparcida por la zona iluminada de la muestra se enfoca con una lente de colección sobre la rendija de entrada del espectrómetro, que es donde se analiza la luz y se obtiene el espectro Raman. Los espectrómetros Raman separan la luz esparcida según su frecuencia por medio de redes de difracción, que son espejos con un rayado periódico de unas mil rayas por milímetro. La luz de distintas longitudes de onda es difractada a distintos ángulos. Detectando la luz difractada a distintos ángulos o girando las redes se accede a cada una de las longitudes de onda del espectro Raman de la luz esparcida. La resolución espectral de un espectrómetro viene dado por el número de redes, el número de rayas en las redes, la distancia focal y la apertura de las rendijas.

Los espectrómetros más sencillos tienen una sola red de difracción y usan un filtro holográfico tipo muesca (“notch”) a la entrada, que elimina la luz esparcida elásticamente y permite ver bandas Raman por encima de los 50 cm^{-1} . Los sistemas más sofisticados utilizan dos o tres redes de difracción sin filtro holográfico y permiten trabajar con cualquier frecuencia incidente y ver bandas Raman a sólo unos cuantos cm^{-1} de la línea Rayleigh.

7.3 Detector

La luz Raman separada espacialmente en frecuencias por las redes de difracción se transforma en señales eléctricas en detectores muy sensibles, normalmente enfriados para reducir el ruido. Los detectores más usados son los CCD (de *Charged Coupled Device* en inglés). En estos detectores multicanal todo el espectro se detecta simultáneamente. Cada frecuencia, separada espacialmente por las redes de difracción, va a parar a un elemento o pixel distinto. Los CCD rectangulares permiten medir más de un espectro a la vez, correspondientes a varios puntos de la muestra o incluso de muestras diferentes en sistemas con fibra óptica.

8. Técnicas especiales

8.1 Espectroscopía Raman resonante

En espectroscopía Raman resonante se escoge un láser cuya frecuencia de emisión coincide con una transición electrónica del material estudiado. Debido al efecto Raman resonante la intensidad del espectro puede aumentar varios órde-

nes de magnitud con respecto al caso no resonante. De este modo aumenta mucho la sensibilidad de la técnica al material elegido.

Para estudiar el efecto Raman resonante se utilizan láseres cuya longitud de onda se puede sintonizar de forma continua en el rango de interés. Los más extendidos son los láseres de colorante bombeados con un láser de gas. Debido a que su manejo está lleno de problemas están siendo sustituidos en algunos rangos por láseres sintonizables de estado sólido, que reemplazan el colorante por un cristal. Tal es el caso del láser de zafiro dopado con titanio en el rango del rojo y el infrarrojo cercano.

8.2 Espectroscopía Raman de transformada Fourier

Una técnica muy empleada en materiales fluorescentes es la espectroscopía Raman por transformada Fourier (FT-Raman). Al emplear un láser infrarrojo la luz incidente no se absorbe en los materiales orgánicos y la fluorescencia no se excita. Así es posible ver un espectro Raman que de otra forma quedaría escondido por la luminiscencia. Para la descomposición en frecuencias y la detección de la luz dispersada se emplean los mismos métodos interferométricos e incluso los mismos equipos que para el caso de la espectroscopía de absorción infrarroja por transformada Fourier. La desventaja es que las señales obtenidas son muy bajas debidas al factor ν^4 en la eficiencia Raman y la resolución espacial es menor que en el visible.

8.3 SERS

En moléculas adsorbidas en sustratos metálicos con rugosidades de unas decenas de nanómetros se produce un aumento dramático de la señal Raman (*surface enhanced Raman spectroscopy* o SERS), de hasta ocho órdenes de magnitud. Ésto permite incluso el estudio de monocapas o moléculas individuales. La causa principal del efecto es un aumento del campo electromagnético debido a la interacción de la luz incidente con el sustrato metálico. Depende del metal (mayor para metales nobles), de la longitud de onda y de la escala de rugosidad. Otra causa adicional, aunque menos importante, es la formación de complejos de transferencia de carga entre las moléculas y los electrones libres del sustrato. Ésta depende fuertemente de las moléculas adsorbidas.

8.4 Espectroscopía Raman por fibra óptica

Una ventaja de la espectroscopía Raman es que tanto la luz del láser como la luz esparcida Raman se pueden guiar por fibra óptica, de modo que la muestra puede estar situada a muchos metros de distancia del espectrómetro. La muestra puede estar pues en otra sala o en un ambiente hostil (reactores, cámaras de reacción, tuberías y conductos, etc.).

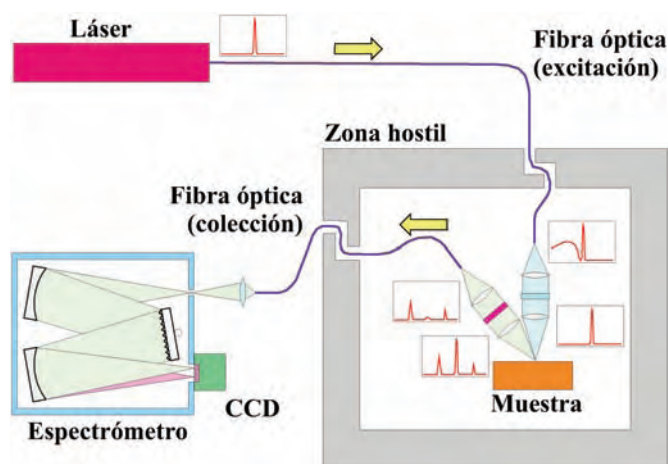


Figura 6: Esquema de un equipo de espectroscopia Raman con guiado del láser de excitación y de la luz esparcida por medio de fibras ópticas. La cabeza de muestreo es la única parte que tiene que estar cerca de la muestra en un entorno que puede ser hostil. La variación de los espectros se muestra también de forma esquemática a lo largo de las distintas etapas.

En la Fig.6 se presenta un esquema de la configuración típica de un sistema Raman por fibra óptica. En primer lugar el haz del láser se transmite por medio de una fibra a la zona de la muestra. Esta fibra puede tener muchos metros de longitud porque se absorbe muy poca intensidad de luz. Sin embargo parte de la poca luz que se pierde produce un fondo ancho de fluorescencia y de Raman de segundo orden debido al vidrio de la fibra que puede enmascarar la señal Raman de la muestra. Por ello para fibras largas es necesario filtrar la luz que sale de la fibra para eliminar ese fondo y dejar sólo la línea del láser. La luz se enfoca en un punto de la muestra mediante una lente o un objetivo de microscopio. La luz esparcida por la muestra se colecta por medio de una lente o un objetivo de microscopio y se introduce en otra fibra óptica que lleva la luz hasta el espectrómetro. Normalmente se usan las mismas lentes para enfocar el láser y recoger la luz de la muestra. Para evitar que el vidrio de esta fibra óptica genere el fondo de luz del que he hablado antes la luz se introduce en la fibra después de quitar la línea del láser con un filtro holográfico. Es conveniente que toda la óptica necesaria esté montada en una cabeza compacta.

9. Microscopía Raman

En *microscopía Raman* el acoplamiento óptico entre la muestra y el espectrómetro se hace mediante un microscopio óptico convencional (Fig. 7). El haz del láser se enfoca sobre la muestra a través de un objetivo del microscopio. La luz esparcida se colecta con el mismo objetivo del microscopio y se analiza en el espectrómetro. En un microscopio óptico de este tipo la resolución espacial se acerca al mínimo valor impues-

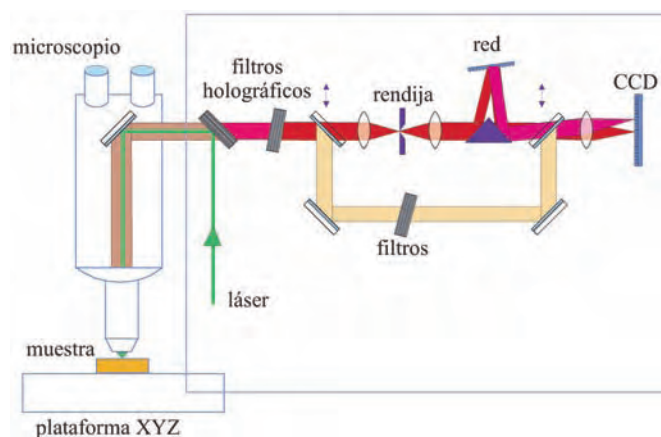


Figura 7: Esquema de un microscopio Raman.

to por la difracción de la luz. Así el diámetro de la zona de la muestra iluminada por el láser puede hacerse del orden de la longitud de onda. En el rango visible del espectro el diámetro puede ser de un micrómetro, con lo que se pueden medir muestras microscópicas, inclusiones en minerales u obtener mapas con la variación de las propiedades en materiales microestructurados.

En un sistema confocal el diseño es tal que un punto de la muestra se proyecta en un único punto del detector. Mediante una apertura se puede recoger sólo la luz esparcida por la parte iluminada de la muestra y se puede medir el espectro Raman de un área de sólo un micrómetro cuadrado de la muestra. En muestras transparentes es posible incluso enfocar a distintas profundidades y estudiar las propiedades del material en función de la profundidad.

Algunos equipos Raman pueden proyectar sobre el detector multicanal la imagen de un área de la muestra filtrada por medio de redes de difracción o de un filtro pasobanda. Si el filtro se centra en el pico Raman de un determinado compuesto se obtiene una imagen de la distribución del compuesto en el área analizada (*imagen Raman*).

10. Aplicaciones en arte e historia

La espectroscopia Raman se está utilizando cada vez más en el estudio de obras de arte para estudiar la composición química de los materiales empleados [1-3]. Desde un punto de vista histórico el análisis de la composición permite seguir la evolución de los materiales utilizados por los artistas a lo largo de la historia, su variación geográfica y las diferencias entre las distintas escuelas y artistas. Este conocimiento permite también fechar una obra artística en base a los materiales utilizados, según la época en que empezaron a ser utilizados. Además permite detectar falsificaciones cuando los materiales empleados son más modernos que la supuesta fecha



Figura 8: Visión esquemática del Mapa de Vinland.

de creación de la obra. Desde el punto de vista de la restauración el análisis químico permite distinguir alteraciones posteriores de la obra, ya sea intencionadamente o por acción de los agentes externos como la contaminación o la corrosión. Para la correcta identificación de los materiales siempre es conveniente disponer de una colección de espectros de pigmentos conocidos como referencia. Hay bases de datos de espectros Raman publicadas en Internet y en la literatura [4].

Las principales ventajas de la espectroscopía Raman son la información que proporciona sobre los enlaces químicos presentes en la muestra (información molecular), frente a otras técnicas que sólo dan información sobre los elementos (información elemental), y la estructura cristalina, la escasa preparación requerida de la muestra, el escaso volumen necesario (unas micras cúbicas), y su carácter no destructivo. Los materiales más apropiados para esta técnica son los orgánicos, los óxidos y otros materiales inorgánicos no metálicos. Por tanto la espectroscopía Raman es muy útil para la caracterización de pigmentos en manuscritos medievales [5][6][7][8][9][10][11], pigmentos en papeles pintados para decoración de paredes [12], pigmentos en pinturas [13][14], vidrios y mosaicos [15], recubrimientos en vasijas de barro [16][17][18], cerámicas [19][20], porcelanas [21][22], joyas [15], corrosión de objetos metálicos [23][24], etc.

Un ejemplo interesante en los últimos años, por sus implicaciones históricas, ha sido el estudio por microscopía Raman de los pigmentos en el Mapa de Vinland (Fig.8).

Este mapa sería una copia hecha en el siglo XV de un original del siglo XIII y recogería los conocimientos geográficos de los exploradores vikingos entre los siglos IX y XII. El punto más interesante es que en el mapa aparecen con gran precisión Groenlandia y una porción de tierra que corresponde a la zona de Canadá junto al Océano Atlántico norte. Esta zona, que sería la que las sagas vikingas denominaban Vinland por la abundancia de viñas, ha dado nombre al mapa. Desde que se hiciera público en los años 50 del siglo pasado, cosido junto a otros documentos de antigüedad probada, ha habido un intenso debate entre los partidarios y detractores de la autenticidad del mapa. Aunque no hay duda de que los vikingos llegaron a Norteamérica, si el mapa fuera auténtico Cristobal Colón podría haberlo visto antes de organizar su viaje a América y conocería la existencia de este continente (la zona de Canadá al menos). Desde un principio hubo algunas sospechas sobre una posible falsificación. Por ejemplo el trazado de algunas regiones, como Groenlandia, es sorprendente por su moderna precisión. Además hay elementos tipográficos que no concuerdan con la época. Los análisis químicos aportaron datos muy importantes para el debate. Los análisis de carbono 14 han demostrado que el pergamino es algunos años anterior a 1492, fecha de la llegada de Colón a América, aunque está recubierto por material datado en el siglo 20, debido quizá a un intento de preservación o al borrado de un manuscrito original para dibujar la falsificación. Esto hizo que la composición de las tintas cobrara un interés especial. Su aspecto es el de tintas basadas en hierro, con el típico reborde amarillo debido a la oxidación del hierro. Sin embargo por microscopía electrónica se detectaron cristales sintéticos de anatasa, que no se introducen en la fabricación de pigmentos hasta cerca de 1920. Finalmente, hace unos años un análisis detallado de la tinta por microscopía Raman [25] ha demostrado que el trazo negro es de tinta china, que contiene carbono y no produce un reborde amarillo por oxidación. Por otra parte el reborde amarillo está formado por anatasa y no por óxido de hierro. Por tanto todo parece indicar que el mapa es una cuidada falsificación realizada en el siglo 20 con tintas modernas sobre un pergamino del siglo XV y que el impostor dibujó un filete amarillo junto al trazo negro para dar un aspecto más realista de antigüedad.

Referencias

- [1] C. Coupry, "Application of Raman Microspectrometry to Arts Objects," *Analisis* 28, 39-46 (2000).
- [2] G. Spoto, A. Torrisi, and A. Contino, "Probing archaeological and artistic solid materials by spatially resolved analytical techniques," *Chem. Soc. Rev.* 29, 429-439 (2000).
- [3] H. G. M. Edwards, "Raman Microscopy In Art and Archaeology: Illumination of Historical Mysteries in Rock Art and Frescoes," *Spectroscopy* 17, 16-39 (2002).
- [4] I. M. Bell, R. J. H. Clark, and P. J. Gibbs, "Raman Spectroscopic Library of Natural and Synthetic Pigments (Pre-1850 AD)," *Spectrochim. Acta A* 53, 2159-2179 (1997).
- [5] R. J. H. Clark, "Raman Microscopy: Application to the Identification of Pigments on Medieval Manuscripts," *Chem. Soc. Rev.* 24, 187-189 (1995).
- [6] P. Vandenabeele, B. Wehling, L. Moens, B. Dekeyzer, B. Cardon, A. V. Bohlen, and R. Klockenkämper, "Pigment Investigation of a Late-Medieval Manuscript with Total Reflection X-Ray Fluorescence and Micro-Raman Spectroscopy," *Analyst* 124, 169-172 (1999).
- [7] H. G. M. Edwards, F. Rull, P. Vandenabeele, E. M. Newton, L. Moens, J. Medina, and C. García, "Mediaeval Pigments in the Monastery of San Baudelio, Spain: A Raman Spectroscopic Analysis," *Appl. Spectrosc.* 55, 71-76 (2001).
- [8] A. Jurado-López, O. Demko, R. J. H. Clark, and D. Jacobs, "Analysis of the Palette of a Precious 16th Century Illuminated Turkish Manuscript by Raman Microscopy," *J. Raman Spectrosc.* 35, 119-124 (2004).
- [9] K. L. Brown and R. J. H. Clark, "The Lindisfarne Gospels and Two Other 8th Century Anglo-Saxon/Insular Manuscripts: Pigment Identification by Raman Microscopy," *J. Raman Spectrosc.* 35, 4-12 (2004).
- [10] K. L. Brown and R. J. H. Clark, "Analysis of key Anglo-Saxon manuscripts (8-11th centuries) in the British Library: pigment identification by Raman microscopy," *J. Raman Spectrosc.* 35, 181-189 (2004).
- [11] K. L. Brown and R. J. H. Clark, "Three English manuscripts post-1066 AD: pigment identification and palette comparisons by Raman microscopy," *J. Raman Spectrosc.* 35, 217-223 (2004).
- [12] K. Castro, M. D. Rodríguez-Laso, L. A. Fernández, and J. M. Madariaga, "Fourier Transform Raman Spectroscopic Study of Pigments Present in Decorative Wallpapers of the Middle Nineteenth Century from the Santa Isabel Factory (Vitoria, Basque Country, Spain)," *J. Raman Spectrosc.* 33, 17-25 (2001).
- [13] S. Bruni, F. Cariati, L. Consolandi, A. Galli, V. Guglielmi, N. Ludwig, and M. Milazzo, "Field and Laboratory Spectroscopic Methods for the Identification of Pigments in a Northern Italian Eleventh Century Fresco Cycle," *Appl. Spectrosc.* 56, 827-833 (2002).
- [14] G. Burrafato, M. Calabrese, A. Cosentino, A. M. Gueli, S. O. Troja, and A. Zuccarello, "ColoRaman project: Raman and fluorescence spectroscopy of oil, tempera and fresco paint pigments," *J. Raman Spectrosc.* 35, 879-886 (2004).
- [15] P. Colomban, G. March, L. Mazerolles, T. Karmous, N. Ayed, A. Ennabli, and H. Slim, "Raman Identification of Materials Used for Jewellery and Mosaics in Ifriqiya," *J. Raman Spectrosc.* 34, 205-213 (2003).
- [16] B. Wopenka, R. Popelka, J. D. Pasteris, and S. Rotroff, "Understanding the Mineralogical Composition of Ancient Greek Pottery Through Raman Microprobe Spectroscopy," *Appl. Spectrosc.* 56, 1320-1328 (2002).
- [17] F. Ospitali, T. Sabetta, F. Tullini, M. C. Nannetti, and G. D. Lonardo, "The role of Raman microspectroscopy in the study of black gloss coatings on Roman pottery," *J. Raman Spectrosc.* (2004).
- [18] K. Sakellariou, C. Miliani, A. Morresi, and M. Ombelli, "Spectroscopic Investigation of Yellow Majolica Glazes," *J. Raman Spectrosc.* 35, 61-67 (2004).
- [19] P. Colomban and C. Truong, "Non-Destructive Raman Study of the Glazing Technique in Lustre Potteries and Faience (9-14th Centuries): Silver Ions, Nanoclusters, Microstructure and Processing," *J. Raman Spectrosc.* 35, 195-207 (2004).
- [20] A. Zoppi, C. Lofrumento, E. M. Castellucci, and M. Grazia, "Micro-Raman Technique for Phase Analysis on Archaeological Ceramics," *Spectroscopy Europe* 14, 16-21 (2002).
- [21] P. Colomban and F. Treppoz, "Identification and Differentiation of Ancient and Modern European Porcelains

by Raman Macro- and Micro-Spectroscopy," J. Raman Spectros. 32, 93-102 (2001).

[22] N. Q. Liem, N. T. Thanh, and P. Colomban, "Reliability of Raman Micro-Spectroscopy in Analysing Ancient Ceramics: The Case of Ancient Vietnamese Porcelain and Celadon Glazes," J. Raman Spectros. 33, 287-294 (2002).

[23] R. L. Frost, W. Martens, J. T. Kloprogge, and P. A. Williams, "Raman Spectroscopy of the Basic Copper Chloride Minerals Atacamite and Paratacamite: Implications for the Study of Copper, Brass and Bronze

Objects of Archaeological Significance," J. Raman Spectrosc. 33, 801-806 (2002).

[24] W. Martens, R. L. Frost, J. T. Kloprogge, and P. A. Williams, "Raman Spectroscopic Study of the Basic Copper Sulphates - Implications for Copper Corrosion and Bronze Disease," J. Raman Spectrosc. 34, 145-151 (2003).

[25] K. L. Brown and R. J. H. Clark, "Analysis of Pigmentary Materials on the Vinland Map and Tartar Relation by Raman Microprobe Spectroscopy," Anal. Chem. 74, 3658-3661 (2002).

3.5. Espectroscopía de Resonancia Paramagnética Electrónica

Carlos Sieiro

Departamento de Química Física Aplicada. Universidad Autónoma de Madrid

125

Resumen

En este Capítulo se analiza de manera somera la Espectroscopía de Resonancia Paramagnética Electrónica y sus principales aplicaciones en Arte y Arqueometría. A diferencia de las espectroscopías denominadas "Ópticas", [Electrónica (UV-Visible), Vibración-Rotación (IR), Rotación Pura (Microondas)], que tienen lugar por la interacción del Campo Eléctrico de la radiación con el momento dipolar eléctrico molecular, en las Espectroscopías de Resonancia Magnética (EPR y NMR), las transiciones entre los diferentes estados de espín se deben a la interacción del Campo Magnético de la radiación con el momento dipolar magnético de las especies moleculares implicadas (radical o molécula neutra) en presencia de un campo magnético externo elevado.

Introducción.

Las espectroscopías de Resonancia Magnética son las que estudian las interacciones entre el **campo magnético de la**

radiación y los **momentos magnéticos** de los átomos y moléculas sometidos a un campo magnético externo intenso. Esta interacción da lugar a transiciones entre los diferentes niveles magnéticos de los mismos. Una de estas espectroscopías es la denominada de **Resonancia Paramagnética Electrónica** (EPR), conocida también como **Resonancia de Espín Electrónico** (ESR) o **Resonancia Magnética Electrónica** (EMR). Se trata de una técnica espectroscópica muy selectiva, que analiza el comportamiento de sustancias **paramagnéticas** sometidas a un campo magnético externo y a las que se les hace incidir una radiación electromagnética de frecuencia adecuada. Esta frecuencia es la que cumple la condición de *Bohr*: $h\nu = \Delta E$, y se encuentra en la región de microondas. Se entiende como **sustancia paramagnética** aquella que está compuesta de moléculas que poseen uno o varios electrones desapareados, y que poseen, por tanto, un momento magnético. Esta situación se puede observar en átomos, moléculas o iones en estado sólido, líquido o gaseoso, los cuales reciben el nombre específico de **radicales libres** (ejemplos: átomo de hidrógeno, anión radical metilo, catión radical butadieno, etc). También se observa esta misma situa-

ción en defectos puntuales en sólidos y en iones de metales de transición, que no reciben el nombre específico de radicales libres, pero que son igualmente sustancias paramagnéticas y susceptibles, por tanto, de ser observadas por EPR.

Dos casos de especial interés son los **Triplettes** y **Birradicales**, que son sustancias paramagnéticas que poseen **dos electrones desapareados**. La interacción entre estos electrones es de intensidad variable, oscilando entre la muy intensa, con propiedades muy características, y otra muy débil, y cuyo comportamiento espectroscópico es equivalente al que presentan el mono radical simple.

La historia de esta técnica comienza en el año 1926 cuando *G.E. Uhlenbeck - S. Goudsmit*, demostraron que los electrones poseían un momento angular intrínseco, diferente al momento angular orbital y al que denominaron momento angular de espín. Al ser el electrón una partícula cargada con momento angular de espín, poseerá un momento magnético. Es decir, el electrón se comporta como un micro-imán y, por tanto, susceptible de interactuar con un Campo magnético externo. En la década del 1930, *G. Breit y I.I. Rabi*, obtuvieron teóricamente los niveles energéticos del átomo de hidrógeno en presencia de un campo magnético estático y las posibles transiciones de EPR entre esos niveles energéticos e inducidos por un campo magnético oscilante. *Rabi*, que obtuvo el premio Nobel de Física por los resultados anteriores, consiguió realizar experiencias de resonancia magnética pero en haces moleculares y no en muestras condensadas. Por otra parte, *Gorter*, en el año 1936, intentó detectar la absorción de energía por resonancia mediante técnicas calorimétricas, y en 1942 por observación de la dispersión anómala que debería acompañar a dicho proceso de absorción. En ambos casos, las medidas fallaron en gran parte debido a una mala elección de las muestras empleadas. Fue en el año 1945 cuando *E. Zavoiski*, de la Universidad de Kazan, detectó una línea de absorción en la zona de radiofrecuencias en una muestra de CuCl_2 ($B_0 = 4.76 \text{ mT}$ y $\nu = 133 \text{ MHz}$). Un colaborador suyo, *J. Frenkel*, interpretó los resultados de *Zavoiski* como una absorción resonante de EPR. Esta fecha es la que se considera como la del inicio de la espectroscopía de EPR que tuvo, tras el descubrimiento del RADAR durante la segunda guerra mundial, un espectacular desarrollo. Resulta sorprendente que esta experiencia se realizara con un retraso tan elevado con relación a los conocimientos que existían desde la década anterior y al interés científico que tenían los temas relacionados con el magnetismo. Una de las razones de este retraso lo constituye el hecho de que el conocimiento y la tecnología acerca de la región de microondas, que es la que induce las transiciones de EPR eran muy rudimentarios en la década de los años 30. Sin embargo, transcurrió muy poco tiempo desde la primera experiencia de *Zavoiski* para que experiencias equivalentes se realizaran en resonancia magnética nuclear cuyo fundamento teórico es equivalente. Estas se lle-

varon a cabo por dos grupos independientes y fueron publicadas en el año 1946. El primero estaba dirigido por *Purcell* en la Universidad de Harvard y el segundo por *Bloch* en la Universidad de Stanford. *Purcell*, *Torrey* y *Pound* obtuvieron resonancia magnética de protón en parafinas sólidas, mientras que *Bloch*, *Hansen* y *Packard* la consiguieron en muestras acuosas. *Purcell* y *Bloch* fueron galardonados conjuntamente con el premio Nobel de Física en el año 1952. La espectroscopía de NMR fue empleada en sus inicios por físicos nucleares que querían medir con gran precisión los momentos nucleares. En un trabajo de *Proctor* y *Yu* se describe la dependencia del momento nuclear del nitrógeno con el origen del compuesto que contiene a este átomo. Y posteriormente, en 1951, *Arnold*, *Dharmatti* y *Packard* observaron las tres líneas correspondientes a los protones no equivalentes en el espectro de resonancia magnética nuclear del alcohol etílico. A partir de esta fecha, el interés de los químicos por la potencialidad analítica de esta técnica fue creciendo de forma espectacular.

Hoy día, ambas técnicas de resonancia, EPR y NMR, son ampliamente utilizadas por los químicos como potentes herramientas de análisis estructural. Es la espectroscopía de NMR, sin embargo, la que tiene actualmente más implantación en los laboratorios químicos de todo el mundo, por la sencilla razón de que las muestras que son objeto de su estudio son en su mayor parte compuestos normales y estables. La espectroscopía de EPR, sin embargo, analiza sustancias paramagnéticas que, salvo el caso de los iones de metales de transición, son compuestos que, en general, tienen una vida media muy corta. El primer equipo comercial se desarrolló en el año 1951 por la casa Varian que dejó de fabricarlos en la década de los 80 y actualmente sólo dos casas comerciales suministran equipos de EPR: Bruker (Alemania) y Jeol (Japón). Los equipos comerciales de EPR análogamente a los de NMR son de dos tipos: Equipos de EPR de Onda Continua (CW) y en el Dominio del Tiempo (FT). En el caso de FT NMR su desarrollo ha tenido un adelanto de una década con relación a la técnica de FT EPR, ya que en este último caso, la solución de los problemas electrónicos relacionados con el sistema de detección era mucho más complejo. A partir de esta fecha el desarrollo teórico y experimental ha sido imparable, dada la importancia que los radicales libres tienen en muchas áreas de la ciencia.

Los sistemas que pueden ser analizados con esta técnica son los compuestos paramagnéticos, como se comentó anteriormente. Estos compuestos son muy variados y pueden clasificarse de la siguiente manera:

- Átomos con un electrón desapareado (H, Li, etc)
- Moléculas con un electrón desapareado (radicales vinilo, fenilo, alilo, nitróxidos, etc)
- Iones de metales de transición (V^{+2} , Mn^{+2} , Cr^{+3} , Ru^{+3} , Cu^{+2} , Fe^{+3} , etc)

- d) Defectos en sólidos (Centros de color, defectos puntuales, etc)
- e) Tripletes y Birradicales, que son compuestos con dos electrones desapareados (O_2 , di-nitróxidos, etc)

Fundamento teórico.

Momento Magnético. El **momento dipolar magnético** o **momento magnético** es una propiedad asociada con el movimiento de una partícula con carga q , masa m y con velocidad lineal v . Es una propiedad de carácter **vectorial** y perpendicular al plano de la órbita descrita por dicha partícula. El valor del módulo de dicho vector en electrodinámica clásica es: $|\mu_L| = (q/2m) L$, donde μ_L es el momento magnético de la partícula con carga q y masa m , y L es su momento angular orbital. Stern y Gerlach demostraron en el año 1921 que el momento angular orbital del electrón está cuantizado, de forma que su módulo tiene ahora la forma: $|\mu_L| = (eh/2m_e)[l(l+1)]^{1/2}$, siendo el término $(eh/2m_e)$ el *magnetón de Bohr* electrónico, que se representa como β_e y l el número cuántico orbital, que toma los valores $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$.

Pocos años después, en 1925, Uhlenbeck y Goudsmit, con objeto de explicar unos espectros atómicos, propusieron la existencia de un **momento angular intrínseco** del electrón al que denominaron **momento angular de espín**, S , y que está igualmente cuantizado. Aunque es muy frecuente entre los químicos asociar el espín con el “giro del electrón o del protón sobre sí mismos”, es importante aclarar que esta representación no es correcta, ya que el espín es una propiedad **INTRÍNSECA** de ambas partículas, al igual que la **MASA** y la **CARGA**. La representación del “giro” es muy simple y aunque muy didáctica e intuitiva, conviene retener el concepto de que lo realmente correcto es la representación **vectorial** y **cuantizada** del momento magnético asociado con el espín. Análogamente al momento magnético orbital, el módulo del momento magnético de espín electrónico tiene la forma: $|\mu_L| = g_e(eh/2m_e)[l(l+1)]^{1/2}$, donde g_e es un factor de corrección y cuyo valor es muy próximo a dos: 2.0023.... Este factor g del electrón es una de las constantes físicas más precisas que existen. Es de destacar que la teoría de la electrodinámica cuántica es capaz de predecir este factor dentro del error experimental. Los núcleos, formados por protones, neutrones y otras partículas, también poseen un momento magnético de espín nuclear, cuyo valor es similar al del electrón. Su módulo tiene la forma: $|\mu_L| = g_N(eh/2M)[I(I+1)]^{1/2}$, siendo g_N el factor g nuclear, M la masa del núcleo e I el número cuántico de espín nuclear.

La mecánica cuántica demuestra que tanto los electrones como los protones sólo pueden tener dos estados de espín, cuyas funciones son $|\alpha_e\rangle$ y $|\beta_e\rangle$, y cuyos valores propios son $m_s = +\frac{1}{2}$ y $-\frac{1}{2}$ en unidades de $\hbar$. Estos dos estados de espín tie-

nen la misma energía en ausencia de un campo magnético externo.

El momento magnético es la propiedad atómica y molecular más importante en EPR y en NMR y es la responsable de la existencia de estas espectroscopias. Un átomo, molécula o ión que tenga al menos un electrón desapareado (radical libre) se comporta como un imán microscópico o micromagneto. Este micromagneto interactuará con un campo magnético externo aplicado, B_0 , y dará lugar a un desdoblamiento de los niveles energéticos del mismo. Es decir, según sea la función de espín, $|\alpha_e\rangle$ o $|\beta_e\rangle$, el valor de la energía será diferente para cada una de estas funciones en presencia de este campo magnético, B_0 . A esta interacción se la conoce como Interacción Zeeman. Si además de B_0 se aplica simultáneamente una radiación electromagnética de frecuencia adecuada se producirán transiciones entre estos dos niveles energéticos y, por tanto, podemos detectar una transición empleando una metodología de detección adecuada como se verá más adelante. Antes de analizar estas interacciones magnéticas vamos a considerar primero el modelo propuesto por Maxwell para la luz o radiación.

Radiación Electromagnética. Toda radiación tiene naturaleza **ondulatoria** y **corpúscular**. Maxwell en 1864 demostró que la **luz visible** es una **onda electromagnética**. Empleando modificaciones de la ley de Laplace, la ley de Faraday, y las dos leyes de Gauss encontró una relación entre los campos eléctricos y magnéticos, concluyendo que si existen *campos eléctricos variables* deben existir *campos magnéticos variables* y viceversa. A estos campos duales los denominó **campos electromagnéticos**. Con sus famosas cuatro ecuaciones, Maxwell unificó los fenómenos eléctricos y magnéticos asociados a la luz visible. Basándose en el modelo de Maxwell, el físico alemán Hertz generó y detectó ondas electromagnéticas de muy baja frecuencia conocidas como **ondas de radio** o **radiofrecuencias**. Posteriormente, Röntgen generó ondas electromagnéticas de muy alta frecuencia denominadas **rayos X**. El modelo de Maxwell generalizado considera, por tanto, que una radiación de cualquier longitud de onda o frecuencia es una **onda electromagnética transversal**. Es decir, que los campos eléctricos y magnéticos, E y B , asociados a esta onda, son perpendiculares entre sí y a su dirección de propagación. En la Figura 1 puede verse la representación de una onda electromagnética correspondiente a una radiación polarizada en el plano xz (es decir, el campo eléctrico, E , se encuentra oscilando en este plano) y de frecuencia constante ν (*monocromática*).

Esta representación simplificada evita el empleo de ecuaciones más complicadas y tiene el mismo valor para un desarrollo simplificado que el emplear una radiación **polícroma** (muchas frecuencias) e **isotrópica** (campo eléctrico y magnético con todas las orientaciones).

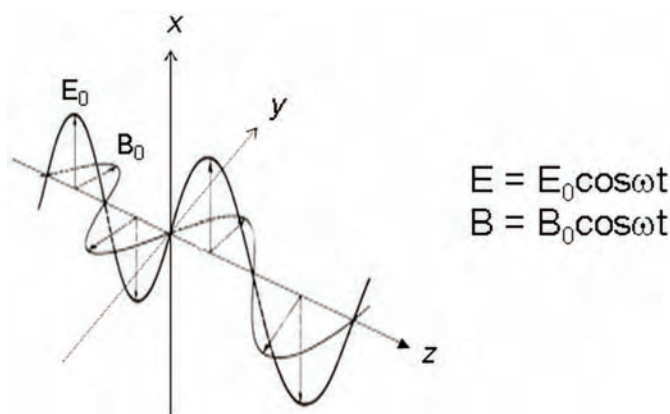


Figura 1. Radiación electromagnética.

Interacción Radiación – Materia. En su sentido más amplio, la espectroscopía abarca determinados aspectos de la interacción de la radiación con la materia. Esta interacción da lugar, entre otros, a procesos netos de **absorción** y **emisión** de radiación, los cuales constituyen *históricamente* la parte más desarrollada de las diferentes técnicas espectroscópicas. Sin embargo, en la interacción luz-materia, existen otros procesos diferentes a la absorción y la emisión, como son, por ejemplo, la dispersión y la rotación del plano de polarización, que han dado lugar a otras técnicas de gran interés científico-tecnológico. En la Figura 2 se muestra un esquema de algunos procesos posibles que ocurren cuando una radiación interacciona con la materia.

Como consecuencia de este variado comportamiento de la radiación con la materia, se tiene una rica gama de técnicas espectroscópicas de interés fundamental en la determinación de propiedades moleculares, tanto de tipo estructural como de comportamiento químico.

De todos los procesos anteriores, los de absorción y emisión, han constituido la base de las técnicas espectroscópicas usuales durante muchas décadas. Así, las espectroscopías denominadas ópticas, que cubren la zona del ultravioleta-visible-infrarrojo, han sido las que adquirieron un primer desarrollo tanto a escala teórica como experimental. Su inmediata aplicación a técnicas de análisis químico contribuyó en

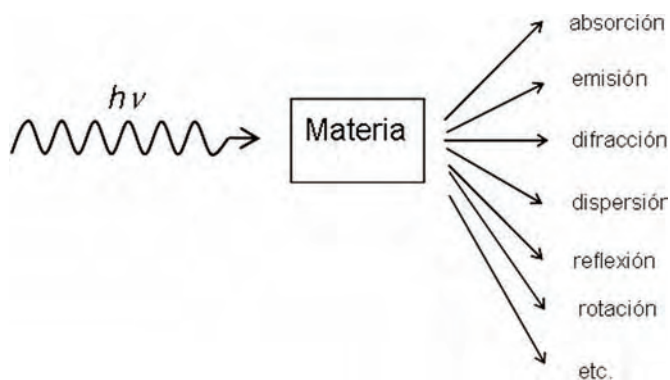


Figura 2. Procesos que tienen lugar cuando la radiación interacciona con la materia.

gran manera a su desarrollo. Los fundamentos teóricos estuvieron perfectamente establecidos muy pronto, y el desarrollo posterior de la espectroscopía de resonancia magnética fue el resultado lógico del avance en el conocimiento de la estructura molecular y del desarrollo de técnicas experimentales relacionadas con el magnetismo, las microondas y las radiofrecuencias. Los avances tecnológicos en la velocidad de adquisición de datos, propiciaron un desarrollo espectacular de la espectroscopía de rotación pura, de la resonancia cuadrupolar nuclear, de técnicas espectroscópicas en el dominio del tiempo (FT NMR y FT EPR), etc. Y más recientemente, el fenómeno de la dispersión ha propiciado una rama espectroscópica de interés creciente, la espectroscopía Raman.

En el caso de la absorción y emisión que dan lugar a las técnicas espectroscópicas conocidas (Ópticas y de Resonancia Magnética), podemos considerar la interacción de la materia con los Campos Eléctrico y Magnético de la radiación. En el primer caso, la fuerza que ejerce un campo eléctrico $E_0 \cos \omega t$ sobre una partícula cargada es igual a: $F = q E_0 \cos \omega t$. La mecánica cuántica demuestra que el campo eléctrico oscilante de la radiación inducirá transiciones entre los diferentes niveles atómicos o moleculares si la integral $\langle \phi_i | d | \phi_j \rangle$, siendo ϕ_i y ϕ_j los estados inicial y final y d el operador momento dipolar, tiene un valor no nulo. Estas transiciones se llaman de dipolo eléctrico y dan lugar a las Espectroscopias ópticas (Vibración, Rotación, Electrónica, etc). Son espectroscopias caracterizadas por ser momento dipolar eléctrico la propiedad molecular fundamental.

En el segundo caso que es el que nos ocupa en este capítulo, las transiciones entre los diferentes niveles atómicos o moleculares serán inducidos por el campo magnético de la radiación que tiene la forma $B_0 \cos \omega t$ y si la integral $\langle \phi_i | \mu | \phi_j \rangle$, siendo ϕ_i y ϕ_j los estados inicial y final y μ el operador momento magnético, tiene un valor no nulo. Estas transiciones en las que el momento magnético es la propiedad fundamental, da lugar a las espectroscopías de Resonancia Magnética (EPR y NMR). Una vez que se ha visto a grosso modo el fundamento de estas espectroscopías magnéticas, se realizará a continuación un análisis más detallado de las interacciones más importantes que están involucradas en EPR.

Interacción Zeeman. En 1896 *Zeeman* observó que la aplicación de un campo magnético externo provocaba la subdivisión de las líneas espectrales de los átomos. La explicación de este hecho se debe a que el momento magnético interactúa con el campo magnético aplicado. La electrodinámica clásica demuestra que el valor de la interacción anterior es igual al producto escalar entre los vectores μ y B : $H_z = -\mu B$. El campo magnético B se aplica sólo en una dirección, normalmente en el eje z , $B = B_0$, de forma que la interacción anterior toma la forma: $H_z = -\mu_z B_0$. Sustituyendo en la ecuación

ción anterior el valor de μ , se tendrá: $H_z = g\beta_e B_0 S_z$. Teniendo en cuenta los dos posibles valores de espín del electrón, se tendrá que la energía de un electrón $+1/2$ es: $E_\alpha = +\frac{1}{2}g\beta_e B_0$ y para un electrón $-1/2$, $E_\beta = -\frac{1}{2}g\beta_e B_0$. La diferencia de energía entre estos dos estados será, por tanto: $\Delta E = g\beta_e B_0$. Si aplicamos una radiación electromagnética tal que cumpla la condición de resonancia: $h\nu = \Delta E = g\beta_e B_0$ podemos tener transiciones de EPR. En esta expresión tenemos dos variables ν (frecuencia de la radiación) y B_0 (campo magnético externo). Esta igualdad puede lograrse de dos formas: a) manteniendo B_0 constante y variando ν , b) variando B_0 y manteniendo constante la frecuencia ν . En NMR se mantiene constante en campo magnético y se varia la frecuencia, pero en EPR por razones de tipo experimental, se mantiene la frecuencia constante y se varia B_0 hasta que se alcanza la igualdad anterior o condición de resonancia.

La elección de la frecuencia de un espectrómetro es un tema de capital importancia y responde al compromiso entre diferentes propiedades contrapuestas. Entre estas, las más importantes son:

- a) La sensibilidad de un espectrómetro es función de ν^2 . Por tanto, cuánto mayor sea la frecuencia mucho mayor será la sensibilidad de detección. Sin embargo, existen tres propiedades que se ven afectadas muy negativamente con el aumento de ν y que son las siguientes.
- b) A mayor frecuencia de la radiación menor será el volumen de la muestra a analizar, ya que en esta técnica, y por razones experimentales, la muestra debe tener las dimensiones de la longitud de onda incidente.
- c) Frecuencias muy altas requieren por la ecuación de resonancia campos magnéticos muy elevados, de muy difícil y compleja estabilidad.
- d) Las frecuencias altas provocan unas pérdidas dieléctricas elevadas, lo que dificulta las medidas en radicales en disolventes con cierta polaridad.

Las diferentes frecuencias que se han utilizado en EPR se muestran en la Tabla 1, donde se incluye la frecuencia ν , la correspondiente longitud de onda λ , y el valor del campo magnético B_0 . Estos valores corresponden a la condición de resonancia para sistema con un valor de g próximo a 2.

Banda	ν (GHz)	λ (cm)	B_0 (G)	$g = 2.00$
L	1.1	27.30	400	
S	3.0	10.00	1100	
C	6.0	5.00	2200	
X	9.5	3.20	3400	
K	23.0	1.50	8200	
Q	35.0	0.86	12800	
V	50.0	0.60	18000	
W	95.0	0.32	34000	
1GHz = 10^9 Hz; 1G = 10^{-4} T (T = Tesla)				

Tabla 1. Relación entre ν y B_0 .

Las dos bandas más útiles y versátiles son las denominadas X y Q:

A la banda X (9.5 GHz y 3400 G) le corresponde una longitud de ondas de 3.20 cm, lo que permite utilizar cantidades de muestras apreciables. Es la banda más utilizada para sistemas en fase líquida.

A la banda Q (35 GHz y 12.800 G) le corresponde una λ de 0.86 cm. Dada su mayor sensibilidad es la banda más usada para estudiar monocristales paramagnéticos de pequeño tamaño. La región de microondas posee una energía pequeña y una longitud de ondas grande lo que hace que sea una radiación poco nociva para la salud. La mayor parte de los estudios en fase líquida y sólida se llevan a cabo con estas dos bandas.

Para cualquier radical libre, además de la interacción *Zeeman* que surge al aplicar un campo magnético externo tanto para los momentos magnéticos electrónicos como nucleares existen otra serie de interacciones que son las responsables del aspecto característicos de los espectros de EPR. Las más importantes son las siguientes:

Interacción de contacto de FERMI. Esta interacción fue propuesta y desarrollada primero por *E. Fermi* para explicar la estructura hiperfina de los espectros atómicos. Es un término muy sutil que representa la energía de interacción del momento magnético nuclear con el campo magnético creado en el núcleo por las corrientes eléctricas asociadas al espín del electrón. Sólo los orbitales *s* tienen un valor no nulo para esta interacción. Su expresión matemática es: $H_{CF} = aIS$, donde *a* es la denominada constante de acoplamiento hiperfino y *S* e *I* los momentos angulares de espín electrónico y nuclear respectivamente. Los orbitales atómicos *p*, *d*, *f*, etc. al tener todos un nodo, el valor de la densidad electrónica en el núcleo será cero y, por tanto, también será nulo el valor de la interacción de *Fermi*.

Interacción Dipolar. Esta interacción es equivalente a la interacción clásica entre dos magnetos puntuales. Su expresión matemática es mas compleja y tiene mucha importancia en los espectros en fase sólida.

Espectros de EPR del átomo de Hidrógeno.

El átomo de hidrógeno es la sustancia paramagnética más sencilla que existe en la naturaleza. Si se aplica un campo magnético estático B_0 , se producirá un desdoblamiento de los espines α y β . Además la interacción de Contacto de *Fermi* provoca un segundo desdoblamiento entre los anteriores niveles *Zeeman*. Esto da lugar a cuatro niveles de energía según que los átomos de H posean un electrón α y protón β , es decir $\alpha\alpha_N$, o cualquiera de las otras tres posibilidades: $\alpha\beta_N$, $\beta\alpha_N$ o $\beta\beta_N$. Figura 3. Debido a la simetría esférica del orbital *s* del átomo de H, se demuestra fácilmente que el término dipolar tiene un valor nulo. El espectro de EPR del H será el que procede únicamente de las transiciones entre niveles con

cambio de espín electrónico y sin cambio de espín nuclear. Es decir, serían las dos transiciones siguientes: $\alpha\alpha_N \rightarrow \beta\alpha_N$ y $\alpha\beta_N \rightarrow \beta\beta_N$. El espectro consta, por tanto, de dos líneas y cuya separación se demuestra fácilmente es igual a la constante de acoplamiento a . Si lo que cambia es el espín nuclear y se mantiene sin cambio el espín electrónico, se tendrán transiciones de NMR: $\alpha\alpha_N \rightarrow \alpha\beta_N$ y $\beta\beta_N \rightarrow \beta\alpha_N$.

Espectros de EPR en Fase Líquida.

Los radicales orgánicos poseen un electrón desapareado que se encuentra *parcial o totalmente deslocalizado* en la molécula que lo contiene y que interacciona con los momentos magnéticos I no nulos de los núcleos de los átomos que la constituyen. En muchos casos, estos radicales libres contienen varios núcleos magnéticos y, en algunas moléculas, éstos pueden agruparse en **conjuntos magnéticamente equivalentes** en virtud de la simetría de la molécula. En otros, la equivalencia puede ser accidental. El desdoblamiento hiperfino de la señal de EPR de los radicales que tienen numerosos núcleos magnéticos puede dar lugar a un espectro rico en líneas. Como se vió anteriormente, las interacciones hiperfinas electrón-núcleo están representadas por los términos de **contacto de Fermi** y **dipolar**. Como el término *dipolar* es *anisotrópico*, la interacción global puede representarse por: $S \cdot T I$ siendo T el tensor hiperfino. Este tensor puede descomponerse en la suma de dos términos: $a \cdot S \cdot I + S \cdot D \cdot I$, donde el término $a \cdot S \cdot I$ (interacción de Fermi) es isotrópico y el término $S \cdot D \cdot I$ (interacción dipolar) dará lugar a desdoblamientos anisotrópicos. Sin embargo, en fase líquida, el valor medio del tensor D es cero, y la estructura hiperfina observada corresponde solamente al término de acoplamiento isotrópico, a .

Por tanto, toda la información obtenida previamente para el átomo de hidrógeno puede generalizarse para sistemas más complicados. De esta forma, se puede desarrollar una metodología práctica que permita realizar de manera sencilla un análisis de espectros de radicales de moléculas orgánicas de complejidad variable. En el átomo de hidrógeno se vió que el valor nulo del tensor D se debía a la simetría esférica de los orbitales s , mientras que en disolución el valor nulo de la traza de D surge del movimiento caótico de las moléculas que forman las disoluciones.

Los radicales orgánicos han sido ampliamente estudiados en espectroscopía de EPR aplicada a la química y pueden ser o bien una molécula, **radical neutro** ($R^\cdot$) o un **catión radical** ($R^{+\cdot}$) o un **anión radical** ($R^{-\cdot}$). En los tres casos anteriores el comportamiento paramagnético está relacionado exclusivamente con sus momentos magnéticos. Aunque no se puede decir con precisión que la simetría sea el factor determinante de la equivalencia magnética de un conjunto de átomos en una misma molécula, si se puede afirmar con certeza que los núcleos simétricos con relación a un determinado eje o centro de simetría si son magnéticamente equivalentes. Lo con-

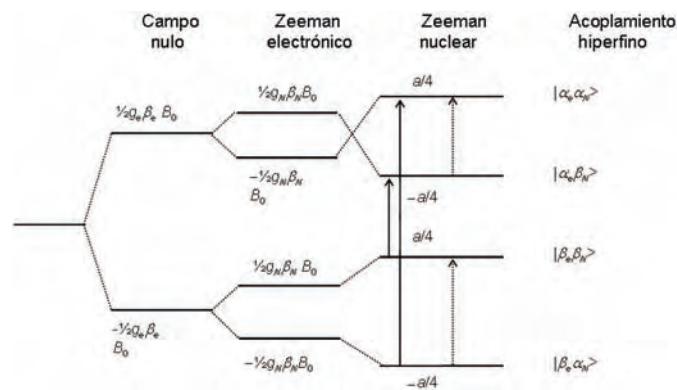


Figura 3. Niveles de energía de primer orden del átomo de Hidrógeno.

trario no siempre es cierto ya que existen multitud de ejemplos de núcleos no simétricos y que sin embargo presentan una equivalencia magnética dentro de la resolución que se pueda obtener de un espectro experimental. Este hecho, que es muy frecuente en espectroscopía de EPR, se debe, en general, a la existencia de constantes de acoplamiento muy próximas entre sí y que una deficiente resolución del espectro provoca que se comporten como equivalentes.

Términos Anisotrópicos en EPR.

En el caso de sistemas perfectamente orientados en el interior de un campo magnético, como son las sustancias paramagnéticas en estado sólido (monocristales), el término de **interacción Zeeman** y fundamentalmente, la **interacción dipolar**, que junto con la interacción de **contacto de Fermi**, forman la denominada interacción hiperfina, no son independientes de la orientación en el espacio. Igualmente, los sistemas formados por radicales libres orgánicos en disolución de alta viscosidad, sistemas biológicos formados por grandes moléculas paramagnéticas, sistemas constituidos por polvos policristalinos, etc., presentan una clara anisotropía, debido a la pérdida de carácter isotrópico de la interacción *Zeeman* e *hiperfina* en estos sistemas. En disoluciones diluidas y de baja viscosidad, tanto el factor g como las constantes de acoplamiento son totalmente isotrópicas. Habitualmente, en el estudio de sistemas anisotrópicos, se toman los ejes principales del sistema como ejes del hamiltoniano. En estos sistemas así definidos, el campo magnético B se orienta de forma arbitraria, pero aunque se complique de esta forma al hamiltoniano *Zeeman*, la representación tensorial en función de los ejes principales del sistema, reduce de nueve a solo tres términos diagonales, la forma de dicho hamiltoniano. En función de g_{xx} , g_{yy} y g_{zz} el término *Zeeman* electrónico se escribe como: $H_z = \beta_e(g_{xx}B_xS_x + g_{yy}B_yS_y + g_{zz}B_zS_z)$.

El espectro de EPR consistirá en una simple línea resonante que cambiará de posición cuando la orientación del campo magnético B cambia respecto a los ejes principales del tensor g . Por ejemplo, cuando el campo magnético B está di-

rigido a lo largo del eje x , la condición de resonancia tendrá la forma, $B_{XX} = h\nu/\beta g_{XX}$. Análogamente, se obtienen relaciones equivalentes para B_{yy} y B_{zz} . En el caso más general se tendrá, por tanto, tres valores de g .

Lo expuesto anteriormente se cumple para un monocristal en el que la orientación del campo magnético puede variarse con relación a sus ejes principales. En un sistema policristalino, como es un polvo, son posibles todas las orientaciones de B respecto a los ejes principales. Esto da lugar a una distribución de líneas de EPR en un amplio rango de campos resonantes, que se denomina espectro de EPR de polvo que presenta un espectro característico.

Sistemas con simetría axial. Para un sistema molecular axialmente simétrico, el eje de simetría se elige a lo largo del eje z y existirán solo dos valores distintos del factor g , que son: $g_{xx} = g_{yy} = g_{\perp}$ y $g_{zz} = g_{\parallel}$, denominados g perpendicular y g paralelo.

Sistemas con simetría cúbica. Si X , Y y Z son equivalentes, como ocurre con la simetría cúbica (octaedro, tetraedro, cubo, etc), entonces $g_{xx} = g_{yy} = g_{zz}$. En estos casos g es isotrópico y se representa por un único valor. Esto se cumple también para sustancias paramagnéticas en disolución de baja viscosidad en el que los radicales se mueven libre y caóticamente. El valor anisotrópico de g se promedia y resulta un valor de g efectivo que vendrá dado por la expresión:

$g_{ef} = (g_{xx} + g_{yy} + g_{zz})/3$. Este es valor de g que se emplea en los estudios de EPR de radicales en disolución.

Sistemas biológicos. En muchos sistemas biológicos, las sustancias paramagnéticas se orientan lentamente al azar, por lo que el espectro consistirá en la superposición de todas las posibles líneas resonantes. En los casos más desfavorables, en los que los factores g principales no difieren mucho entre sí, la anisotropía provoca que se observe una línea muy ancha sin estructura definida y de la que no se puede obtener ninguna información de los mismos. Sin embargo, cuando los factores g principales difieren entre sí de forma apreciable, los valores de cada uno de ellos se pueden obtener a pesar de que se trate de sistemas desordenados al azar. La resonancia ocurre dentro de un rango determinado de valores de campo magnético independientemente de la orientación. La diferente forma que tienen los espectros de EPR en fase líquida y en fase sólida se puede ver en la Fig.4.

Aspectos experimentales

Espectrómetro de EPR de onda continua. La diferencia entre los espectrómetros ópticos y los de EPR reside fundamentalmente en la diferente región del espectro en la que se producen las transiciones entre los respectivos niveles energéticos. En el caso de uno óptico de la región del visible-UV,

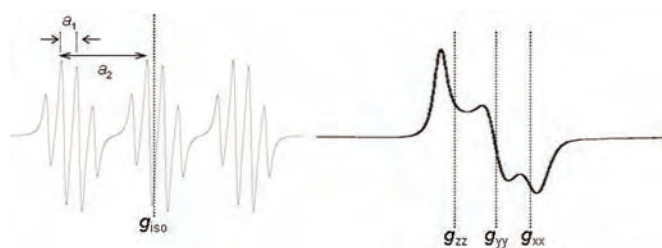


Figura 4. Diferencias entre un espectro en fase líquida y en fase sólida.

por ejemplo, la radiación procede de una lámpara mientras que en EPR las microondas se generan con un Klystron. En el segundo caso, la muestra debe estar sometida a un Campo Magnético estático. El sistema de detección es muy diferente en ambos casos, ya que en un espectrómetro óptico la radiación (luz) se transforma en corriente eléctrica a través de un fotomultiplicador, mientras que en un espectrómetro de EPR las microondas se transforman en corriente mediante un rectificador de microondas, etc. En este último caso, además, para aumentar la eficacia del espectrómetro se utiliza una cavidad resonante que amplifica la potencia de la radiación incidente y en la que se coloca la muestra problema, Fig.5.

Aplicaciones en Arte y Arqueometría.

La espectroscopía de EPR se ha utilizado en la detección de determinados pigmentos en obras de arte, en la predicción de las canteras originarias de mármoles empleados en monumentos y estatuas, en la datación en arqueología, paleontología y paleoantropología, etc. Todas estas aplicaciones son relativamente recientes, alrededor de veinte años. Tiene la ventaja de que es una técnica menos agresiva que otras empleadas para los mismos fines porque no necesita de ningún proceso de calentamiento y la cantidad de muestra necesaria es extremadamente pequeña, del orden de décimas de gramos e incluso menores.

El uso de esta técnica en la identificación de pigmentos en pinturas y murales de la antigüedad egipcia se debe a que los pigmentos utilizados para el color verde en época faraónica son generalmente minerales de Cobre (Azurita y Malaquita)

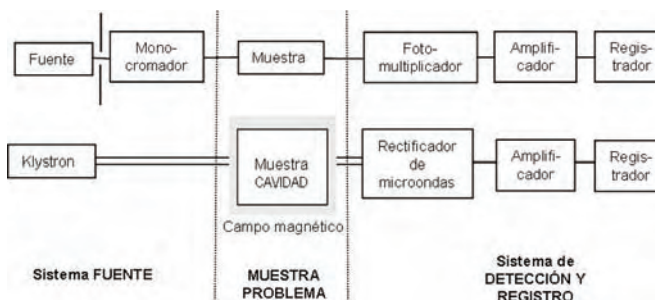


Figura 5. Esquema básico de un espectrómetro de EPR.

o bien mezclas de estos dos minerales con sílice (SiO_2), caliza (CaCO_3) y natrón (Na_2CO_3) calentados a temperaturas elevadas ($> 800^\circ\text{C}$) y después finamente pulverizados y mezclados con agua y un adhesivo. En la edad media se utilizó el verdigrís, $(\text{CH}_3\text{-COO})_2\text{Cu}$, en diferentes soportes oleosos, y que con el tiempo reaccionan con los disolventes y resinas empleadas en las pinturas sobre vidrios y metal. Ambos tipos de pigmentos pueden ser caracterizados por EPR ya que en todos ellos existe la presencia del ión Cu^{+2} cuya señal es muy característica y bien conocida.

En el caso de la identificación de antiguas canteras de mármol utilizadas para la construcción de monumentos históricos o estatuas de gran valor artístico, la técnica de EPR permite detectar la presencia de iones Mn^{+2} y Fe^{+3} presente en las muestras de cristales de mármol, así como sus defectos cristalinos y materia orgánica presente en cada cantera analizada. El análisis detallado de varios parámetros, como son la intensidad de la señal y la anchura de bandas del espectro de EPR permite crear un banco de datos de cada una de las canteras estudiadas. Se puede disponer así de una huella dactilar de cada una de ellas. Analizando la obra de arte problema se puede identificar la cantera de procedencia del mármol utilizado. El laboratorio de Arqueometría "Demokritos" posee un importante Banco de Datos de muchas canteras griegas de mármol utilizadas en la antigüedad.

La utilización de la técnica de EPR en la datación de obras de arte es equivalente a la termoluminiscencia pero sin nece-

sidad de calentar la muestra y necesitándose cantidades de muestras insignificantes. Actualmente se considera un método válido de datación. Como su metodología es la misma que la de la termoluminiscencia, es necesario determinar la dosis arqueológica acumulada por la muestra y la dosis anual de radiación. Sin embargo, la determinación de la dosis arqueológica presupone algunas hipótesis:

- a) La dosis es proporcional a la edad.
- b) La dosis de irradiación anual recibida por la muestra es constante en el tiempo.
- c) La concentración en electrones desapareados es proporcional a la dosis recibida.

Este método ha permitido la datación de carbonatos (corales, almejas, etc), hueso fosilizado, madera fósil, esmalte dental, y aporta información complementaria para la geocronología del Cuaternario. Sin embargo, un gran número de problemas relacionados con el comportamiento de los electrones libres están aún sin resolver, siendo esta la razón principal de la intensa actividad investigadora actual en este campo. En el estado actual la técnica de EPR aparece como como un método rico de posibilidades y se puede pensar que en un futuro no lejano formará parte de los métodos de datación directa de series sedimentarias y de elementos fosilizados del Cuaternario. En la Bibliografía que se adjunta se detallan las aplicaciones más importantes de esta técnica.

Bibliografía General.

Los fundamentos teóricos y aplicaciones prácticas de la técnica de EPR se puede encontrar en el siguiente texto:

Weil, J.A., Bolton, J.R., Wertz, J.E. (1994)
Electron Paramagnetic Resonance. Elementary Theory and Practical Applications.
John Wiley & Sons, New York.

Aplicaciones en Arte y Arqueometría.

Poupeau G., Rossi A., (1984)
Datation par résonance de spin électronique (RSE), in méthodes de datation par les phénomènes nucléaires naturels et applications, CEA, 293-307

M. Ikeya And T. Miki (Eds.) (1985)
EPR Dating and Dosimetry. (Ionics, Tokyo).
M. Ikeya. (1993).

Lau, B., Blackwell, B. A. B., Schwarcz, H. P., Turk, I., Blickstein, J. I. (1997)
Dating a Flautist? Using EPR (Electron Spin Resonance) in the Mousterian Cave Deposits at Divje Babe I, Slovenia.
Geoarchaeology: An International Journal. Vol. 12 No. 6. 507-536

Bassiakos, Y., Doumas, C. (1998)
ESR spectroscopy of calcitic encrustations on archaeological finds, serving as authenticity test 31st International Symposium on Archaeometry. Budapest, Hungary

- Daraban, L., Cosma, C., Cozar, O., Simon V., Znamirovski, V., Salagean, M., Pantelica, A. (1998)
Obsidian provenance studies 31st International Symposium on Archaeometry. Budapest, Hungary.
- Gobeltz, N., Demortier, A., Lelieur, J. P., Duhayon, C. (1998)
Correlation between EPR, Raman and Colorimetric Characteristic of the blue ultramarine pigments.
Journal of Chemical Society. Faraday Trans. 94, 677-681.
- Nagy, V. (2000)
Accuracy considerations in EPR dosimetry.
Appl. Radiat. Isot. 52(5): 1039-50.
- Lyons, R.G., Tan, S.M., (2000)
Differentials or integrals: pluses and misuses in their application to additive dose techniques.
Appl. Radiat. Isot. 52(5): 1051-7.
- Haskell, E.H., Hayes, R.B., Romanyukha, A.A., Kenner, G.H. (2000)
Preliminary report on the development of a virtually nondestructive additive dose technique for EPR dosimetry.
Appl. Radiat. Isot. 52(5): 1065-70.
- Scherbina, O.I., Brik, A.B. (2000)
Temperature stability of carbonate groups in tooth enamel.
Appl. Radiat. Isot. 52(5): 1071-5.
- Fainstein, C., Winkler, E., Saravi, M. (2000)
ESR/Alanine [gamma]-dosimetry in the 10-30 Gy range.
Appl. Radiat. Isot. 52(5): 1195-6.
- Ikeya, M., Hassan, G.M., Sasaoka, H., Kinoshita, Y., Takaki, S., Yamanaka, C. (2000).
Strategy for finding new materials for ESR dosimeters.
Appl. Radiat. Isot. 52(5): 1209-15.
- Koshta, A.A., Wieser, A., Ignatiev, E.A., Bayankin, S., Romanyukha, A.A., Degteva, M.O. (2000)
New computer procedure for routine EPR-dosimetry on tooth enamel: description and verification.
Appl. Radiat. Isot. 52(5): 1287-90.
- Vanhaelewyn, G., Callens, F., Grun, R. (2000)
EPR spectrum deconvolution and dose assessment of fossil tooth enamel using maximum likelihood common factor analysis.
Appl. Radiat. Isot. 52(5): 1317-26.
- Troup, G.J., Hutton, D.R., Sloggett, R., Lotti, F., Picollo, M., Casini, A. (2000).
EPR spectroscopy can help with pigment provenance.
IIC Melbourne Congress.
- Laruhin M. A., Van Es H. J., Bulka G. R., Turkin A. A., Vainshtein D. I., Den Hartog H. W. (2002)
EPR study of radiation-induced defects in the thermoluminescence dating medium zircon (ZrSiO₄).
Journal of Physics -Condensed Matter 14, 3813-3831.
- Souza S. O., Chubaci J. F. D., Selvin P. C., Sastry M. D., And Watanabe S. (2002)
Thermoluminescence and EPR studies on natural petalite crystals.
Journal of Physics D- Applied Physics 35, 1562-1565.
- Grün R. And Ward K. (2002)
A long-term fading study for ESR intensity measurement and dose evaluation on fossil tooth enamel.
Radiation Measurements 35, 269-274.
- Woda C., Schilles T., Rieser U., Mangini A., And Wagner G. A. (2002)
Point defects and the blue emission in fired quartz at high doses: a comparative luminescence and ESR study.
Radiation Protection Dosimetry 100, 261-264.
- Rink W. J., Karavanic I., Pettitt P. B., Van Der Plicht J., Smith F. H., Bartoll J. (2002)
ESR and AMS-based ¹⁴C dating of Mousterian levels at Mujina Pecina, Dalmatia, Croatia.
Journal of Archaeological Science 29, 943-952.
- Attanasio, D., De Marinis, G., Pallecchi, P., Platania, R., Rocchi (2003)
An EPR and isotopic study of the marbles of the Trajan's arch at Ancona: An example of alleged Hymettian provenance.
Archaeometry 45, 553.
- Polikreti, K., Maniatis, Y. (2003)
Ionic and charge mobility on weathered marble surfaces, studied by EPR spectroscopy
Asmosia VII Conference, Thasos, Grecia
- Polikreti, K., Y. Maniatis, Y. Bassiakos, N. Kourou, V. Karageorghis (2004)

Provenance of archaeological limestone with EPR spectroscopy: the case of the Cypriote-type statuettes.
Journal of Archaeological Science XXXI, 1015-1028.
Polikreti, K., Maniatis, Y., Bassiakos, Y., Kourou, N., Karagheorgis, V. (2004)
Provenance of archaeological limestone with EPR spec-

troscopy: The case of the Cypriote type statuettes
Journal of Archaeological Science, 31, 1015-1028.
Polikreti, K., Maniatis, Y. (2005)
A New Methodology for the Provenance of Marble Based on EPR Spectroscopy
Archaeometry 47, 1

3.6. Aplicaciones de la difracción de rayos X al estudio de los Bienes Culturales

José V. Navarro Gascón

Laboratorio de análisis de materiales. Instituto del Patrimonio Histórico Español (IPHE)

Introducción

Desde su descubrimiento por Roentgen a finales del siglo XIX los rayos X han encontrado un extenso campo de aplicación en el análisis de materiales, siendo numerosas las técnicas desarrolladas que tienen como elemento común el estudio de la interacción de esta sección del espectro electromagnético con la materia. Entre dichas aplicaciones se encuentra la difracción de los rayos X (DRX), técnica que nos va a permitir obtener información cualitativa, cuantitativa y estructural (cristalografía) de las sustancias cristalinas.

Fundamentos de la técnica

En las sustancias cristalinas, a diferencia de los materiales amorfos, los átomos, iones o moléculas que conforman la materia presentan ordenamiento interno, agrupándose según modelos geométricos que se repiten de forma indefinida en el espacio dando lugar a una red cristalina.

Los rayos X, por tener una longitud de onda del mismo orden de magnitud que los espaciados de las redes cristalinas, experimentan difracción al incidir sobre un cristal. La estructura de los cristales hace que los rayos incidentes se reflejen en cada uno de los planos de reticulares, produciéndose fenómenos de interferencia de ondas que, en su mayor parte, son des-

tructivas, excepto en determinadas direcciones en las que esta interferencia es constructiva (igual a un nº entero de longitudes de onda) teniendo lugar el fenómeno de la difracción.

El fenómeno se rige por la *Ley de Bragg* (figura 1) que señala que la condición para que un haz de rayos X sea difractado por una familia de planos reticulares de un cristal es :

$$n \lambda = 2 d \sin \theta$$

$$n = 1, 2, 3, \dots$$

λ = Longitud de onda de la radiación característica empleada

d = Espaciado reticular

θ = Angulo del haz incidente sobre la muestra

Las posibilidades para que las distintas familias de planos reticulares de un cristal difracten la radiación se favorecen va-

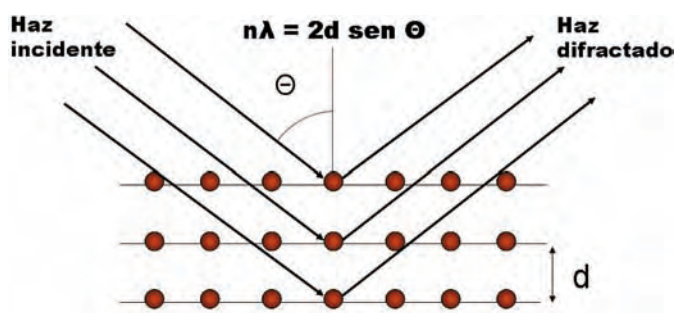


Fig. 1. Esquema de los parámetros que intervienen en la ley de Bragg.

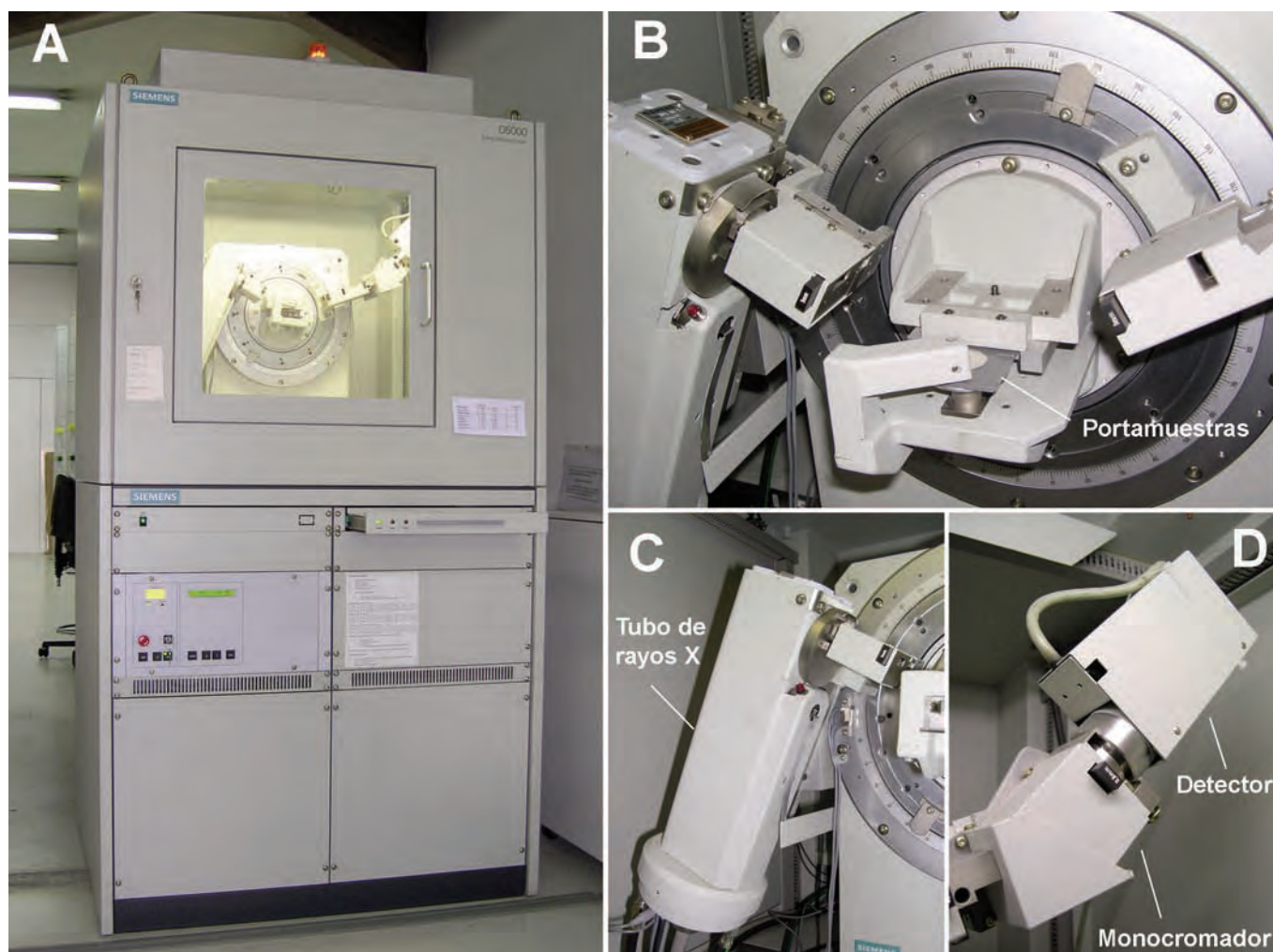


Fig. 2. Difractómetro de polvo policristalino y detalles de sus principales elementos.

riando independientemente los parámetros λ y θ . La variabilidad de λ se obtiene utilizando radiación policromática; la de θ se obtiene sometiendo el cristal a un movimiento giratorio o pulverizándolo.

Los difractómetros más utilizados se basan en el método del polvo policristalino (difractómetros de polvo) (figura 2). En ellos la muestra es molturada finamente con objeto de permitir que los diminutos cristalitos así producidos presenten todas las orientaciones posibles facilitando las condiciones para que tengan lugar las reflexiones que cumplen la Ley de Bragg. Se utiliza radiación monocromática (habitualmente radiación $K\alpha$ Cu, cuya longitud de onda es de $1,542 \text{ \AA}$)

En el difractómetro de polvo, la radiación parte del tubo de R-X e incide sobre la muestra, donde es difractada y registrada por un detector; en su recorrido encuentra un conjunto de rendijas para corregir la divergencia del haz de rayos X y un sistema monocromador. El conjunto está montado sobre un goniómetro de alta resolución, donde la

muestra gira con una velocidad angular constante (círculo θ) de forma que el ángulo de incidencia del haz primario cambia mientras que el detector gira con una velocidad angular doble alrededor de la muestra (círculo 2θ). Cada vez que la condición de la ley de Bragg es cumplida por un plano reticular de la muestra se registra una señal en el detector. Como sistema de detección se utiliza una cámara de ionización a la que se acopla un sistema de registro y, en los modernos equipos automáticos, un microprocesador que interpreta los datos.

Preparación de muestras

Según se ha señalado anteriormente los difractómetros de polvo precisan que la muestra se encuentre molturada finamente. Se trata, en consecuencia, de una técnica destructiva en la que el material analizado no puede ser reintegrado a la obra de procedencia, circunstancia que puede condicionar su utilización dentro de los bienes culturales.

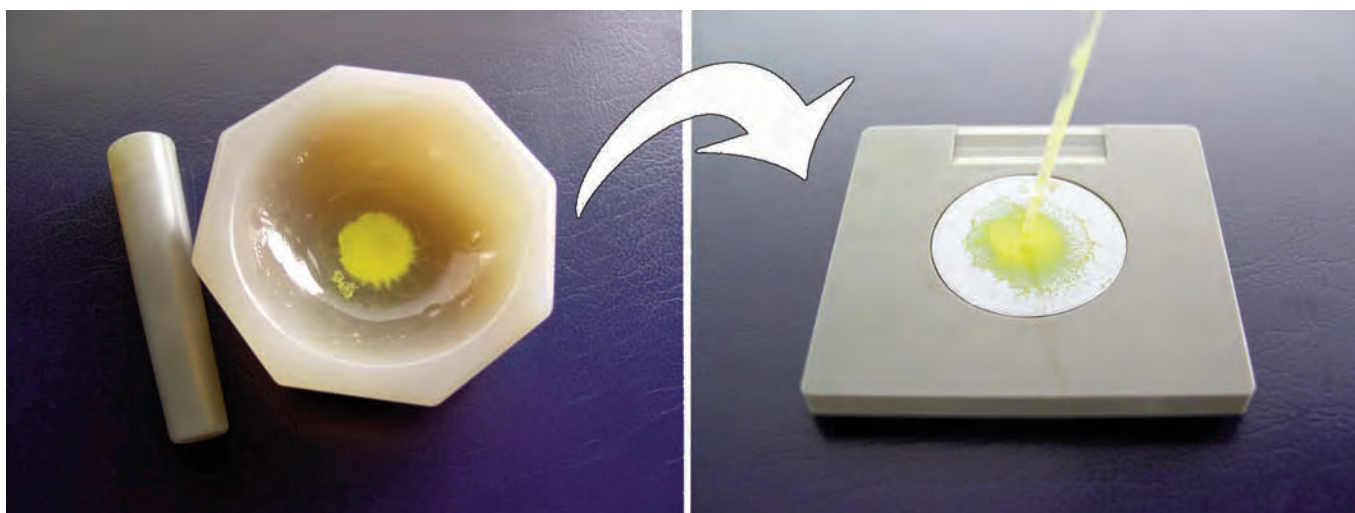


Fig. 3. Preparación de micromuestras sobre portamuestras de monocristal de silicio.

La preparación de las muestras para un difractómetro de polvo suele ser un aspecto delicado por su incidencia en la lectura final ya que es necesario conseguir un desorden aleatorio en la orientación de las partículas obtenidas tras la molienda, circunstancia que es muy difícil de conseguir en materiales con tendencia a producir una orientación preferente (fibras, minerales con exfoliación laminar, etc...). Los difractogramas de este tipo de sustancias suelen presentar distorsionadas las intensidades relativas de algunas de sus reflexiones, hecho que dificulta su cuantificación aunque no su identificación cualitativa. Un ejemplo característico de este problema se presenta en la mayor parte de los difractogramas de muestras que contienen micas o yeso (figura nº 4).

El tamaño de la molienda es otro aspecto crítico ya que deben alcanzarse, tamaños de partícula uniformes e inferiores a 20 μm . Nuestra experiencia nos señala la dificultad existente en alcanzar dicha homogeneidad en muestras en las que coexisten fases con durezas muy diferentes (un caso habitual son los morteros tradicionales de cal con carga de arena de cuarzo). Un déficit en el grado de molienda de los elementos más duros puede generar reflexiones más intensas o reflexiones preferentes.

El peso medio de muestra utilizado en un portamuestras convencional de un difractómetro de polvo es del orden de 0,5 gr. Como alternativa pueden utilizarse portamuestras realizados con soportes especiales. Tal es el caso de los portamuestras de monocristal de silicio, en los que se obtiene una elevada relación señal/ruido de fondo y permiten obtener excelentes resultados en el análisis de muestras sensiblemente más pequeñas (0,001 gr).

El método de preparación utilizado habitualmente en los laboratorios del IPHE comienza con la molienda de la micromuestra en un pequeño mortero de ágata con etanol, con objeto de obtener unas gotas de suspensión que son llevadas con ayuda de una pipeta al portamuestras de silicio. Tras la evaporación del

etanol se obtiene una fina película de material pulverizado apto para ser analizado (figura nº 3). La totalidad de los difractogramas que se presentan en este artículo han sido obtenidos a partir de micromuestras preparadas mediante este método.

Interpretación de resultados

Cada especie cristalina queda definida por un conjunto de planos reticulares característico que permite su identificación y distinción de otras fases. En este sentido un difractograma no es sino un gráfico donde aparece registrado el conjunto de planos reticulares detectados en el estudio de una muestra (figura 4).

En su primera etapa, el objetivo de la difracción de rayos X era el conocimiento de los parámetros que definían la estructura cristalina de las sustancias analizadas. En la actualidad podemos operar en sentido inverso, procediéndose a la identificación de una sustancia problema mediante comparación de sus parámetros cristalográficos con los contenidos en una base de datos. A título de ejemplo, la base de datos PDF incluye en su última revisión 477.000 patrones de fases cris-

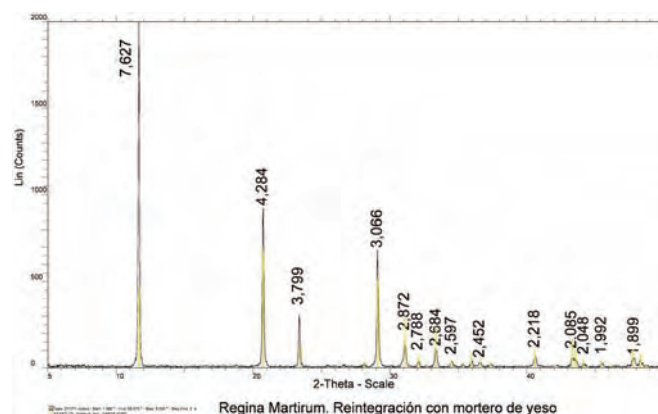


Fig. 4. Difractograma de un mortero de yeso donde se observa la respuesta anómala de la reflexión basal de este mineral (7.62 Å)

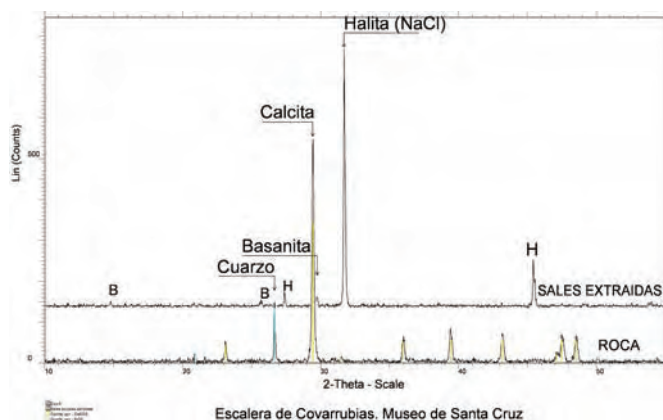


Fig. 5. Difractograma general de una muestra de roca y su extracto salino.

talinas, agrupados en diferentes subbases (inorgánicos, orgánicos, minerales, metales, cerámicas, cementos, etc.).

La interpretación de un difractograma puede ser muy sencilla en el caso de sustancias puras o de mezclas simples, complicándose a medida que aumenta el número de sustancias presentes y, especialmente, el porcentaje en que aparecen. El uso de programas de identificación automática interaccionando con una base de datos puede facilitar notablemente dicha labor; dichos programas pueden actuar con criterios de búsqueda restrictivos, no sólo dentro de una subbase de datos sino composicionales (por ejemplo, realizando búsquedas utilizando como criterio la presencia o ausencia de uno o varios elementos).

Algunos métodos especiales de preparación y concentración de muestras

A pesar de la fiabilidad de la difracción de rayos X para la identificación de fases cristalinas, en la práctica puede ser difícil identificar fases que aparezcan en muy pequeñas proporciones en una mezcla de sustancias. Tal puede ser el caso de algunos minerales que aparecen como accesorios o trazas en el estudio de rocas, por quedar sus reflexiones –de muy baja intensidad– reducidas en número o mezcladas con el ruido de fondo de los difractogramas. Los problemas generados por el ruido se complican aún más cuando coexisten fases amorfas y cristalinas (materiales cerámicos, por ejemplo).

En algunos casos puede recurrirse a métodos de concentración de muestras (separación mediante líquidos densos, separación magnética, ...) y analizar por separado dichas fases. Dentro del estudio de los materiales pétreos en bienes culturales pueden citarse dos casos cotidianos: la presencia de sales solubles y los minerales de la arcilla en rocas carbonatadas:

- Las sales solubles (cloruros, sulfatos, nitratos, carbonatos, ..) son responsables de muchos de los procesos de deterioro que aparecen en la piedra monumental,

mostrando una gran efectividad incluso en muy bajas proporciones. Su detección puede pasar inadvertida en un análisis general de la roca. Por ello, en este tipo de muestras se procede, además del análisis general de la roca, a la extracción de las sales ocluidas en el sistema poroso mediante disolución en agua desionizada, filtrado y evaporación del lixiviado obtenido, analizándose mediante DRX las sales así recristalizadas (figura 5).

- Las rocas carbonatadas (calizas, dolomías) suelen presentar un pequeño porcentaje de fracción arcillosa que, por su escasa proporción, pequeño tamaño de partícula y por aparecer dispersas en la matriz de la roca puede pasar desapercibida en un difractograma general. La presencia de algunos tipos de arcillas, por su carácter absorbente o expansivo, pueden jugar un papel notable en la durabilidad de la roca por lo que resulta conveniente su identificación. Para su extracción puede recurrirse a la eliminación de los carbonatos mediante ataque ácido de la roca, procediéndose a la concentración mediante centrifugación (o decantación) del residuo inerte obtenido (figura 6).

En el caso de las arcillas, la correcta determinación de los minerales exige técnicas especiales de preparación de muestras. Dichas técnicas se basan en la obtención de suspensiones de arcilla en agua que se dejan evaporar sobre un portamuestras (habitualmente un vidrio plano) para obtener “agregados orientados”. Se trata en este caso de potenciar la orientación preferente de las diminutas partículas laminares de este tipo de minerales. Este efecto (indeseable en otras muestras) permite potenciar notablemente las reflexiones basales, facilitando su identificación. Los agregados orientados son sometidos a secuencias analíticas que permitirán discriminar en distintos tipos posibles de minerales de la arcilla :

- Agregados orientados sin tratar
- Agregados orientados solvatados con etilén-glicol
- Agregados orientados calentados a 550 °C

Aplicaciones de la DRX y ejemplos prácticos

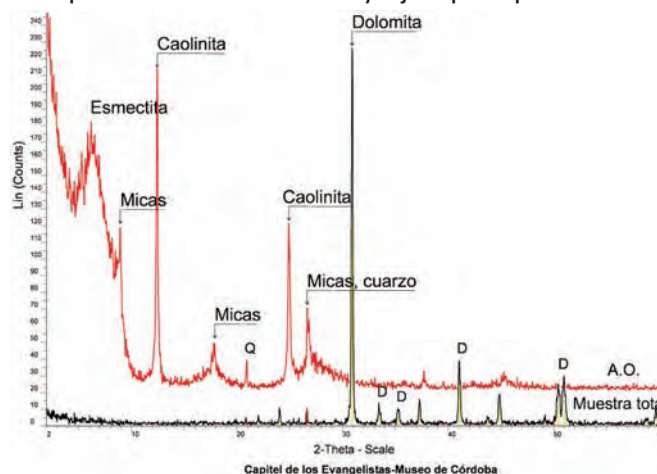


Fig. 6. Difractograma de una muestra caliza y del residuo insoluble presente en la misma.

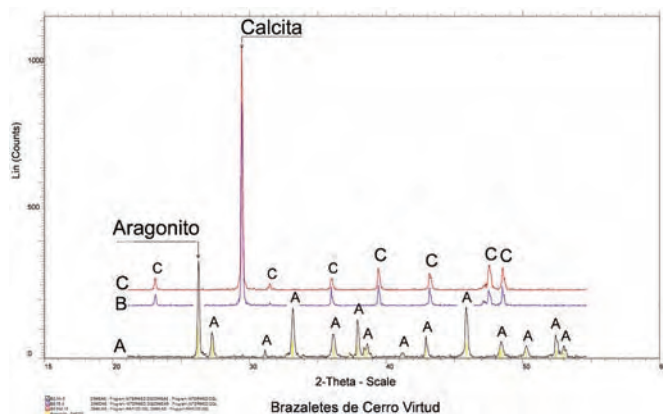


Fig. 7. Difractogramas de muestras de brazaletes neolíticos de aragonito (A), caliza (B) y mármol (C)

La difracción de rayos X no es una técnica específica para el estudio de bienes culturales. Su uso en este sector, como en cualquier otro campo, queda supeditado a la presencia de fases cristalinas. Entre las distintas aplicaciones podemos señalar:

- Identificación de minerales en los materiales pétreos y sus productos de deterioro. Dentro de este grupo incluimos la identificación de eflorescencias salinas, costuras de sulfatación, etc.
- Morteros, revocos, cementos.
- Pátinas
- Metales y sus productos de alteración
- Fases cristalinas en materiales cerámicos
- Pigmentos minerales
- Compuestos inorgánicos
- Compuestos orgánicos cristalinos
- etc...

Con objeto de ilustrar las posibilidades de la técnica en el estudio de los bienes culturales, se han seleccionado algunos ejemplos prácticos, correspondientes a casos reales.

Ejemplo 1

Las sustancias polimorfas son aquellas que presentan idéntica composición química y diferente estructura cristalina; tal es el caso del carbonato cálcico, que puede presentarse en forma de *calcita*, *aragonito* o *vaterita*. En la figura 7 se ha representado los difractogramas obtenidos en el análisis de muestras extraídas de unos brazaletes neolíticos elaborados con conchas marinas, caliza y mármol, identificándose *aragonito* en el primero de ellos y *calcita* en los dos restantes.

Observamos como mediante DRX no existen problemas para la identificación de fases polimorfas, como en el caso del brazalete de *aragonito*, cuyo difractograma es

sustancialmente distinto del de la calcita (brazaletes de caliza y mármol).

Los difractogramas de los brazaletes de caliza y mármol son similares ya que en ambos tipos de roca la *calcita* es el mineral petrográfico principal. De ello puede concluirse que para poder catalogar petrográficamente una roca es preciso conocer, además de su composición mineralógica, la textura y estructura de los granos minerales que la forman, debiendo recurrirse para ello a técnicas complementarias (microscopía óptica de luz polarizada, ...)

La difracción de rayos X es igualmente eficaz en el análisis de fases que pueden presentarse con distinto estado de hidratación como puede ser el caso del sulfato cálcico (yeso, bassanita, anhidrita), la cal (viva, apagada o carbonatada), etc...

Ejemplo 2

El difractograma de la figura 8 ha sido realizado sobre muestras extraídas de los productos de deterioro desarrollados sobre un plomo con inscripciones ibéricas de la Necrópolis del Cigarralejo. Para su resolución se ha recurrido al uso combinado de bases de datos de minerales y compuestos orgánicos, lo cual ha permitido la identificación de *hidrocerusita* (hidroxicarbonato de plomo, producto frecuente en la alteración de este metal), así como *hidroxiformiato* y *formiato de plomo*, compuestos orgánicos cuya presencia suele atribuirse a la liberación de vapores de ácido fórmico, producidos por las maderas empleadas en almacenaje o exposición, o al empleo de pinturas alquídicas.

Ejemplo 3

Los materiales cerámicos tradicionales son productos elaborados a partir de la cocción de pastas arcillosas. Durante el proceso, al menos uno de los componentes permanece en estado sólido mientras que el resto funde produciendo una mayor o menor cantidad de fase vítrea.

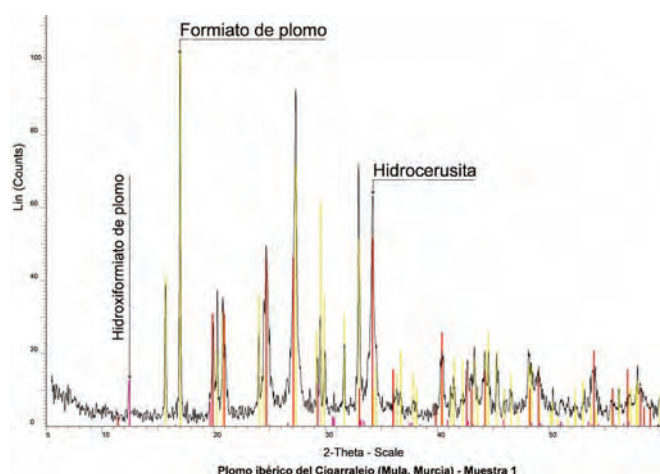


Fig. 8. Difractograma de productos de corrosión desarrollados sobre el plomo del Cigarralejo.

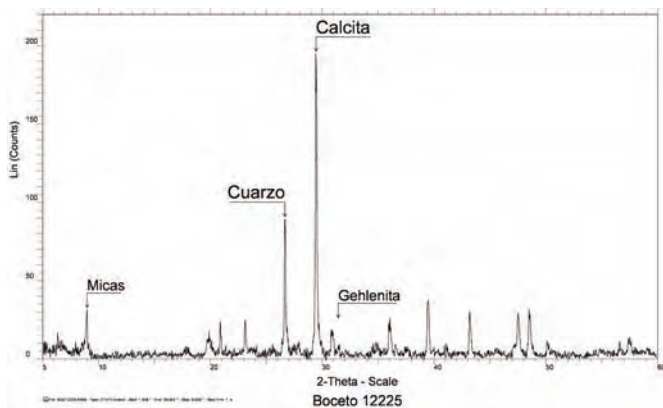


Fig. 9. Difractograma de una arcilla cálcica con bajo grado de cocción.

En el análisis del producto cocido pueden establecerse tres grupos de materiales:

- Fases amorfas (no analizables mediante DRX)
- Fases térmicamente resistentes, heredadas de la composición original de las pastas, entre las que el cuarzo aparece como mineral casi omnipresente.
- Fases neoformadas durante la cocción. En las cerámicas elaboradas con pastas cálcicas ó calcico-magnésicas es habitual la aparición de algunos silicatos y aluminosilicatos (diópsido, gehlenita, wollastonita,...) cuya presencia guarda relación tanto con la composición original de la pasta como con la temperatura alcanzada durante la

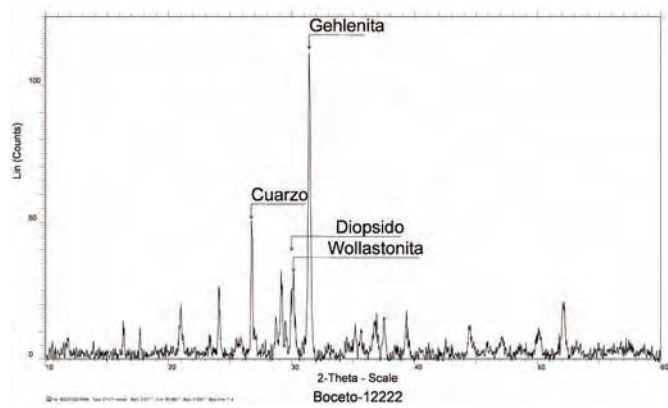


Fig. 10. Silicatos cálcicos neoformados durante la cocción de una pasta cálcica.

cocción; su identificación permite, en consecuencia, obtener información relativa a la técnica de ejecución.

Los difractogramas de las figuras 9 y 10 han sido realizados sobre muestras extraídas de la colección de bocetos cerámicos de Salzillo, correspondiendo en ambos casos a pastas cálcicas. En el primero de ellos la calcita presenta una reflexión importante, que nos señala un bajo grado de cocción, donde las temperaturas alcanzadas no han logrado la descomposición térmica de este mineral, mientras que el segundo de los casos, la calcita ha sido destruida durante la cocción, observándose la presencia de gehlenita, diópsido y wollastonita como fases cálcicas neoformadas.

3.7. Fluorescencia de rayos X mediante equipo portátil aplicada al estudio y conservación del Patrimonio Cultural

Clodoaldo Roldán García

Instituto de Ciencia de los Materiales (ICMUV). Universidad de Valencia.

David Juanes Barber

Instituto del Patrimonio Histórico Español (IPHE).

La particularidad de las obras de arte al ser piezas únicas de incalculable valor histórico y artístico impone severas limitaciones a las técnicas analíticas que se utilicen para su caracterización, por lo que un aspecto importante debe ser su capacidad de no ser agresiva ni destructiva para la obra. La Fluorescencia de Rayos-X Dispersiva en Energía (EDXRF) es una técnica analítica ampliamente aplicada en la caracterización del Patrimonio Cultural desde finales de los años 50 (Hall, 1960) que tiene la cualidad de no alterar la muestra durante el proceso de medida y, además, permite analizar obras sin establecer contacto físico con las mismas. Por este motivo, la EDXRF es actualmente (VVAA., 2000; Van Grieken & Janssens, 2005) una herramienta de gran utilidad en los museos y centros de conservación y restauración. La miniaturización, durante la última década, de las fuentes de rayos-X y de los nuevos detectores de semiconductor refrigerados termoelectricamente ha permitido desarrollar sistemas de análisis EDXRF versátiles, portátiles y fácilmente transportables (Cesareo *et al.*, 1999; Leutenegger *et al.*, 2000, Ferrero *et al.*, 2002) que posibilitan la realización de análisis multielementales *in situ*, sin tomar muestras y evitando así desplazamientos de los objetos que, además de ser extremadamente costosos, pueden atentar contra su integridad. Así pues, podemos considerar que la EDXRF es una técnica de análisis bien consolidada para el análisis no destruc-

tivo, cualitativo y cuantitativo de elementos químicos presentes en objetos del patrimonio cultural (pigmentos, cerámica, vidrio, aleaciones metálicas, papel, etc.).

Principio físico de la XRF e instrumentación

La fluorescencia de rayos-X (XRF) es la radiación electromagnética originada por las transiciones electrónicas que tienen lugar entre capas profundas de la estructura atómica de los átomos. Estas transiciones están inducidas por radiación electromagnética o partículas cargadas. La radiación XRF emitida es característica de los elementos químicos presentes en la muestra de manera que la energía de la radiación está relacionada con el tipo de átomos y la intensidad de la radiación varía con la abundancia de éstos en la muestra analizada.

El modelo cuántico del átomo muestra a los electrones confinados en niveles y subniveles de energía distribuidos alrededor del núcleo. El espectro de líneas XRF de un elemento se origina cuando uno o más electrones son expulsados de los niveles internos de los átomos a los que están ligados, creándose vacantes en uno o más orbitales y convirtiendo a los átomos en iones inestables. Para que los átomos alcancen de

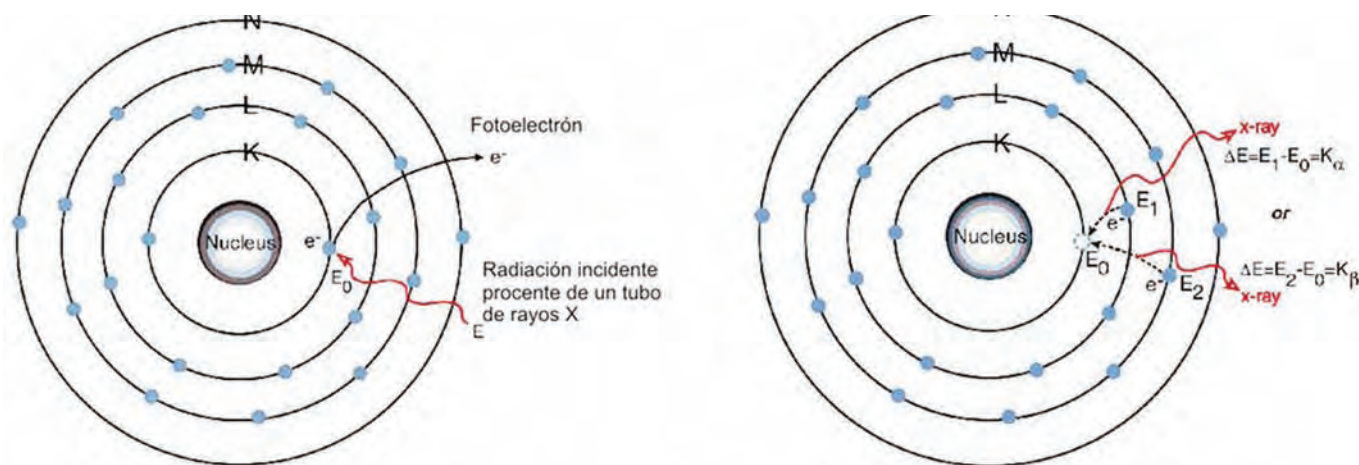


Figura 1. Generación de la fluorescencia de rayos X

nuevo un estado más estable las vacantes de las capas internas son ocupadas por los electrones de orbitales superiores. En estas transiciones los electrones sufren pérdidas de energía que pueden dar lugar a fotones denominados rayos X (figura 1). Así, la creación de una vacante en la capa K ($n=1$) es seguida por una sucesión de transiciones espontáneas de electrones, cada una llena una vacante en un nivel inferior produciéndose la emisión de un rayo X, dejando a su vez una vacante en un nivel superior.

El resultado de este proceso en un gran número de átomos es la generación simultánea de series K, L, M, etc., de rayos X formando un espectro para cada elemento. Como la transición electrónica corresponde a la diferencia de energía entre dos orbitales atómicos, el fotón emitido tiene una energía característica que se corresponde con la diferencia de estos dos niveles, y por tanto, es distintivo del átomo. Las transiciones son prácticamente espontáneas, produciéndose dentro del intervalo de los 10^{-12} y 10^{-14} segundos después de la creación de la vacante electrónica en la capa.

El espectro de rayos X se origina al producirse el llenado de una vacante en los orbitales internos. Estos orbitales no se hayan afectados sustancialmente por la valencia, por lo que las líneas de emisión no presentan una variación periódica con el número atómico Z , así que no dependen, en primera aproximación, del estado químico del elemento. Sin embargo, la energía de las líneas emitidas sí que presenta una dependencia con el número atómico Z , como ya puso de manifiesto Henry Moseley en 1913.

$$E = k_1(Z - k_2)^2$$

Donde E y Z son la energía de la línea emitida y el número atómico del elemento, y k_1 y k_2 son diferentes constantes para cada línea; k_2 corrige el efecto que producen los electrones atómicos al reducir la carga efectiva del núcleo.

Los espectrómetros portátiles de fluorescencia de rayos-X dispersiva en energía (EDXRF) constan de: a) un generador de rayos-X que emite la radiación que excita la fluorescencia de la muestra; b) un detector de la radiación de fluorescencia emitida por la muestra al ser excitada por los rayos-X del generador; c) un sistema de adquisición y procesamiento de la señal electrónica generada en el detector que nos da información de la energía e intensidad de cada línea de fluorescencia del espectro. Nos referiremos exclusivamente a tubos generadores de rayos-X y a detectores de semiconductor. Tanto el tubo como el detector de rayos-X han de ser de reducidas dimensiones y constituyen la parte portátil del espectrómetro, ambos están montados sobre un soporte articulado con suficientes grados de libertad para optimizar la geometría de medida.

Entre las ventajas de los espectrómetros portátiles EDXRF podemos señalar las siguientes:

1. Permiten realizar análisis *in situ*, desplazando el espectrómetro donde está la obra de arte y evitando así los movimientos de éstas.
2. No es necesario realizar toma de muestras sobre la obra. Son análisis no destructivos, de manera que la obra no sufre agresiones y queda inalterada tras el proceso de análisis.
3. Se obtiene una información multielemental en un breve periodo temporal. Esto es, se identifican, simultáneamente, los elementos químicos presentes en la muestra en concentración suficiente para ser detectados.

No obstante, la espectrometría EDXRF mediante equipo portátil está sujeta a limitaciones:

1. Es difícil detectar elementos ligeros con número atómico inferior al fósforo ($Z < 15$).
2. Es una técnica elemental que puede identificar elementos químicos pero no los compuestos o moléculas de los que estos forman parte.
3. Debido a la atenuación que sufren los rayos-X al atravesar medios materiales, la información queda restringida a las capas superficiales del objeto analizado (hasta varias decenas de micras). Así pues, es necesario considerar el efecto matriz, es decir que la intensidad de la emisión fluorescente de cada elemento está determinada no solo por su concentración sino que debido a la atenuación, también por la matriz en la que está inmerso el elemento químico.
4. La rapidez de la técnica permite realizar numerosos análisis a lo largo del objeto con el fin de detectar heterogeneidades. Además permite optimizar la toma de muestras para otro tipo de estudios.

141

La cantidad mínima detectable de cada elemento (límite de detección) depende de las características del espectrómetro: detector (eficiencia, resolución energética, etc.), espectro de energías e intensidad de la radiación generada por el tubo de rayos-X (ánodo, potencial de excitación, intensidad de corriente, etc.).

Espectrómetros portátiles.

Estos espectrómetros están diseñados para realizar análisis no destructivos *in situ* y constituyen sistemas simplificados en los que prima la reducción de peso y dimensiones. La fuente de radiación primaria es, normalmente, un tubo de rayos-X cuyas características influyen en los límites de detección: los tubos con ánodos ligeros y de bajo voltaje no son adecuados para excitar las líneas de fluorescencia K de elementos como Ag, Sn y Sb; tubos con ánodos de peso atómico medio y de alto voltaje permiten excitar un rango energético más amplio, aunque son sistemas más complejos y de mayor peso.

Elementos de análisis	Material del ánodo	Voltaje el ánodo(kV)	Corriente de tubo (mA)	Refrigeración
P, S, Cl	Ca (líneas-K)	8 - 10	0.1 - 1	Aire
P, S, Cl	Pd (líneas-L)	3 - 5	0.1 - 1	Aire
Cl, K, Ca	Ti (líneas-L)	10	0.1 - 1	Aire
K - Y (líneas-K) Cd - U (líneas-L)	Mo (líneas-K)	30	0.1 - 1	Aire
K - Sn (líneas-K) Cd - U (líneas-L)	Pd (líneas-K)	35	0.1 - 1	Aire
K - Sn (líneas-K) Tb - U (líneas-L)	W	35	0.1 - 1	Aire
K - Sn (líneas-K) Tb - U (líneas-L)	W	50	0.1 - 1	Aire

TABLA I. Características de tubos de rayos-X portátiles acordes con los elementos que se desea analizar (Cesareo, et al., 1999).

Elementos de análisis	Si(Li)	HPGe	Si-PIN	Si-drift
Área (mm ²)	10		7	3.5
Resolución energética (FWHM a 5.9 keV)	130-140 eV	140 - 150	160-180 eV	140-160 eV
Rango energético (keV)	1 - 50	1 - 120	2 - 30	2 - 30
Eficiencia (fuente puntual a 1cm)	0.8	2.5	0.55	0.3
Shapping time (s)	6 - 12	6	12	2
Refrigeración	Nitrógeno líquido	Nitrógeno líquido	Peltier	Peltier

TABLA II. Características de detectores de rayos-X.

Materiales	Preguntas sobre:	Problemas de conservación:
1. Metales	1. Procedencia	1. Tecnología de producción
2. Cerámicas	2. Datación	2. Tecnología de soldaduras
3. Piedras	3. Rutas comerciales	3. Tratamientos de superficie
4. Mármoles	4. Autenticación	4. Corrosión
5. Piedras preciosas	5. Origen	5. Decoloración
6. Madera	6. Tecnología	6. Pátinas
7. Pape	7.	7. Deterioro ambiente
8. Cuero		8.
9. Porcelana		
10. Vidrios		
11. Tintas		
12. Pigmentos		
13.		

TABLA III. Materiales y cuestiones frecuentes a los que la EDXRF puede dar respuesta

En cuanto al sistema de detección existen diferentes opciones basadas en la utilización de detectores de semiconductor. Detectores de Si(Li) y HPGe son opciones con excelentes prestaciones pero presentan el problema de que necesitan ser refrigerados por nitrógeno líquido lo que limita en parte su portabilidad. El desarrollo en las últimas décadas de detectores de semiconductor refrigerados por efecto Peltier ha permitido el desarrollo de detectores como los Si-PIN y Si-Drift cuyas prestaciones son comparables a los anteriores pero que presentan la ventaja de no necesitar nitrógeno líquido para la refrigeración, lo cual ha permitido reducir las dimensiones y aumentar la portabilidad.

En las Tablas I y II se muestran las características de tubos de rayos-X y detectores de semiconductor que permiten configurar diferentes espectrómetros EDXRF portátiles.

Aplicaciones

El empleo de espectrómetros EDXRF portátiles está cada vez más extendido en el campo de análisis de objetos del Patrimonio Cultural. La portabilidad del sistema es imprescindible ya que, en la mayoría de casos no está permitido el análisis del objeto fuera de museos o lugares de exposición. La portabilidad, unida al carácter no destructivo de la técnica, abre la posibilidad de analizar obras de arte que nunca han sido analizadas y de constituir una excelente herramienta de apoyo para conservadores y restauradores, ya que aporta información elemental de la obra en tiempo real.

Antes de pasar a detallar algunas actuaciones en el análisis de obras de arte, en la Tabla III, presentamos ejemplos de materiales y de diferentes cuestiones planteadas por conservadores, restauradores e historiadores a las que la técnica puede dar respuesta.

Análisis de pigmentos del retablo “La duda de Santo Tomás” (Marzal de Sas, 1400, Santa Iglesia Catedral de Valencia).

Se trata de un óleo sobre tabla (Figura 2) que presentaba daños ocasionados por un incendio producido en la Catedral de Valencia durante la Guerra Civil Española. La restauración, realizada por el Centro Técnico de Restauración de la Generalitat Valenciana, se ha complementado con análisis EDXRF de los pigmentos de las zonas en buen estado de conservación y de las zonas deterioradas (Ferrero et al., 2002).

La zona más deteriorada corresponde a la capa de Santo Tomás debido a que las altas temperaturas alcanzadas durante el incendio provocaron la aparición de “ampollas” en la capa pictórica superficial ya que probablemente se utilizó un aglutinante graso con el pigmento. Esta zona fue objeto de una

intervención anterior que eliminó prácticamente toda la capa pictórica dejando algunos restos del pigmento original. En los espectros EDXRF de las zonas que han conservado la capa de pigmento (línea continua, figura 3) se puede observar que el cobre es el elemento mayoritario (azurita) y que, en menor proporción, se encuentra el plomo y trazas de hierro y calcio. En los espectros EDXRF de las zonas en que se eliminó la capa pictórica (línea discontinua, figura 3) aparece el plomo como elemento mayoritario procedente de la preparación con trazas de cobre (restos de la capa pictórica original), hierro y calcio.

Otro dato significativo de esta obra es que el plomo es un elemento presente en todos los espectros excepto en la túnica anaranjada y en los dorados por lo que podemos inferir que el autor utiliza el albayalde en mezclas con otros pigmentos para conseguir diferentes tonalidades y quizás en la última capa de la preparación, excepto en los casos citados. La ausencia de plomo en la composición de los pigmentos de la túnica anaranjada podría explicarse por la incompatibilidad entre el pigmento naranja utilizado y los compuestos de plomo. El autor emplea un pigmento naranja a base de arsénico (probablemente oropimente) mezclado con un pigmento a base de



Figura 2. La duda de Santo Tomás (Marzal de Sas, 1400; Santa Iglesia Catedral de Valencia)

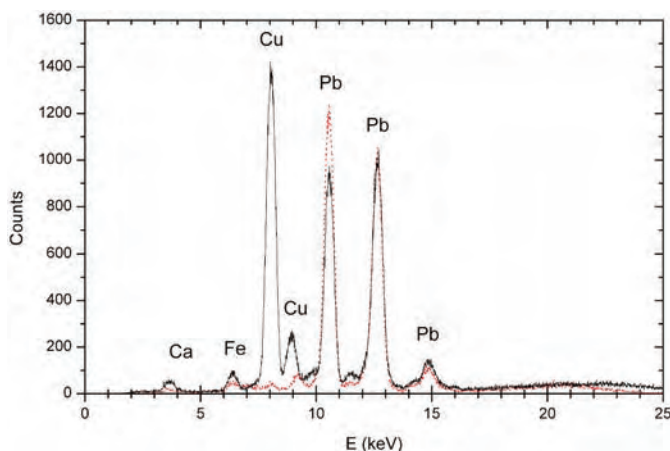


Figura 3. Espectro EDXRF de la zona deteriorada del retablo "La duda de Santo Tomás". Línea continua: capa con pigmento original. Línea discontinua: capa sin pigmento

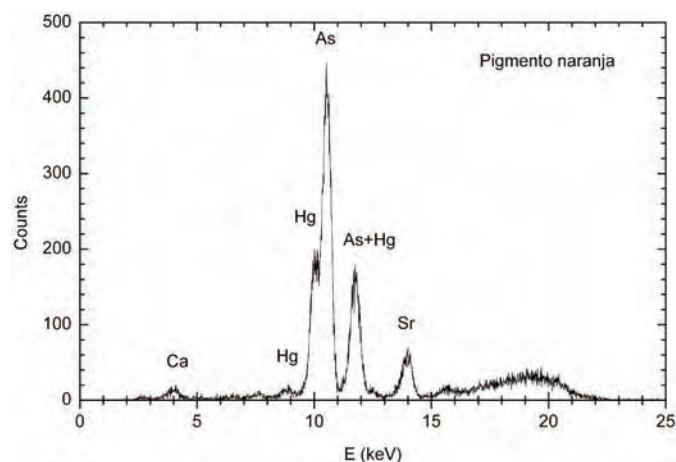


Figura 4. Espectro EDXRF del pigmento naranja del retablo "La duda de Santo Tomás"

mercurio (bermellón) y ha evitado mezclarlo con compuestos de plomo, lo cual indica que conocía la degradación de los compuestos de arsénico en presencia de plomo. En la figura 4 se puede observar el espectro EDXRF del pigmento naranja donde se aprecian los picos de arsénico y mercurio y la ausencia de plomo, lo que sugiere que el blanco de plomo no está mezclado con el pigmento y que tampoco está presente en la preparación debido a la incompatibilidad entre pigmentos de arsénico y pigmentos de plomo.

Anuncio del ángel a San Joaquín entre los pastores (1507, Museo de BBAA de Valencia)

San Antonio Abad (Segunda década del siglo XVI, Museo de BBAA de Valencia)

Retablo de San Miguel (1527, Museo Catedralicio de Valencia)

San Juan Bautista (1525-30, Museo de BBAA de Valencia)

Cristo atado a la columna (1535, Iglesia de San Juan, Alba de Tormes, Salamanca)

Bautismo de Cristo en el Jordán (1535, Museo Catedralicio de Valencia)

Adoración de los pastores (1529-1532, Museo Catedralicio de Segorbe)

Calavera (Memento Mori) (1540, Museo de BBAA de Valencia)

Caída de Saulo (1545, Museo Catedralicio de Valencia)

- Juan de Juanes:

Bodas místicas del Venerable Agnesio (1553-58, Museo de BBAA de Valencia)

Caracterización de pintura medieval valenciana

Numerosas tablas medievales han sido analizadas durante su proceso de restauración en el Departamento de Conservación y Restauración del Museo de Bellas Artes de Valencia. Autores anónimos y de prestigio como Vicent Macip y Joan de Joanes han sido ampliamente estudiados. Estos estudios han proporcionado información importante como pigmentos utilizados y composiciones relativas en el cuadro, presencia de elementos indicativos de restauraciones agresivas, análisis de zonas degradadas para su comprensión, ayuda para la futura conservación, etc.

Se presentan resultados de un grupo de obras del periodo Gótico y Renacentista Valenciano, que abarca los siglos XIV-XV y XV-XVI, respectivamente:

- *Retablo de Santa Bárbara* (Anónimo, siglo XIV. Ayuntamiento de Cocentaina, Alicante)
- Miguel Alcañiz: *Retablo de la Santa Cruz* (1408-1447. Museo de BBAA de Valencia)
- Vicente MACIP:

Santa Ana con la Virgen y el niño en compañía de María Magdalena (1507, Museo de BBAA de Valencia)

Como ejemplo presentamos los resultados del análisis de pigmentos amarillos y rojos. En el análisis de las diferentes obras se han encontrado tres tipos de pigmentos amarillos y ocre. En algunas zonas amarillas analizadas, los espectros EDXRF muestran la presencia conjunta de plomo y estaño como elementos constituyentes de la zona de análisis (figura 5a), lo que es compatible con el uso de amarillo de plomo y estaño (giallolino). Otras zonas analizadas muestran la presencia de plomo como elemento mayoritario (figura 5b) lo que sugiere que en estos casos se pudo utilizar litargirio o un colorante de origen orgánico mezclado con blanco de plomo.

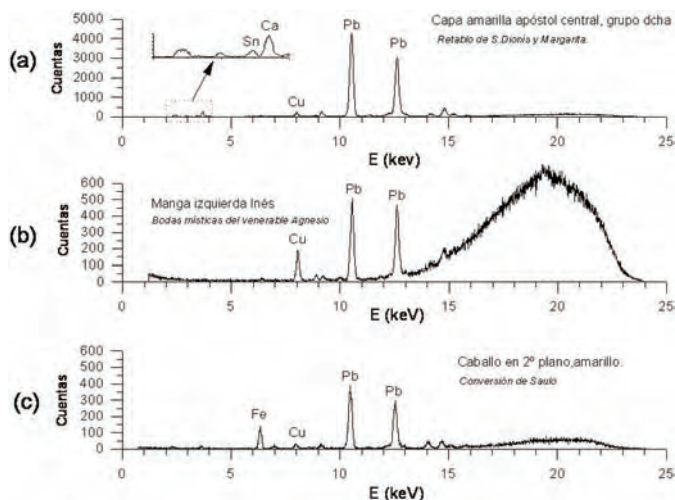


Figura 5: Espectros EDXRF de los tres tipos de pigmentos amarillos y ocre encontrados en las tablas analizadas

Los tonos ocre presentan un espectro EDXRF (figura 5c) que indica una importante presencia de hierro en la zona de análisis lo que sugiere la utilización de un pigmento basado en óxidos de hierro como la limonita.

Se han encontrado tres tipos de espectros EDXRF generados en las zonas rojas analizadas. El primero se caracteriza por la presencia de mercurio en su espectro EDXRF lo que sugiere que se trate de bermellón (figura 7a). El segundo pigmento rojo encontrado muestra la presencia predominante de los picos correspondientes a las líneas L del plomo en el espectro EDXRF, y trazas de otros elementos (cobre y calcio) (figura 6b). La ausencia de otros elementos en la zona de análisis sugiere la utilización de un colorante rojo de origen orgánico, o el uso de un pigmento inorgánico como el minio de plomo.

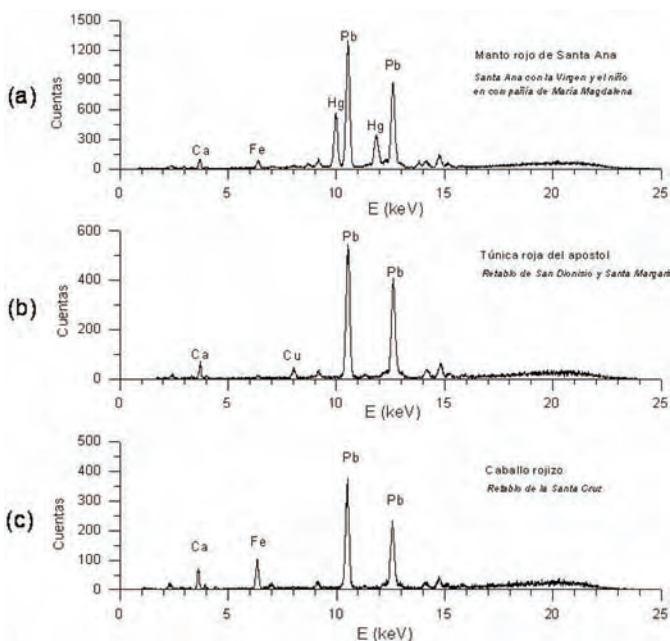


Figura 6: Espectros EDXRF de cada uno de los tres tipos de pigmentos rojos encontrados en las tablas analizadas.

Por último, el tercer pigmento rojo encontrado, proporciona un espectro EDXRF con un pico asociado a la línea FeKa más intenso que los anteriores (figura 6c), lo que sugiere que este pigmento esté basado en algún óxido de hierro y, por tanto, que se trate de una tierra (Juanes, 2002).

Análisis de las aleaciones del Tesoro de Cheste (s. IV-III, a.C. Museo de Historia de Valencia)

Presentamos los análisis no destructivos mediante EDXRF de las piezas de oro que integran el Tesoro de Cheste (Valencia) conservado en la actualidad en el Museo de Historia de Valencia. Las piezas de oro analizadas son: un collar (torques), tres colgantes y una fíbula. Este conjunto de piezas son representativas de las joyas de la sociedad ibérica de la región edetana, y su producción y uso se fecha entre los siglos IV y III a.C. Los análisis EDXRF se han llevado a cabo *in situ* en el Museo de Historia de Valencia mediante un espectrómetro portátil. La interpretación de los espectros EDXRF y su comparación con aleaciones patrón nos ha permitido la caracterización y discriminación de las piezas que integran el tesoro a partir de las concentraciones de Au, Ag y Cu.

Los espectros EDXRF de los 16 puntos analizados (figura 7) muestran oro, cobre y plata como elementos constituyentes de la aleación. En la figura 8 aparece a modo de ejemplo uno de los espectros obtenidos en los que se puede ver claramente la presencia predominante de los picos asociados a las líneas $L_{\alpha 1}$ y $L_{\beta 1}$ del oro y de picos de menor intensidad asociados a las líneas K_{α} del cobre y la plata.

Los resultados obtenidos quedan reflejados en el diagrama ternario de la figura 9 y en la Tabla IV (Ferrero et al., 2005). De ellos se desprende que el collar y los colgantes fueron ela-

145



Figura 7. Componentes del Tesoro de Cheste (Museo de Historia de Valencia) con indicación de los puntos analizados mediante EDXRF.

PUNTO	PIEZA	Cu (%)	Ag (%)	Au (%)
Cheste01	TORQUE	6 ± 1	5 ± 1	89 ± 4
Cheste02	TORQUE	5 ± 1	6 ± 1	89 ± 4
Cheste03	TORQUE	6 ± 1	5 ± 1	90 ± 4
Cheste04	TORQUE	5 ± 1	5 ± 1	89 ± 4
Cheste05	CILINDROCOLGANTE A	3,9 ± 0,6	5 ± 1	91 ± 4
Cheste06	CILINDROCOLGANTE A	1,8 ± 0,3	4,5 ± 0,8	94 ± 5
Cheste07	CUERPOCOLGANTE A	3,7 ± 0,6	5 ± 1	91 ± 4
Cheste08	CUADRADOCOLGANTE B	4,7 ± 0,8	4,5 ± 0,8	91 ± 4
Cheste09	CILINDROCOLGANTE B	4,9 ± 0,8	4,4 ± 0,8	91 ± 4
Cheste10	CUERPO COLGANTE B	5 ± 1	4,8 ± 1,1	90 ± 4
Cheste11	SOLDADURA COLGANTE C	10 ± 2	16 ± 3	74 ± 4
Cheste12	CILINDRO COLGANTE C	3,1 ± 0,5	5 ± 1	92 ± 5
Cheste13	CUERPO COLGANTE C	3,5 ± 10,6	4,6 ± 0,8	92 ± 5
Cheste14	CUERPO FIBULA	5,1 ± 0,8	11 ± 2	84 ± 4
Cheste15	CUERPO FIBULA	4,8 ± 0,8	11 ± 2	85 ± 4
Cheste16	AROFIBULA	5,7 ± 0,9	12 ± 2	83 ± 4

TABLA IV: Composición (% en peso) de la aleación en cada uno de los puntos analizados.

146

borados haciendo uso de una aleación de oro, plata y cobre con valores comprendidos en torno al 90% de oro, 5% de plata y 5% de cobre (tabla IV). Se han detectado singularidades en cuanto a la composición de la aleación en el punto 11 del torques, donde se midió una zona de soldadura (tabla IV). Hemos de señalar que no se ha podido acceder a otros puntos de soldadura diferentes al señalado anteriormente debido, por una parte a dificultades asociadas a sus disposiciones geométricas y por otra a un tamaño excesivo del haz comparado con la zona de soldadura que nos impedía acotar con precisión el punto de análisis. Los puntos 14, 15 y 16 que corresponden a la fíbula, presentan un aumento de la ley de la plata (11% en peso) y una disminución de la del oro (84% en peso) en comparación con las aleaciones del collar y los colgantes.

Análisis de los pigmentos de azul cobalto empleados en cerámica valenciana de los siglos XIV-XX.

De las producciones de loza medieval valenciana la que ha sido menos estudiada, aún siendo la más numerosa, es la decorada en azul. Los alfares medievales valencianos de Manises y Paterna, entre otros, produjeron una ingente cantidad de loza decorada en azul creando un producto

utilitario de difusión masiva cuya producción se extiende hasta tiempos modernos. ¿Qué tipo de minerales de cobalto se utilizan en la decoración azul?, ¿de dónde procede el mineral?, ¿de pequeñas explotaciones locales o de los grandes centros de producción europeos o asiáticos?, ¿cuáles son las rutas de comercialización del mineral? Las respuestas a estas y otras cuestiones hay que buscarlas en el estudio sistemático y exhaustivo del pigmento azul usado en la loza valenciana desde principios del siglo XIV hasta los tiempos modernos.

Un corte estratigráfico de un área sin policromía de una cerámica tipo consta de una capa de vidriado, en nuestro caso de espesor inferior a 200 mm, sobre el cuerpo cerámico, mientras que un área con pigmento azul incorpora éste difundido en la matriz vítrea como consecuencia del tipo de aplicación (sobre cubierta o bajo cubierta) y de los procesos de cocción. Por lo tanto, el espectro EDXRF de una zona coloreada de azul contiene información simultánea de los elementos que integran el vidriado, el pigmento de cobalto y el cuerpo cerámico. Para diferenciar los elementos del pigmento comparamos, para una muestra dada, el espectro EDXRF de un área con vidriado, pigmento y cuerpo cerámico con el espectro EDXRF de un área con solo vidriado y cuerpo cerámico, tal y como se muestra en la figura 10 (Roldán et al., 2006).

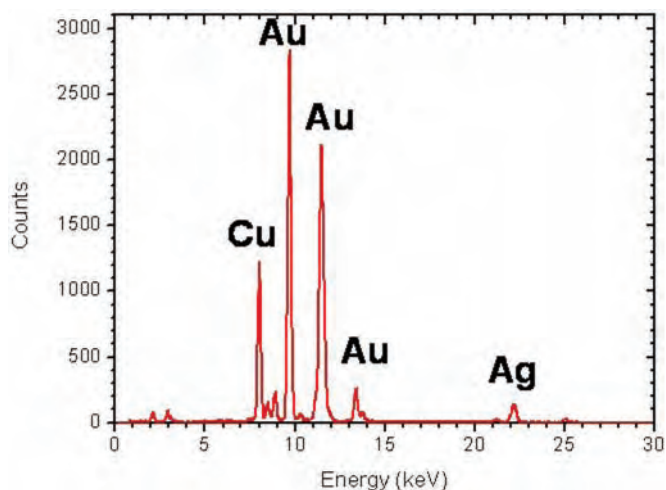


Figura 8. Espectro EDXRF característico de la aleación Au-Cu-Ag del Tesoro de Chest.

A partir de esta metodología aplicada a un conjunto de piezas y fragmentos cerámicos con decoración azul y de diferentes cronologías, procedentes de los fondos del Museo Nacional de Cerámica y Artes Suntuarias “González Martí”, podemos concluir que existen cuatro grupos diferenciados de pigmentos (Roldán et al., 2006). Estos grupos son:

- A. Asociaciones Fe-Co-Zn. Se han encontrado en cerámicas de los siglos XIV y XV. El elemento identificativo de este grupo es el Zn. La baja y negativa correlación que tiene con Fe y Co puede ser un indicio de que es un elemento añadido al pigmento. En algunas muestras de este grupo aparecen con áreas minoritarias asociaciones con Cu y Ni.
- B. Asociaciones Mn-Fe-Co-Zn, Mn-Fe-Co-Ni-Cu, Mn-Fe-Co-Ni, Mn-Fe-Co. El elemento que identifica a este grupo es el Mn. Este elemento no está correlacionado con los restantes por lo que podemos inducir que ha sido añadido, probablemente debido a que impide que el cobalto se difunda durante la cocción o que se introduzca como decolorante para neutralizar la coloración

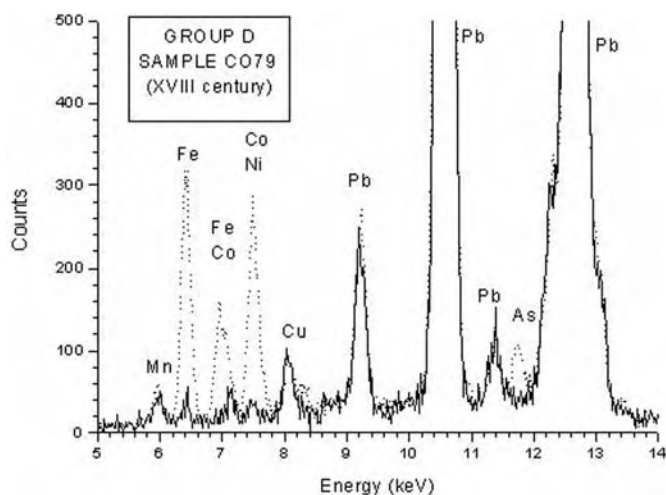


Figura 10. Identificación de los elementos químicos característicos del pigmento azul cobalto a partir de la comparación de los espectros de una zona de vidriado sin pigmento y otra con pigmento.

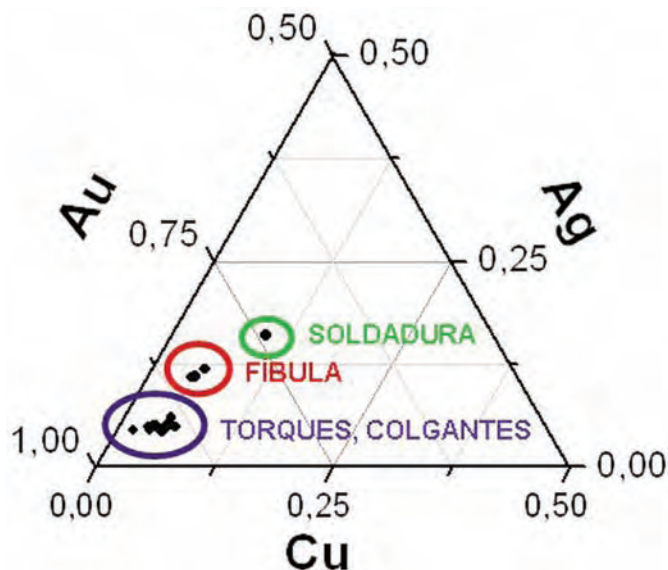


Figura 9. Diagrama ternario de los constituyentes de la aleación del Tesoro de Chest.

debida al hierro. Puede que este grupo no sea tal y que las asociaciones con Mn encajen en los grupos A, C y D. En este último caso puede que se hayan utilizado asbolanas (minerales de cobalto con manganeso) mezcladas con otros minerales de cobalto.

- C. Asociaciones Fe-Co-Ni-Cu, Fe-Co-Ni. El elemento característico de este grupo es el Ni, presentándose las asociaciones Co-Ni-Cu en muestras de los siglos XIV, XV y XVI, mientras que las asociaciones de solo Co-Ni se han hallado en muestras del XV al XIX.

- D. Asociaciones Fe-Co-Ni-As. El As da entidad a este último grupo en el que se observa que los minerales de cobalto que lo incorporan no son utilizados hasta el siglo XVI.

Los minerales de cobalto de los grupos C y D podrían tener el mismo origen o tratarse del mismo mineral, de manera que los pigmentos sólo se diferenciaron por el modo de preparación ya que el As puede volatilizarse si, en el proceso de preparación del pigmento, se somete al mineral a un calentamiento elevado.

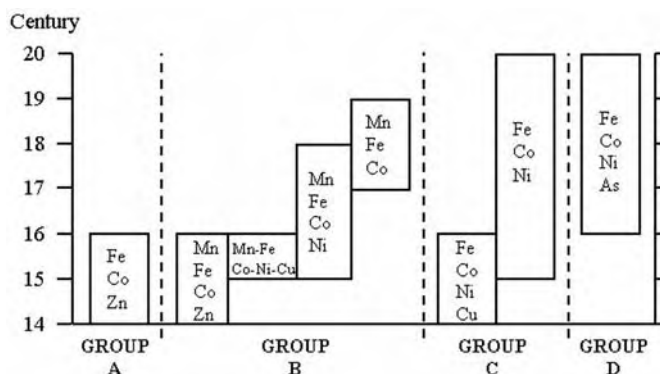


Figura 11.- Cronología y agrupación de los elementos característicos del pigmento azul-cobalto utilizado en cerámicas valencianas.

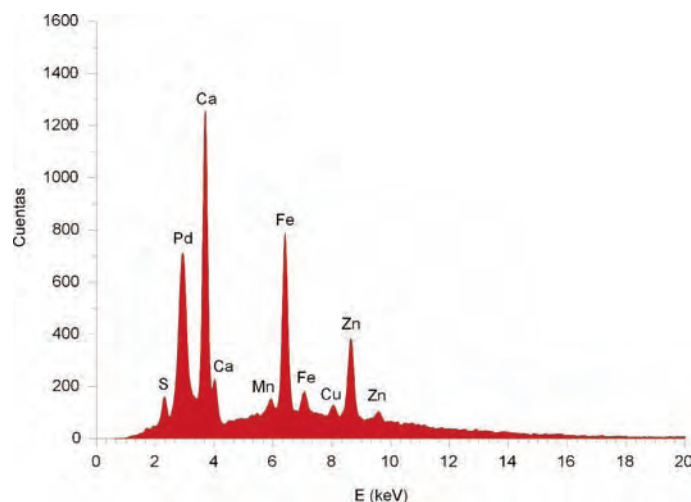


Figura 12.- Espectro de fluorescencia de la zona de manuscrita señalada en la imagen. Se observa la presencia de azufre, hierro, cobre y zinc en el espectro.

En la figura 11 presentamos un diagrama comparativo de dichos grupos en el que se hace referencia a la cronología de cada uno de ellos.

Estudio analítico de un incunable de Santo Tomás de Aquino datado en 1488

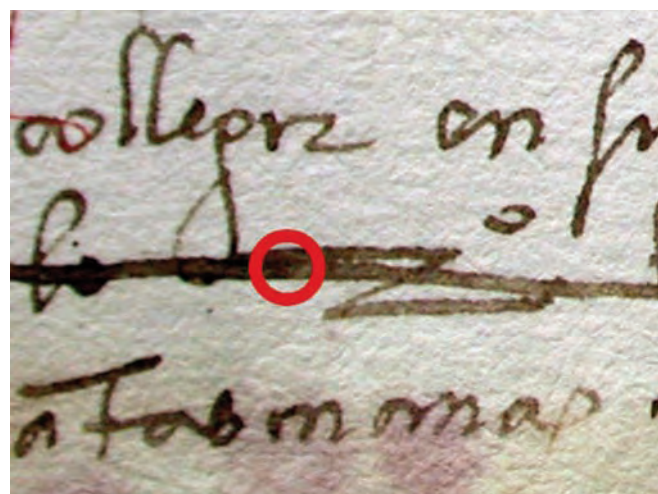
Los incunables son objetos de un inmenso valor histórico. Son un fruto de los primeros tiempos de la historia de la imprenta. El gran valor histórico, artístico y documental que posee cada incunable exige que los métodos que se utilicen para su estudio respeten su integridad física y su naturaleza química por lo que la EDXRF es una técnica idónea para el estudio de las tintas y el soporte de papel.

La obra analizada es un incunable de Santo Tomas de Aquino datado en 1488 propiedad de la Real Academia Española. Consta de 322 páginas de papel numeradas, carece de portada y no lleva encuadernación. Hay impreso texto en latín, a doble columna, con letras capitales en rojo y azul. En varias páginas interiores hay anotaciones manuscritas en tinta negra en los márgenes.

El análisis EDXRF proporciona un análisis rápido, sin toma de muestra, sin desmontar la pieza y sin que la obra sufra ningún tipo de daño ni tensión, por lo que es una técnica que permite realizar un amplio muestreo por toda la obra.

En el soporte se ha detectado calcio y hierro como elementos principales, junto con trazas de cloro y manganeso. Con toda probabilidad, el calcio es un componente que queda en el soporte procedente del agua utilizada en las distintas etapas del proceso de manufactura del papel, mientras que el hierro procede de los utensilios utilizados en su fabricación.

El estudio de la grafía negra de la obra evidencia el uso de dos tipos de tintas diferentes: las utilizadas en la impresión y las de las notas manuscritas de los márgenes. Las primeras se



caracterizan por la ausencia las sales metálicas como ingrediente principal, por lo que es probable que el pigmento negro utilizado en las tintas sea de origen orgánico, como el negro carbón o el negro de humo.

Las tintas empleadas en las notas de los márgenes son tintas metalogálicas (figura 12). Se han identificado tres tipos de tintas metalogálicas diferentes a lo largo de la obra. La primera se caracteriza por la presencia de azufre, hierro, cobre y zinc, por lo que entre sus ingredientes se encuentran el sulfato de hierro, el sulfato de cobre y caparrosa blanca. La segunda contiene azufre, hierro, y zinc pero no incluye el cobre en su composición, por lo que entre sus ingredientes están el sulfato de hierro y la caparrosa blanca. Por último, la tercera tinta identificada únicamente posee azufre y hierro, lo que indica que se trata de una tinta metalogálica con sulfato de hierro como única sal metálica entre sus ingredientes.

Por otro lado, se han utilizado tintas de color rojo, azul y morado para iluminar las letras capitales. Las rojas fueron elaboradas con una tinta que incluye el cinabrio o el bermellón. Las tonalidades azules de las tintas utilizadas en las distintas letras capitales fueron obtenidas a partir de un compuesto de cobre por lo que el pigmento azul utilizado en este caso podría ser la azurita. Por último, la tinta morada utilizada en la ornamentación de la letra capital sugiere que el componente que le da esa tonalidad es de origen orgánico, ya que no se ha detectado la presencia de metales en las zonas analizadas

Fotografía

La fotografía histórica constituye hoy día un valioso legado que forma parte de nuestro patrimonio histórico. Si bien su introducción es de época moderna, encontrándose los daguerrotipos más antiguos en la década de 1840, su introducción en la vida social, su amplia utilización como medio de



Figura 13.- Negativo respectivamente de un conjunto cerámico procedente del Cerro de la Horca con nº de registro 711 en la fototeca del IPHE.

información documental y su imbricación con las ciencias químicas y físicas aplicadas la ha convertido en una parte muy importante de nuestro patrimonio histórico más reciente.

La fragilidad y la complejidad técnica de este tipo de patrimonio, especialmente en soporte de vidrio, obligan a los responsables de patrimonio a elaborar programas de investigación que contribuyan a caracterizar, desde diferentes puntos de vista, estos materiales. En particular, existen registros fotográficos del patrimonio monumental de nuestro país, desde mediados del siglo XIX, que constituyen valiosísimas fuentes de información para conocer y conservar un pasado común.

Por la naturaleza del material fotográfico, las técnicas analíticas que se utilicen para su estudio deben ser no destructivas en el sentido de que el objeto bajo análisis debe permanecer inalterado y su conservación en modo alguno debe verse afectada por la técnica de análisis utilizada. Esto ha provocado que, hasta el momento, no haya habido una aplicación sistemática de técnicas analíticas de tipo instrumental al estudio de los materiales fotográficos, por lo que las referencias bibliográficas son escasas y referidas a problemáticas concretas.

La fluorescencia de rayos X (XRF) es una técnica analítica que cumple con el requisito de no ser destructiva ni invasiva, por tanto es una técnica excelente para el análisis y el estudio de la composición elemental de obras del patrimonio cultural.

Se seleccionaron placas procedentes de los archivos de fo-

toteca histórica del Instituto del Patrimonio Histórico Español. Todas proceden de una misma colección, la formada por el arqueólogo Juan Cabré.

Juan Cabré (1882-1947) es una de las personalidades más significativas en la arqueología española de la primera mitad del siglo XX. Como parte de su labor investigadora, acompañó sus trabajos de una importante obra gráfica formada por dibujos y fotografías. Estas últimas constituyen un valioso legado documental en la investigación arqueológica, y también en la conservación y restauración del patrimonio histórico en ellas representado.

Técnicamente, Cabré utilizó negativos de cristal al gelatino bromuro mayoritariamente en 13x18, de las marcas Lumière, AGFA y Kodak, (VV.AA. 2004) aunque todavía pertenecía a una generación que se enfrenta a la fotografía con un cierto carácter artesanal en lo que a la obtención y mejora de las imágenes se refiere.

Los estudios analíticos de estas placas fotográficas históricas se han realizado a 30 kV, 20 μ A, 300 s, y en disposición geométrica oblicua, lo que permite una aproximación de 1 cm. entre detector y placa (Del Egido, 2005).

Como ejemplo se muestra el análisis de un negativo en placa de vidrio a la gelatina de 13x18 cm, con presencia de máscaras roja y ocre, perteneciente a la fototeca del IPHE con nº de registro 711 (figura 13). Realizada posteriormente a 1918, representa un conjunto de dos platos y un cacharro cerámicos de la Necrópolis del Cerro de la Horca perteneciente a la Colección Vives. Museo Arqueológico. Peal de Becerro, Jaén. Los resultados de los análisis mediante EDXRF aparecen en la tabla V.

El Si, K, Ca, Ti, As y Fe son constituyentes del vidrio soporte; el S, K, Ca, Fe, As y Ag son constituyentes de la emulsión y de la imagen obtenida. La presencia de plata es habitual en estas placas, pues sus imágenes finales son de plata filamentaria. La detección parcial del bromo indica que la sal contenida en la emulsión era bromuro de plata y que se ha realizado un proceso de lavado menos en profundidad del debido para eliminar el haluro.

El elemento característico de las máscaras, tanto la roja como la ocre, es el uranio. Su aplicación se ha realizado mediante pincel claramente apreciable por los trazos que ha dejado. En las placas a la gelatina bromuro, una fórmula muy habitual para el viraje es la utilización de nitrato de uranio. En concreto, para el tono pardo rojizo, se utilizaba una solución

	Si	S	Cl	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Cu	Zn	As	Br	Ag	I	Ba	Hg	Pb	U
Soporte	•			•	•	•		•	•			•							
Emulsión	•	•		•	•	•		•	•			•		•	•				•
Máscara roja	•			•	•			•	•			•	•	•	•				•
Máscara marrón	•			•	•			•	•			•		•	•				•

TABLA V: Resultado del análisis elemental obtenido mediante EDXRF por el anverso para la emulsión, las máscaras y por el reverso para el vidrio soporte

acuosa con partes iguales de nitrato de uranio y ferrocianuro potásico, ambas al 1%, y cloruro férrico al 10% (Baltá, 1895).

Conclusiones

Los espectrómetros fluorescencia de rayos X portátiles son muy versátiles por lo que su aplicación se ha extendido a multitud de áreas dentro del Patrimonio Cultural como pintura, escultura, metales, cerámicas, soporte documental, fotografía, etc. Al ser una técnica no destructiva y sin toma de muestra, es idónea para el análisis químico elemental in situ de aquellos objetos en los que, por diferentes motivos la toma de muestra es inviable. Además, dada su rapidez, permite amplios barridos de los objetos, obteniendo de manera rápida una información muy útil, que permite valorar la necesidad o no de análisis complementarios con toma de muestra.

Agradecimientos

Los autores quieren mostrar su reconocimiento al Profesor D. José Lorenzo Ferrero Calabuig, sin cuya iniciativa no se habrían realizado los análisis aquí expuestos y en los que participó de manera activa.

Si bien la síntesis de este capítulo es obra de los firmantes, los trabajos que le dan contenido son el fruto de colaboraciones multidisciplinares en las que, además de los autores, han participado excelentes profesionales a los que queremos rendir tributo. Los análisis de retablos medievales han contado con la colaboración inestimable de D. Manuel Marzal, D. Julián Almirante y D^a. Pilar Ineba, miembros del Departamento de Conservación y Restauración del Museo de Bellas Artes de Valencia. La Profesora D^a María Luisa de la Bandera de la Universidad de Sevilla tuvo la iniciativa de analizar el Tesoro de Cheste para complementar los estudios sobre forma y tipología que ella había iniciado. El estudio del azul cobalto en la cerámica valenciana ha sido posible por la colaboración establecida con D. Jaume Coll Conesa, director del Museo Nacional de Cerámica y Artes Suntuarias “González Martí”, que seleccionó y contextualizó las muestras cerámicas analizadas. En el análisis del incunable de Santo Tomás de Aquino se ha contado con la inestimable ayuda de Maríán del Egido y Carmen Martín de Hijas del Departamento Científico de Conservación del Instituto de Patrimonio Histórico Español. En el caso de los análisis de la placas fotográficas del fondo Cabré queremos agradecer además la colaboración de Belén Rodríguez Nuere, técnico a cargo del Legado de Juan Cabré del I.P.H.E.

Bibliografía

Baltá de Cela, J. (dir.) (1895) *La fotografía práctica*. Vilafranca del Penedés.

Cesareo, R. *et al.* Thermoelectrically cooled semiconductor detectors for non destructive analysis of works of art by means of energy dispersive X-ray fluorescence. Nucl. Instrum. and Methods A 428 (1999) 171-181.

Del Egido, M. *Análisis de materiales de fotografía histórica en soporte de vidrio mediante espectroscopía de fluorescencia de rayos-X*. Trabajo de Investigación. Departamento de Física Aplicada y Electromagnetismo, Universidad de Valencia, 2005.

J. L. Ferrero, C. Roldán, D. Juanes, E. Rollano, C. Morera *Analysis of pigments from Spanish works of art by portable EDXRF spectrometer*. X-Ray Spectrometry 31 (2002) 441-447.

J. Ferrero, C. Roldán, D. Juanes, M.L. de la Bandera. *Análisis mediante EDXRF de las aleaciones de oro del Tesoro de Cheste (s. IV-III a.C.)*. VI Congreso Ibérico de Arqueometría, Girona, 2005.

Hall, E. T., *X-ray fluorescence analysis applied to Archaeology*, Archaeometry, vol. 3, 1960.

Juanes, D. *Diseño de sistemas EDXRF para el análisis de bienes del patrimonio histórico-artístico*. Tesis Doctoral, Universidad de Valencia, 2002.

P. Leutenegger, A. Longoni, C. Fiorini, L. Strüder, J. Kemmer, P. Lechner, S. Sciuti and R. Cesareo. *Works of art investigation with silicon drift detectors*. Nucl. Instrum. and Methods A 439 (2000) 458-470.

C. Roldán, J. Coll, J.L. Ferrero, *EDXRF analysis of blue pigments used in valencian ceramics from the 14th century to the modern times*

3.8. Las Técnicas de Origen Nuclear: PIXE y RBS

José Luis Ruvalcaba Sil¹

Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México, México.

1. Introducción

Las técnicas basadas en el uso de aceleradores iones o de origen nuclear, son herramientas analíticas muy poderosas para la caracterización de materiales en una gran variedad de ámbitos. En particular en lo que se refiere al arte, la arqueología y la historia, han demostrado ser de enorme utilidad para realizar estudios no destructivos y no invasivos de una gran diversidad de materiales y objetos.

De entre toda la gama de estas técnicas, destacan para usos arqueométricos, las Espectroscopías de Emisión de Rayos X Inducida por Partículas (PIXE) y la de Retrodispersión Elástica de Partículas (RBS). Esto es debido a que éstas cuentan con una alta sensibilidad y rapidez, tienen un carácter multielemental y pueden considerarse como no destructivas.

Las técnicas PIXE y RBS permiten abordar investigaciones sobre uso de materiales, tecnologías antiguas, autenticidad, origen y procedencia, relaciones culturales, áreas de influencia y de intercambio, fechamiento y cronologías relativas, aspectos de poblaciones como patologías y paleodietas, estudios de deterioro de objetos y materiales, así como de su conservación y restauración. El esquema de la figura 1 muestra como puede relacionarse la composición de un material con todos estos tópicos si se lleva al cabo una adecuada interpretación de la información generada por una técnica arqueométrica.

La sensibilidad de PIXE alcanza unos cuantos mg/g (ppm) y su uso combinado con RBS permite analizar en principio todos los elementos desde carbón hasta uranio. Las informaciones características de los elementos presentes en el material son registradas en detectores de manera simultánea, por esto son técnicas multielementales. Para realizar la irradiación y generar los espectros se requieren alrededor de tres minutos para materiales como metales, cerámicas y obsidias, y hasta diez minutos para materiales

biológicos. Por lo anterior, y dado los tiempos requeridos para análisis con otras técnicas, se considera que son rápidas. PIXE y RBS se pueden utilizar para la caracterización puntual de prácticamente cualquier tipo de material sin requerir la toma de muestra del objeto de estudio. No obstante en algunos casos, como el de las cerámicas, esto si es conveniente para homogeneizar el material y reducir el efecto de los granos de cristales del desengrasante o de las arcillas de origen. Si bien estas técnicas son ideales para el análisis de materiales inorgánicos, en algunos casos pueden ser utilizadas para el estudios específicos de materiales orgánicos. Cabe señalar que no proporcionan información química de los compuestos. No obstante, existen elementos característicos que al ser detectados permiten identificar los materiales, tal es el caso de los pigmentos y minerales.

Con esta técnicas se han analizado metales preciosos (oro, plata, bronce), hierro y sus escorias, cerámicas de las más diversas regiones y temporalidades, obsidias y lítica, vidrios, piedras y materiales usados en la construcción de monumentos, pigmentos y fragmentos de pintura mural, pintura de caballete, documentos y libros antiguos (papel, pergamino, decoraciones, tintas), restos óseos y dentales, cabello y otros tejidos, textiles, etc. (Demortier y Adriens, 2000, 2004; Respalda et al., 1997). Por todo lo anterior se considera que estos métodos son muy versátiles.

Las principales dificultades que reviste el estudio de objetos y materiales históricos y arqueológicos son su natural heterogeneidad y el hecho que se desconoce su composición *a priori*. No obstante, estas dificultades son remontadas por la sensibilidad, versatilidad, rapidez y carácter multielemental de las técnicas de análisis basadas en los aceleradores de iones.



Figura 1. Relación entre la composición elemental de un material y sus aspectos arqueométricos.

¹ Circuito de la Investigación Científica s/n

Ciudad Universitaria, México DF 04510, México

e-mail: sil@fisica.unam.mx

Para el estudio de un objeto o material se requiere evidentemente de un acelerador de iones y sistemas sofisticados de electrónica y vacío para producir un haz o rayo de iones ligeros positivos. Dado el costo de dichos equipos, equiparable o superior al de microscopios electrónicos, se dispone de un número reducido de estos laboratorios. No obstante, cuando se cuenta con un laboratorio de esta naturaleza, y existen sistemas adecuados para estudios del patrimonio, los costos de los análisis pueden ser equiparables a los de técnicas estándar como difracción de rayos X o fluorescencia de rayos X. Cabe señalar que debido a sus alcances, instituciones como el Centre de Recherches des Musées de France cuenta con un acelerador de iones exclusivamente para el estudio del patrimonio francés (Calligaro, Dran et al. 1998, 2000; 2002). Los laboratorios ya existentes, adquieren nuevos aceleradores, y se crean nuevos laboratorios y sistemas para realizar investigaciones de este tipo en diversas regiones del mundo (Ontalba et al., 2001; Grime et al., 2001; Massi et al, 2002; Enguita et al., 2004; Budnar et al., 2004). Por lo anterior pueden considerarse como técnicas actuales con gran potencial.

2. Interacciones de un haz de iones con la materia

Los aceleradores de iones son sistemas que permiten producir iones, proporcionarles energía, y enfocarlos para producir el rayo o haz de iones. Existen diversas interacciones entre los haces de iones positivos que son producidos por un acelerador y los átomos que componen un material. Para fines analíticos, se emplean los iones más ligeros, como protones y helio, con energías que van desde 300 keV hasta 4 ó 5 MeV. En general sólo se emplean éstos y con dichas energías porque dan lugar a la emisión de radiaciones secundarias con una mayor probabilidad que iones más pesados y alcanzan un mayor profundidad

de análisis. Son estas radiaciones secundarias las que utilizan las técnicas basadas en los aceleradores de iones.

En primera instancia, si consideramos que los átomos están formados por núcleos positivos y capas de electrones de carga eléctrica negativa, existe la interacción coulombiana de repulsión entre los iones positivos y los núcleos del átomo (figura 2). Como consecuencia, la energía del ion incidente cambiará tras dicha interacción. La repulsión puede describirse como una colisión elástica (en la que se conserva la energía), la cual permite establecer la identidad de los átomos a partir de la energía del ión tras la colisión y el ángulo al que es dispersado. Empleando detectores de partículas y midiendo la distribución de energías de los iones dispersados a un ángulo fijo se determina la identidad de los átomos y su distribución de la superficie hacia el interior del material. Este es el principio de la espectroscopia de Retrodispersión de Elástica de Partículas (RBS).

Cuando la energía del haz de iones es suficientemente grande para vencer la repulsión del núcleo (barrera coulombiana), se produce una reacción nuclear que emite nuevas partículas y rayos gamma característicos (PIGE) (figura 2); todo ello como consecuencia de una interacción inelástica que permite identificar algunos elementos ligeros específicos, los cuales son más susceptibles de llevar a cabo una reacción nuclear con haces de protones o helio. En este caso se emplean detectores para partículas y rayos gamma.

Por otra parte, los iones, al incidir sobre un material, producen la ionización de los átomos al expulsar electrones de las capas electrónicas (figura 2). Durante un lapso de tiempo muy corto, los átomos se encuentran en un estado excitado. Para volver a su estado base, de menor energía, se producen transiciones de electrones de capas externas para ocupar las vacantes de los electrones expulsados. Dichas transiciones sólo pueden efectuarse entre ciertas capas electrónicas con la emisión de energía en forma de luz (ondas electromagnéticas) de longitudes de onda correspondientes a rayos X. Esto da lugar a la emisión de rayos X característicos de los átomos ionizados. El conjunto de los rayos X característicos y sus intensidades es captado en un detector sensible a los rayos X. Con base en dicha información es factible identificar a los átomos presentes en el material y determinar su concentración. Este fenómeno es la base de la técnica PIXE.

Finalmente, si la transición electrónica se produce en las capas externas del átomo se puede emitir luz en el intervalo del ultravioleta, visible e infrarrojo (figura 2). Este fenómeno se denomina ionoluminiscencia (IOL) y es una técnica emergente de gran potencial para caracterizar materiales cristalinos y amorfos. En este caso la información que se obtiene corresponde a la naturaleza cristalina y química del material (Calvo et al., 2007).

PIXE es probablemente la técnica más versátil y con mayor potencial de la gama de técnicas basadas en el uso de los acelera-

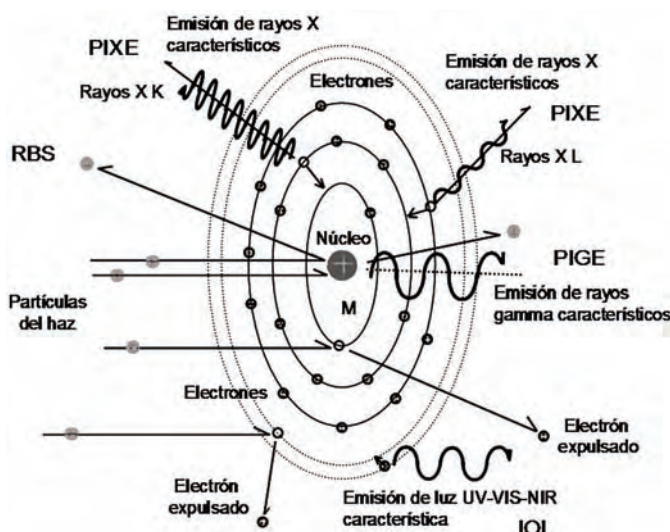


Figura 2. Esquema simplificado de las principales interacciones entre un haz de iones y un átomo.

dores de iones. Esto es debido a que se trata del fenómeno más probable de todos los que se han descrito previamente para la mayoría de los elementos (Kiss en Respaldiza et al, 1997).

Otros elementos ligeros sólo pueden ser detectados mediante reacciones nucleares con protones (e.g. PIGE). Esto denota una de las características más importantes de las técnicas de basadas en aceleradores de iones, su complementariedad, y la posibilidad de emplearlas de manera simultánea para llevar a cabo un análisis muy completo de un material, ya que todos los fenómenos descritos previamente suceden simultáneamente utilizando un mismo haz de iones como fuente de excitación y al emplear diversos detectores para cada uno de estos fenómenos pueden aplicarse todas estas técnicas al mismo tiempo.

3. La técnica PIXE: Aspectos básicos

Tal y como se introdujo previamente, la técnica PIXE se basa en la detección de los rayos X característicos y sus intensidades para determinar la composición de los elementos presentes en el material (Johansson, Campbell 1988). Esta técnica data del último cuarto del siglo pasado, por lo que comparada con otras técnicas basadas en el uso de aceleradores de iones, es una de las de más reciente desarrollo.

Como consecuencia de la ionización del material, sólo son permitidas algunas transiciones entre las capas electrónicas (figura 3). Las que se producen a la capa K y L dan lugar a los rayos X K, L, respectivamente. Los rayos X K, son de mayor energía que los rayos

X L para un mismo elemento, y son los más probables para los elementos ligeros. En contraste, los rayos L lo son más probables para los más pesados. La energía de los rayos X L de los elementos pesados son similares a los de los rayos X K de los elementos ligeros e intermedios. También se pueden emitir los rayos X M para elementos tan pesados como oro.

Como se puede deducir, cuando se ioniza un átomo se produce una cascada de transiciones a las diferentes capas electrónicas con diferentes probabilidades.

3.1 La probabilidad de producción de rayos X

El principal factor que influye en el desempeño del análisis PIXE es la probabilidad de producir rayos X por la irradiación. A esta cantidad se le denomina sección eficaz de producción de rayos X. Esta a su vez depende de la probabilidad de ionizar el material. La probabilidad de ionizar átomos en un material depende de diversos factores, pero principalmente de la energía del ión y de su masa. De estos dos factores, el termino que mas parece afectar seria la masa, siendo la probabilidad de suceso menor cuando la masa del ion aumenta. Por lo tanto, puesto que en general para realizar una análisis se requiere la mayor cantidad de rayos X característicos posible, es mejor utilizar el ión más ligero posible para excitar el material, esto es un haz de protones.

La dependencia de la sección eficaz de producción de rayos X con la energía del haz incidente se muestra en la figura 4. Se observa que ésta aumenta rápidamente conforme aumenta su energía, hasta alcanzar un máximo a partir del cual es prácticamente constante. Esto sucede cuando la velocidad de los protones del haz alcanzan la velocidad de los electrones en el orbital de la capa correspondiente. A medida que aumenta el número atómico, i.e. aumenta el número de capas electrónicas, la probabilidad de producir la ionización disminuye para la capa K. Esto implica que es más fácil inducir rayos X característicos K en elementos más ligeros que en los pesados. No obstante, es más fácil ionizar la capa L que la capa K para los elementos más pesados, tal como sucede para la plata (Ag) y el oro (Au), por ejemplo. Esto obedece a que el ión positivo tiene que atravesar una mayor cantidad de nubes electrónicas negativas para la ionización de capas K que para las capa L. La interacción con las capas electrónicas es,

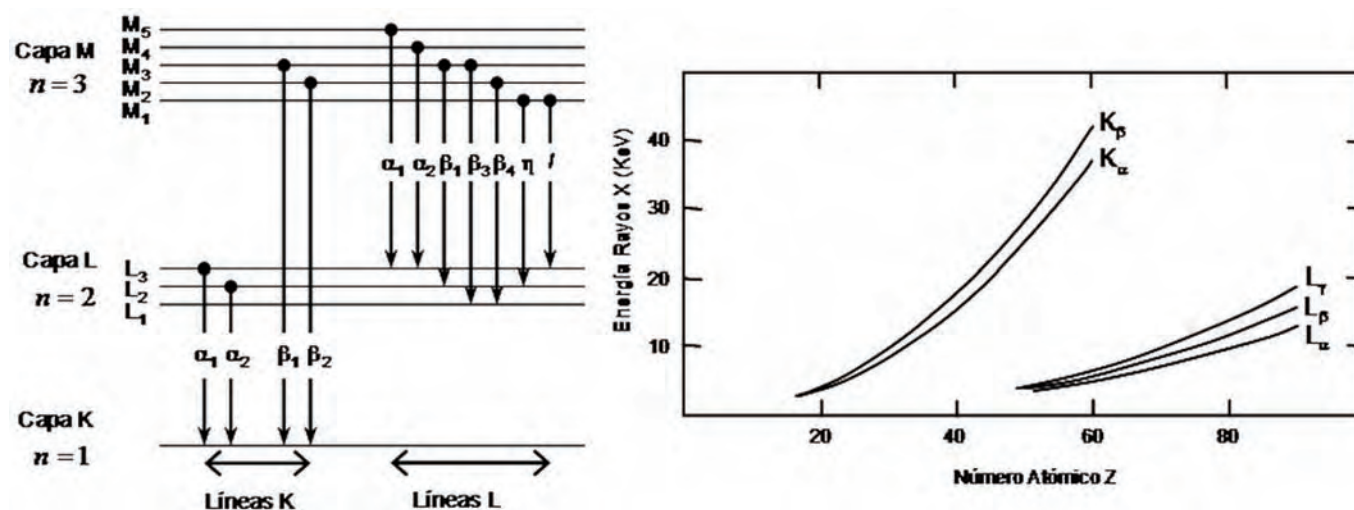


Figura 3. Transiciones posibles a las capas K y L, y energía de los rayos X K, L en función del número atómico.

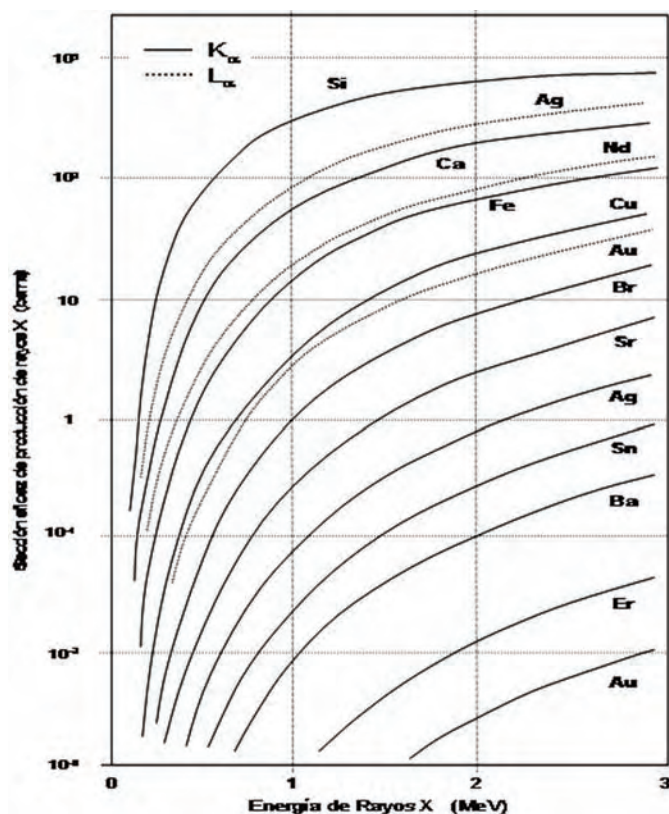


Figura 4. Sección eficaz de producción de rayos X en función de la energía del haz de protones para las capas K y L para diversos elementos (Demortier en Respaliza, 1997).

154

de hecho, la principal causa por la que los iones del haz pierden paulatinamente su energía, y por ello es necesario conocer con precisión como cambia dicha probabilidad en función de la energía del ión. Esto se realiza a través de medidas sobre materiales delgados de alta pureza y mediante de modelos que describen el fenómeno de ionización. El más completo y funcional hasta el momento, es la teoría ECPSSR, la cual toma en cuenta efectos de pérdida de energía por la interacción con las capas electrónicas (E), el campo coulombiano del núcleo (C), la perturbación de los estados base de los electrones en las capas electrones (PSS) y fenómenos relativistas (R) (Johansson, Campbell, 1988).

Cuando se aumenta la energía de los protones de 1 a 3 MeV existen diferencias de al menos un factor 10 entre la intensidad de los rayos X producidos (figura 5). Por lo anteriormente expuesto es claro que para fines analíticos se requiere la mayor energía posible, pero siempre considerando el intervalo de elementos que se desee analizar (ligeros o más pesados). En general las energías de análisis típicas se encuentran entre 2 y 4 MeV. A dichas energía es factible excitar las capas K y L de la mayoría de los elementos (figura 4), y algunas capas M de los más pesados, e.g. oro (Au) o plomo (Pb). Si sólo se desean excitar los elementos más ligeros, o rayos X de menores energías, entonces pueden emplearse energías más bajas

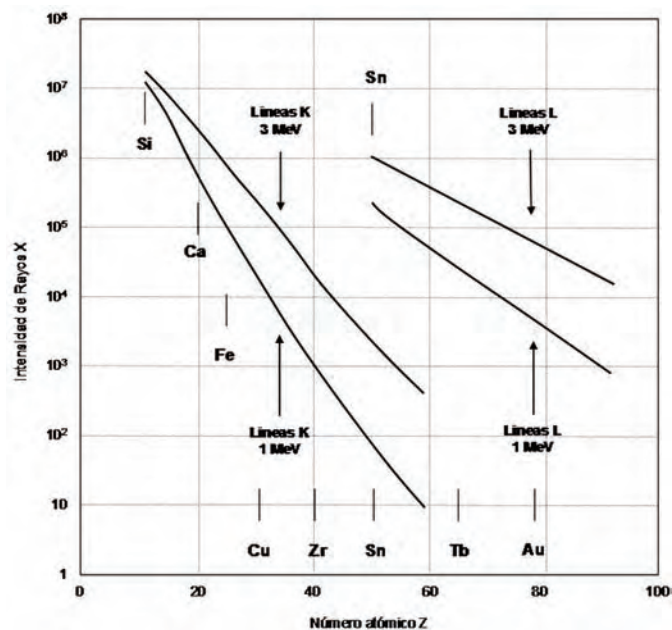


Figura 5. Comparación entre la intensidad de rayos X de las capas K y L en función del número atómico para protones de 3 y 1 MeV de energía (Dran, Calligaro, Salomon, 2000).

aunque la profundidad analizada disminuye sensiblemente. Cabe señalar que para elementos que pueden dar lugar a rayos X de diversas capas, como el caso de la plata, los rayos X de la capa K, de mayores energías procederán de profundidades mayores que los rayos X L de menores energías. Esto puede emplearse para obtener informaciones de composición de profundidades diversas empleando los rayos X K o L para el análisis o incluso como un medio para evaluar la homogeneidad de un material.

3.2 La penetración del haz de iones en el material: El alcance

Tal y como se mencionó previamente, cuando el haz de iones penetra en el material pierde su energía paulatinamente por la interacción con las nubes de electrones hasta que los iones se detienen a una profundidad determinada. A la máxima penetración del haz medida de manera perpendicular a la superficie se le denomina el alcance. Este depende de la cantidad física llamada poder de frenado que se define como la tasa de pérdida de energía normalizada por la densidad del material (Tesmer, Nastasi, 1995). La figura 6 muestra como depende el poder de frenado de la energía para protones en hierro; se observa que la contribución al poder de frenado es mucho mayor debido a las interacciones con los electrones que con los núcleos, entre 1000 a 50 veces mayor conforme disminuye la energía del haz. El poder de frenado electrónico aumenta conforme disminuye la energía hasta alcanzar un máximo en energías del orden de 100 keV.

Es preciso resaltar que durante el proceso de pérdida de energía de los protones en el material, y por lo tanto de su

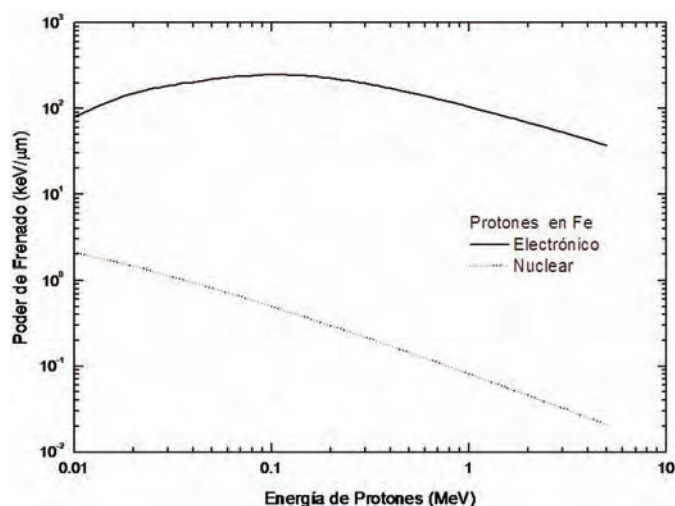


Figura 6. Poder de frenado en función de la energía para protones en hierro. Se muestran las contribuciones electrónica y nuclear.

desaceleración, se emite radiación. Toda partícula cargada eléctricamente acelerada o desacelerada la emite. Esta radiación por *Bremsstrahlung*, se produce de manera continua, de forma que dará lugar en los espectros a un fondo continuo que se superpone a las señales de rayos X característicos producidos por el material. Este fenómeno depende inversamente del cuadrado de la masa del ión que la produce, por lo que comparando con otras técnicas por rayos X como la microsonda de electrones de los microscopios electrónicos, se tiene un fondo muy reducido (aproximadamente 100 veces menor). Esta es una de las razones de los altos límites de detección de la técnica PIXE (Beck, 2005). El *Bremsstrahlung* puede incrementarse de manera significativa cuando se analiza un material dieléctrico (como una cerámica, vidrio, obsidiana), ya que estos materiales se pueden acumular carga eléctrica durante la irradiación, especialmente si se irradia en vacío. No obstante, existen dispositivos experimentales para reducir este efecto.

El alcance es una cantidad determinante para la penetración del haz de protones en un material y por lo tanto la profundidad analizada. Éste se determina con base en las medidas y datos del poder de frenado de elementos puros y compuestos. En general se admite que una mayor energía garantiza una mayor penetración y un intervalo mayor de elementos excitados.

3.3 La detección de los rayos X característicos

Todos los anteriores aspectos involucrados con la técnica de PIXE están ligados a la irradiación y sus interacciones con el material. Existe una cuestión de relevancia para esta técnica que está vinculada a la detección de los rayos X característicos que son emitidos por el material en un geometría dada. Para captar los rayos X procedentes del material se utilizan en general detectores de estado sólido enfriados por nitrógeno o

por efecto Peltier, con el fin de reducir el efecto del ruido electrónico en las señales. De manera simplificada, el detector consta de un cristal semiconductor con alguna impureza (como litio) dentro de una cavidad al vacío; una película de berilio o de un polímero recubierto conforma la ventana del detector. Los rayos X que atraviesan la ventana y lleguen al semiconductor dan lugar a una serie de ionizaciones, i.e de electrones y huecos, que son atraídos por un campo eléctrico para generar una pequeña corriente la cual al atravesar una resistencia da lugar a una señal de voltaje proporcional a la corriente que atraviesa la resistencia. Dicha señal es a su vez proporcional a la carga depositada en el semiconductor, y por lo tanto a la energía de los rayos X captados. Las señales se procesan electrónicamente para generar pulsos digitales, los cual son registrados, y ordenados por su intensidad y frecuencia, para obtener un gráfico o espectro de rayos X, el cual muestra el número de pulsos o cuentas para una serie de intervalos de intensidad de señal, o canales. Los canales corresponden a su vez a intervalos de energías de rayos X.

La posibilidad de generar una señal depende de la energía de los rayos X, ya que si ésta es muy baja, los rayos X son absorbidos en la ventana del detector. Esto sucede para los elementos más ligeros, como carbón y oxígeno. Se requiere de ventanas especiales para su detección. De hecho, esta limitación de los detectores es una de las razones por las cuales en general PIXE no es usado para el análisis de elementos más ligeros que sodio. Nuevos detectores más eficientes y baratos están en proceso de desarrollo para superar este obstáculo, aunque para fines arqueométricos existen las limitaciones ya discutidas en cuanto a la correspondiente profundidad analizada y el compromiso con la homogeneidad del material. Por lo anterior, si la energía de los rayos X característicos es baja, se tendrá una eficiencia de detección pequeña. La eficiencia del sistema se define a partir de la razón de los rayos X los captados y procesados para generar la señal en el espectro respecto a la intensidad de rayos X incidentes. Conforme la energía de los rayos X característicos aumenta la energía depositada en el cristal del detector aumenta de manera que se captan más rayos X y la eficiencia de detección se incrementa hasta alcanzar un máximo para un cierto intervalo de energía de los rayos X. Cuando la energía aumenta aún más, la

155

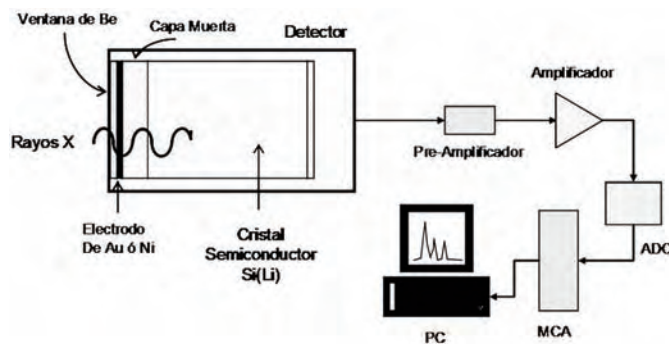


Figura 7. Diagrama del detector y su electrónica asociada para la generación de los espectros de rayos X característicos.

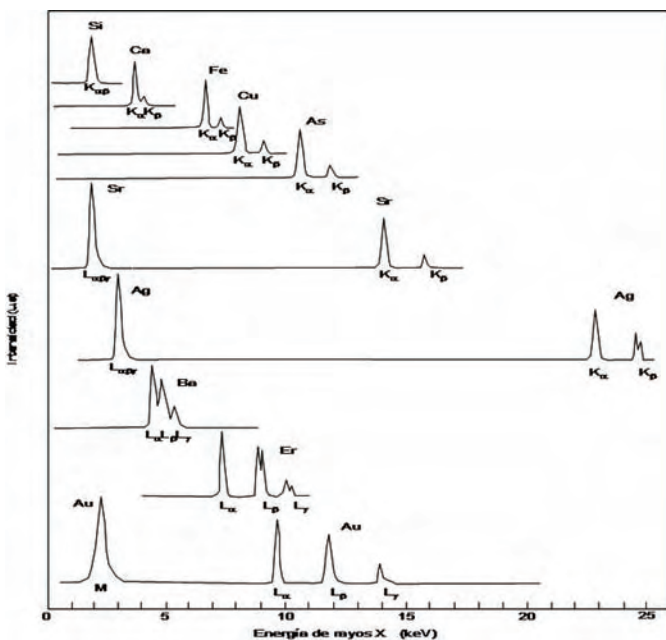


Figura 8. Esquema de los aspectos generales de los rayos X K, L y M de diversos elementos captados por un detector para un análisis por PIXE.

mayor parte de los rayos X atraviesan el cristal del detector sin interactuar y por lo tanto se reduce la eficiencia de detección. Es evidente entonces que el material de la ventana, su espesor, y el tamaño y la forma del cristal son relevantes para la eficiencia del detector (Fig.7).

Debido a la eficiencia del sistema de detección, solo podrán ser captados los rayos X del intervalo de mayor eficiencia, a pesar de que se produzcan simultáneamente rayos X K, L y M de los elementos presentes en el material. La figura 8 presenta un diagrama de las características generales de los rayos X que pueden captarse dentro de un intervalo de detección típico de un análisis PIXE. Nótese que en algunos casos es factible detectar más de una señal de un mismo elemento. El espectro PIXE estará conformado por la superposición de las señales o picos como los representados. En general, cuando se tienen superposiciones de picos a una misma energía pueden emplearse para el análisis los picos del mismo elemento no superpuestos, o bien pueden medirse las diversas contribuciones a partir de los espectros PIXE de los elementos empleando materiales de referencia y las razones de intensidades reales de los picos K_α , K_β , L_α , L_β y L_γ . Como ejemplo, se muestra un espectro típico PIXE de un bronce prehispanico en la figura 14. La intensidad de los picos es proporcional a la concentración del elemento en el material.

Existen diversos efectos en los detectores que pueden dar lugar a deformaciones del espectro, señales secundarias de los picos y superposiciones. Es conveniente realizar una cuidadosa caracterización de los detectores de rayos X para tomarlos en cuenta en el procesamiento de los espectros para los análisis cuantitativos (Rodríguez et al., 2000).

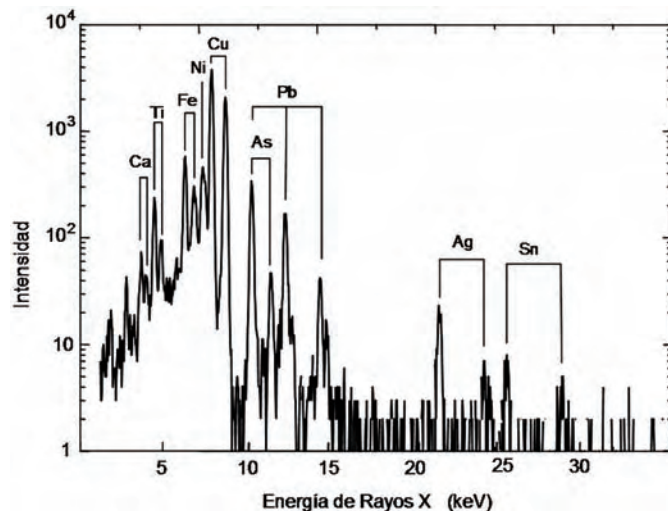


Figura 9. Espectros típicos de PIXE de un bronce prehispanico. Se observan los picos de rayos X K de la mayoría de los elementos metálicos y L para el plomo.

3.5 Análisis cuantitativo y límites de detección de PIXE

Con base en lo anterior podemos establecer que el número de rayos X de un mismo tipo de átomos i en un material inducidos por la irradiación con un haz de iones N_{xi} , es proporcional a la concentración del elemento en el material C_i , a la eficiencia de detección del sistema ϵ , a la probabilidad de producción de rayos X de dicho elemento en función de la energía del ión $s_{rxi}(E)$, a la atenuación de los rayos X del elemento i en el material $T_i(E)$, al poder de frenado $S(E)$, a la cantidad de iones incidentes en el material que dan lugar a la excitación Q y a un factor que contiene la información de la geometría de irradiación $k\Omega$. Por lo anterior podemos escribir la siguiente ecuación considerando los intervalos de integración de la energía de incidencia E_0 hasta $E=0$ cuando el proton se ha detenido dentro del material (Johansson, Campbell 1988):

$$N_{xi} = k\Omega Q\epsilon_i C_i \int_{E_0}^0 \frac{\sigma_{rxi}(E) T_i(E)}{S(E)} dE \quad (1)$$

Para realizar el análisis cuantitativos y evaluar ecuaciones como la precedente existen diversos programas que los llevan a cabo. No se trata de un cálculo sencillo pues se tienen tantas ecuaciones como elementos, pero los programas actuales son el resultado de varias décadas de estudios y análisis, por lo cual en la actualidad es más rápido y preciso el resultado.

En primer lugar, los espectros de PIXE son procesados mediante programas especializados para determinar la intensidad de los picos de los elementos presentes en el material (N_{xi}). Asimismo, se deben de determinar con precisión todos los parámetros involucrados en el experimento, caracterizar los detectores, y proceder al uso de programas con la información de seccio-

nes eficaces de producción de rayos X, poder de frenado, coeficientes de atenuación de rayos X, etc. Siempre es conveniente el uso de materiales de referencia certificados, como los del NIST (National Institute for Standards and Technology) o la AIEA (Agencia Internacional de Energía Atómica) y otros, mediante los cuales se mide la eficiencia de detección en función de la energía y puede probarse la pertinencia y validez de los análisis. En general, a partir de una primera propuesta de composición elemental se lleva a cabo un proceso iterativo para alcanzar la convergencia entre la intensidad de los picos de rayos X del espectro experimental (N_{xi}) y los generados por el cálculo de la ecuación 1. Cuando la diferencia es menor a la incertidumbre estadística, el cálculo se detiene y se considera que se ha determinado la composición del material. Sólo si la composición del material de referencia es muy similar al del material que se desea analizar pueden emplearse aproximaciones a primer orden para determinar la composición. Los mejores resultados se obtienen cuando se consideran las mediciones de elementos ligeros como carbón y oxígeno, los cuales se miden con RBS, por ejemplo, que no pueden ser medidos por PIXE (Fig.9).

Los límites de detección dependen de la estadística, el fondo por *Bremsstrahlung* y la matriz del material. Existen matrices, como las de los materiales biológicos que pueden reducir significativamente los límites de detección por la absorción de los rayos X. La figura 15 muestra los límites de detección típicos que pueden alcanzarse con PIXE en función del número atómico y la energía del haz de protones. Para elementos entorno al hierro (Fe) se alcanza un máximo con límites de detección menores a 0.5 mg/g. En general, se obtienen los mejores límites de detección para la mayor parte de los elementos cuando se emplean energías de irradiación entre 2 y 3 MeV para protones. La sensibilidad de PIXE le permite determinar elementos traza y realizar, entre otras cosas, estudios de procedencia.

3.6 Perfiles de concentración elemental

PIXE puede ser utilizada para determinar la distribución de un elemento de su superficie hacia el interior, i.e. el perfil de concentraciones. El método se denomina PIXE diferencial y se basa en cambiar la profundidad analizada y a partir de las consecuentes variaciones en los rayos X emitidos por el material determinar el perfil de concentraciones.

Existen varias maneras de modificar la profundidad analizada, por ejemplo cambiando la energía del haz incidente, o el ión incidente, o bien la geometría de incidencia del haz al incrementar el ángulo de irradiación con respecto a la normal (Weber et al. 2002, Miranda et al. 2006). Usualmente se lleva al cabo el cambio en la energía de incidencia del haz de protones (Demortier y Ruvalcaba 1996, Neelmeijer et al. 2000, Enguita et al. 2002, Fedi et al. 2002). Cuando se modifica la energía, cambia el alcance, de manera que si se comienza a irradiar con

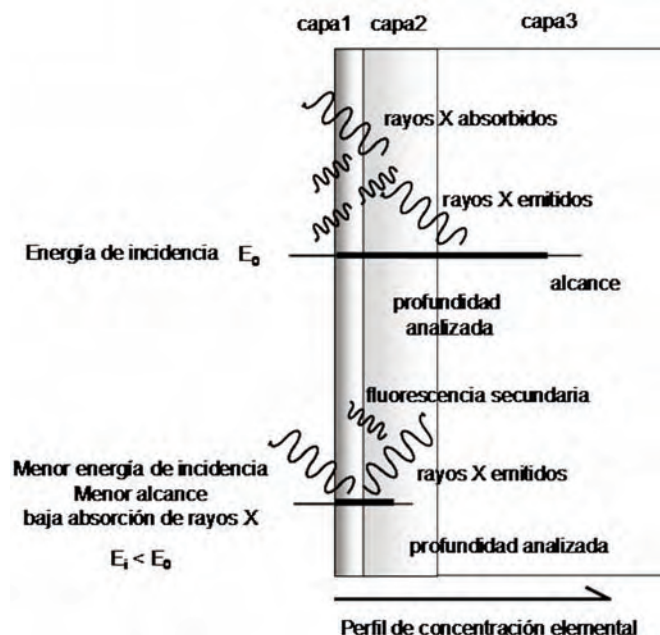


Figura 10. Esquema de la técnica de PIXE diferencial basado en el cambio de energía incidente del haz.

una energía baja se obtiene información de una cierta profundidad. Al incrementarse la energía de incidencia aumenta la profundidad analizada y por lo tanto el espectro se modifica en función de la presencia, o la ausencia, o por una mayor o menor concentración de algún elemento. Así, el conjunto de intensidades de rayos X de los espectros en función de la energía contiene la información de la composición (Fig.10). Para resolver el sistema de ecuaciones pueden emplearse las razones de las señales de rayos X utilizando la composición de la extrema superficie y calculando los espectros PIXE esperados para una estructura de capas con composiciones diversas. Si bien este proceso puede ser complejo y está limitado por el alcance del haz de protones o partículas alfa y las absorciones de los diversos rayos X en el material, en ocasiones basta observar como aumentan o disminuyen la intensidades de los elementos presentes para inferir de manera cualitativa la distribución de elementos en la superficie del material. Se trata de una metodología especial, en continuo desarrollo y con nuevas propuestas y alternativas, la cual puede ser utilizada para el estudio de superficies enriquecidas en algún elemento, como los dorados y plateados, objetos con estructura de capas como la pintura de caballate o escultura policroma, o con algun recubrimiento: patinas, barnices, capas de corrosión, etc..

4. La Técnica RBS: Aspectos fundamentales

La espectroscopía de Retrodispersión Elástica de Iones o de Rutherford (RBS), fue una de las primeras técnicas de origen nuclear en desarrollarse. Se basa en el célebre experimento

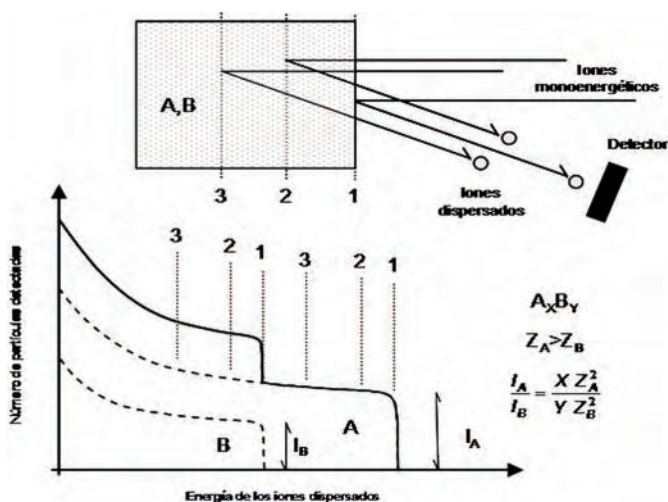


Figura 11. Gráfico de un espectro RBS de un material homogéneo formado de dos elementos.

to de Rutherford de la primera parte del siglo pasado sobre la dispersión de partículas alfa por una fina lámina de oro.

RBS se fundamenta en la dispersión de los iones con los núcleos debido a la evidente repulsión entre la carga eléctrica del ion positivo y el núcleo positivo de los átomos. Dicha interacción puede explicarse como una colisión en la cual la fracción de energía cedida por la partícula al núcleo es específica para cada núcleo (Chu et al. 1978, Tesmer y Nastasi 1995). Por lo tanto, conocer la energía del ión tras la colisión permitirá identificar al átomo dispersor, así como a la profundidad a la cual ocurrió dicha interacción, ya que puede medirse la pérdida de energía del ión en su trayectoria de entrada y salida del material. Esto constituye el fundamento de la técnica RBS, la cual es particularmente útil para determinar estequiometrías de materiales sin usar materiales de referencia, establecer la distribución de la superficie hacia el interior, estudiar sistemas formados de capas de materiales, y contrastar la concentración de elementos pesados en materiales ligeros. Para fines arqueométricos, RBS resulta muy útil como técnica complementaria de PIXE para medir las concentraciones de elementos ligeros (como carbón y oxígeno) y para obtener los perfiles de concentraciones elementales, así como para verificar la homogeneidad en profundidad del material bajo estudio (Ruvalcaba y Demortier 1997; Neelmeijer et al. 1996; Calligaro, Dran et al. 2002; Demortier y Ruvalcaba 2005).

Los iones más utilizados para fines analíticos son las partícula alfa, o núcleos de helio, seguido de los protones. Para cuestiones de estudios no destructivo del patrimonio cultural, el haz de protones es más utilizado. Usualmente RBS es una técnica que requiere que la muestra se analice en vacío, lo cual limita en muchos casos sus uso. No obstante, cada vez es más común realizar análisis por RBS a la atmósfera con un haz externo con protones (Jarjis 1996, Morelle et al. 2005) y partí-

culas alfa (Röhres, 2006). Cuando se habla de RBS, y de retro-dispersión, se entiende que la geometría de irradiación se implica un detección entre 10 y 90° con respecto a la normal a la superficie.

4.4 Obtención de un espectro RBS

Al igual que en PIXE, se deben emplear detectores específicos y sistemas electrónicos, para generar un espectro. Para RBS se utilizan los detectores de iones hechos de semiconductores implantados. La detección y el proceso de señales es similar al descrito para PIXE pero en este caso se tienen señales de las energías de los iones detectados y su distribución a cada energía. Al igual que en el caso de PIXE, las señales resultantes de los diversos elementos que constituyen el material se superponen, y aparecen según se encuentren en la superficie o en su interior. La figura 11 muestra un diagrama de un espectro de RBS de un material homogéneo compuesto de dos elementos. Se observa que el espectro resultante es la superposición de las señales de cada uno y las de mayor energía corresponden al de mayor número atómico. Las señales de los iones dispersados en la superficie por ambos elementos corresponden a la posición 1 mientras que las de las profundidades 2 y 3 son de menores energías ya que el ion al penetrar en el material y al ser dispersado pierde energía en toda su trayectoria hasta alcanzar el detector. La forma de las contribuciones de cada elemento sigue la de la sección eficaz de dispersión, al ser un material homogéneo. La razón de intensidades de las señales en la posición 1 será proporcional al cocientes de las razones de concentración atómicas y a los cuadrados de los números atómicos.

Existen otros efectos que intervienen en la forma del espectro como la dispersión en energía del haz que limitan la resolución en profundidad. La figura 12 muestra un espectro de RBS de una cerámica empleando partículas alfa de 4 MeV. En dicha imagen se observan las diversas contribuciones de los elementos presentes. El aspecto general del espectro es el de una serie de plataformas superpuestas cuya posición corresponde a cada elemento y cuya altura es proporcional a la concentración del elemento.

4.5 Análisis cuantitativo con RBS

De manera simplificada, la intensidad de la señal de la dispersión de iones I_i en la extrema superficie por un elemento i en un material será proporcional a la concentración del elemento dispersor, a su sección eficaz correspondiente a la energía de incidencia $s(E_0)$, al número de iones incidentes Q y a una serie de factores geometricos W , y está dada por:

$$I_i = \frac{k\Omega Q\sigma(E_0)C_i}{S(E_0)} \quad (2)$$

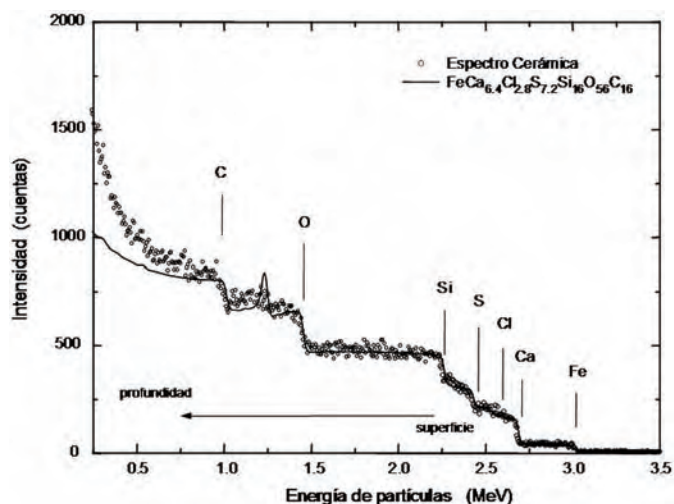


Figura 12. Espectro RBS típico de una cerámica obtenido con un haz de partículas alfa de 4 MeV-

donde $S(E_0)$ es el poder de frenado del material a la energía de incidencia.

Para el análisis de los espectros de RBS se utilizan programas específicos que generan un espectro teórico a partir de una primera propuesta de composición. Los diversos parámetros del experimento son considerados. Dicho espectro calculado es superpuesto al espectro experimental y se ajustan paulatinamente las concentraciones hasta que las siluetas de am-

bos espectros convergen. Si existe un perfil de concentraciones, éste se determina proponiendo capas sucesivas de espesores y composiciones apropiadas, y cambiando estas cantidades para cada capa hasta reproducir la forma del espectro experimental.

Si bien, para RBS no se necesitan materiales de referencia certificados, éstos son útiles para verificar la pertinencia de las bases de datos de secciones eficaces y poderes de frenado, ya que estos no se han medido para todos los materiales en diversas geometrías con los distintos iones. Así es posible establecer factores de corrección y medir resonancias útiles. También pueden emplearse aproximaciones considerando solo señales de superficie y determinar la estequiometría de una manera sencilla.

5. Dispositivos experimentales para PIXE y RBS

Para realizar un análisis mediante PIXE y RBS, la muestra u objeto bajo estudio pueden ser irradiados en una cámara al vacío o a la atmósfera con un haz externo. Los dispositivos experimentales más adecuados y con mayor potencial para estudios arqueométricos son los denominados de haz externo ya que no hay limitaciones en cuanto a la forma, tamaño, y manejo del objeto de estudio (Mando 1994). Con los desarrollos actuales cada vez es más raro un estudio de una muestra en

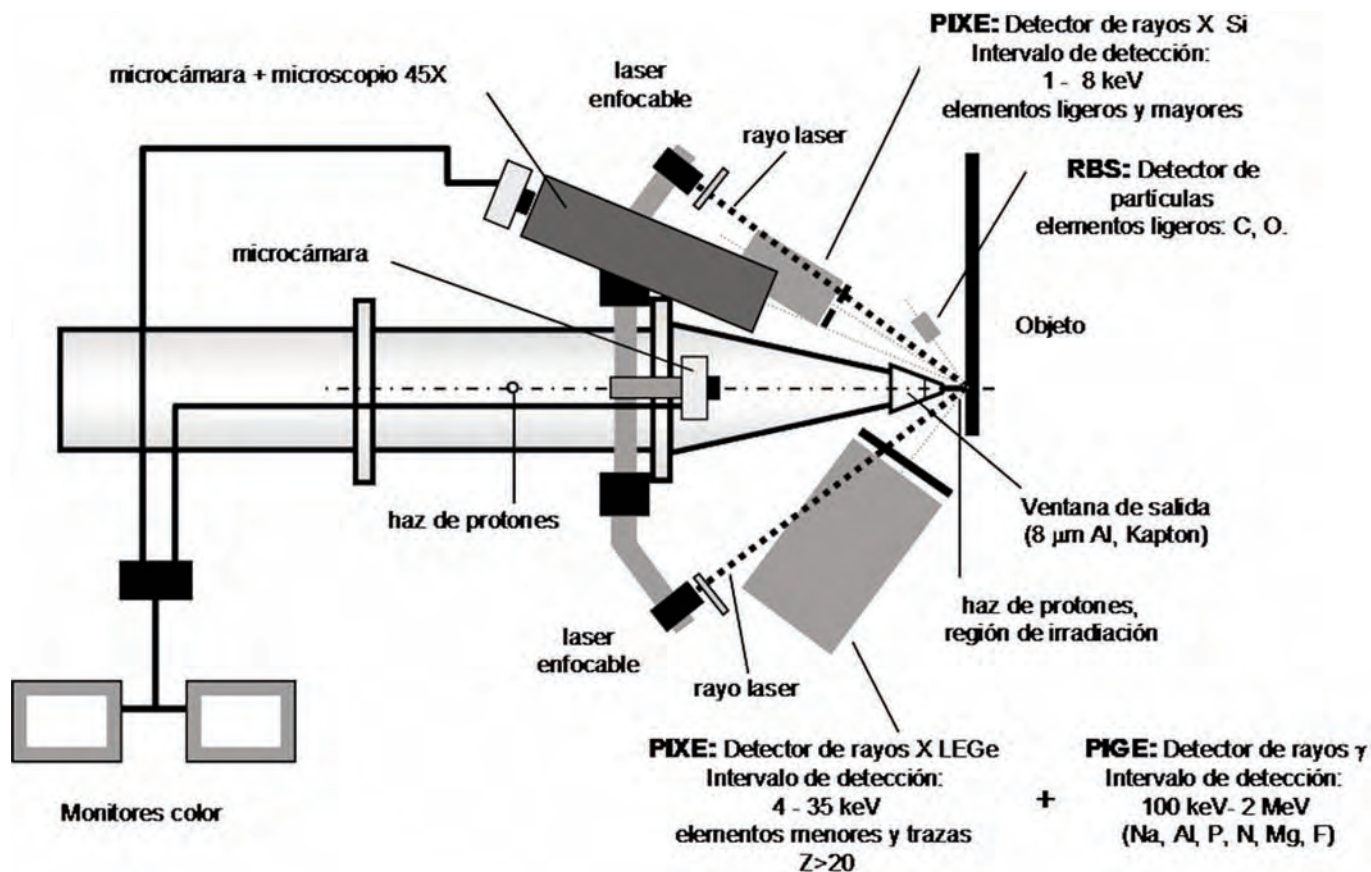


Figura 13. Diagrama de la milisonda del sistema de haz externo del acelerador Peletrón del IFUNAM.

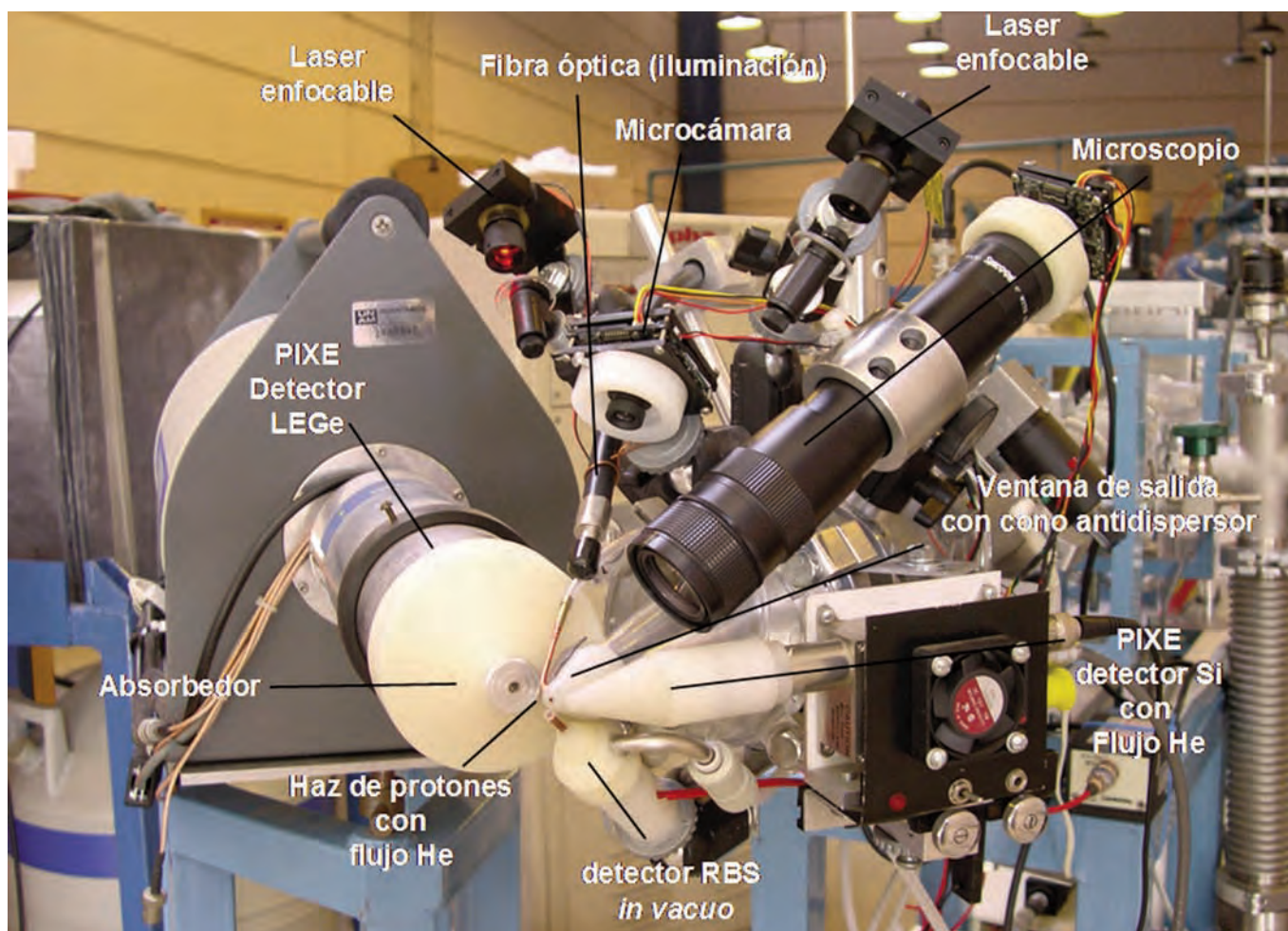


Figura 14. Imagen de la milisonda del sistema de haz externo del acelerador Peletrón del IFUNAM con sus diferentes componentes.

vacío para fines arqueométricos, pero aún se realizan. Es de resaltar el hecho que el análisis puntual (de una región de unos pocos milímetros de diámetro o de algunas decenas de micrómetros) denota el carácter no destructivo del método ya que no se requiere tomar muestra alguna del objeto y las condiciones de irradiación son tales que no se produce daño aparente al objeto.

La figura 13 muestra un diagrama de la milisonda del sistema de haz externo del acelerador Peletron del Instituto de Física de la UNAM (IFUNAM). En el sistema de haz externo el haz de protones procedente de la línea de vacío del acelerador atraviesa una ventana delgada de un polímero o de un material ligero (kapton, aluminio), y se proyecta a la atmósfera. En los sistemas más desarrollados puede ser también de partículas alfa con una atmósfera local de helio (Röhrs et al. 2006). El objeto bajo estudio se coloca delante del haz de manera que es irradiado en una región específica. El diámetro del haz puede medir de 250 mm hasta 4 mm en los sistemas de milisonda (Massi et al. 2002, Budnar et al. 2004). La distancia entre la ventana de salida del haz y la superficie del sis-

tema puede determinarse empleando un par de láseres que convergen en un punto (la región de irradiación), o un láser y una imagen de la superficie irradiada, con base en una calibración previa. Esta distancia determina la energía de incidencia del haz sobre el material y el diámetro de la región irradiada, ya que el haz es dispersado en su trayectoria por su interacción con el aire de la atmósfera y pierde parte de su energía. Con un sistema óptico de este tipo el error en la posición es mínimo y se puede garantizar que las irradiaciones se realizan siempre bajo las mismas condiciones.

En torno al objeto o muestra se ubican los detectores específicos para las diversas respuestas a la irradiación. Usualmente se cuenta con un par de detectores de rayos X, cada uno de ellos con una eficiencia que ha sido optimizada para la detección de intervalos de energía de rayos X diferentes (Calligaro, MacArthur, et al. 1996). En uno de ellos es posible captar los elementos mayoritarios ligeros de sodio a hierro mediante un flujo de gas helio que disminuye la atenuación de los rayos X en el aire, mientras que en el segundo detector se emplean absorbentes selectivos y



Figura 15. Irradiación de la superficie pigmentada de un caracol prehispánico grabado y de un vaso Maya con la milisonda del sistema de haz externo del acelerador Peletrón del IFUNAM.

no selectivos con el fin de atenuar a los elementos mayoritarios y captar los elementos menores, y trazas más pesados que el manganeso y hierro. De esta manera en una sola irradiación se obtiene la información de la mayor parte de los elementos del material dentro de los límites de detección. Cada detector cuenta con un sistema electrónico independiente de manera que se obtienen los espectros respectivos simultáneamente. Al mismo tiempo, un tercer detector, en este caso de partículas, capta los protones dispersados para obtener el espectro RBS de los elementos ligeros. El detector puede estar situado en una atmósfera local de helio o en una cápsula al vacío con una ventana para captar los iones dispersados. Si es necesario, un cuarto detector o el proceso de señales de rayos gamma da la posibilidad de captar otras señales características.

Las figuras 14 y 15 muestran las imágenes del sistema del haz externo del acelerador Peletron del IFUNAM con sus diferentes partes y el proceso de irradiación de un caracol grabado pigmentado y un vaso Maya. Es evidente el potencial de análisis de este sistema. En estos dispositivos se cuenta con una serie de microcámaras que permiten captar y registrar las imágenes del objeto y la región analizada durante la irradiación. Así como un microscopio de 45X para una observación detallada. Esto es particularmente útil para el análisis de trazos de tintas o de pequeñas regiones. El objeto de estudio se desplaza delante del haz mediante un soporte con movimiento XYZ manual o automático. La figura 25 muestra los espectros que pueden obtenerse del análisis de una cerámica mediante dicho sistema con un haz de 3 MeV de protones y sus diversos detectores (Güereca y Ruvalcaba, 2006). Es notoria

la eficiencia específica y la complementariedad de cada detector de PIXE para elementos ligeros, intermedios y pesados, así como las señales de oxígeno (O) y silicio (Si) en el espectro de RBS. La señal de helio (He) es debida al flujo del detector de rayos X de elementos ligeros.

En la figura 17 se muestra el resultado del análisis con el sistema descrito de un estofado de una pieza policromada, en los espectros de RBS se distingue la capa de oro, la

161

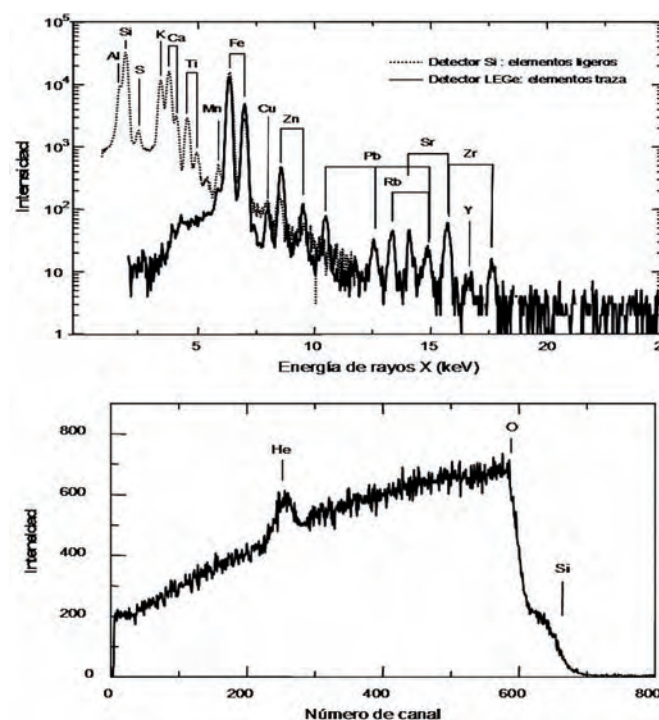


Figura 16. Espectros típicos de PIXE y RBS de una cerámica, obtenidos con la milisonda del sistema de haz externo del acelerador Peletrón del IFUNAM. 3 MeV protones.

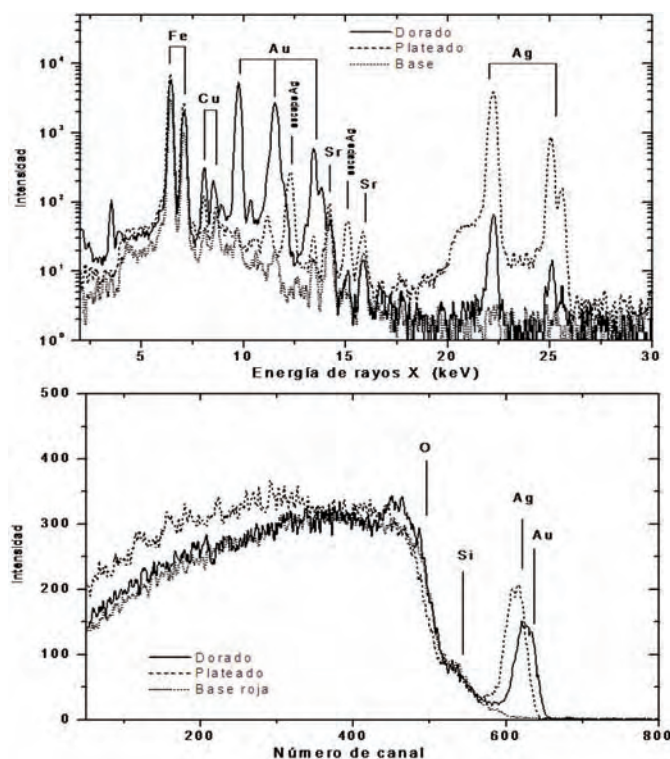


Figura 17. Espectros PIXE y RBS de una pieza estofada en regiones doradas y plateadas con la milisonda del sistema de haz externo del acelerador Peletrón del IFUNAM. 3 MeV protones

capa de plata y se compara con la señal de la arcilla roja de base, rica en hierro, sobre la cual se aplicó el dorado y el plateado. Los espectros PIXE correspondientes muestran las señales de los elementos presentes en cada aleación metálica. Nótese que gracias a RBS es posible distinguir y medir el espesor de la delgada lámina de decoración metálica (2 mm en promedio).

Un análisis más fino y detallado puede llevarse a cabo con una microsonda y un haz externo con ventana de silicio. En este caso, se trata de un sistema más complejo y sofisticado dotado de una serie de rejillas objeto e imagen y un sistema de óptica de iones (cuadruolos) que permite enfocar el haz sobre la superficie, y en los mejores sistemas, desplazarlo sobre la superficie del objeto de manera que con la sincronización de la detección es factible alcanzar una resolución espacial de unas 30 a 50 μ m (Grime 2001). Con este sistema pueden obtenerse mapeos de distribución elemental directamente del objeto, los cuales son muy útiles para ciertos tipos de análisis (Remazeilles et al. 2001). Existen además sistemas automáticos de precisión para el movimiento del soporte. Esto es indispensable para el análisis, sobre todo cuando no se cuenta con el barrido del haz sobre la región analizada. La figura 18 muestra la microsonda de protones del sistema de haz externo del Laboratorio di Tecniche Nucleari per i Beni Culturali (LABEC) de Florencia.

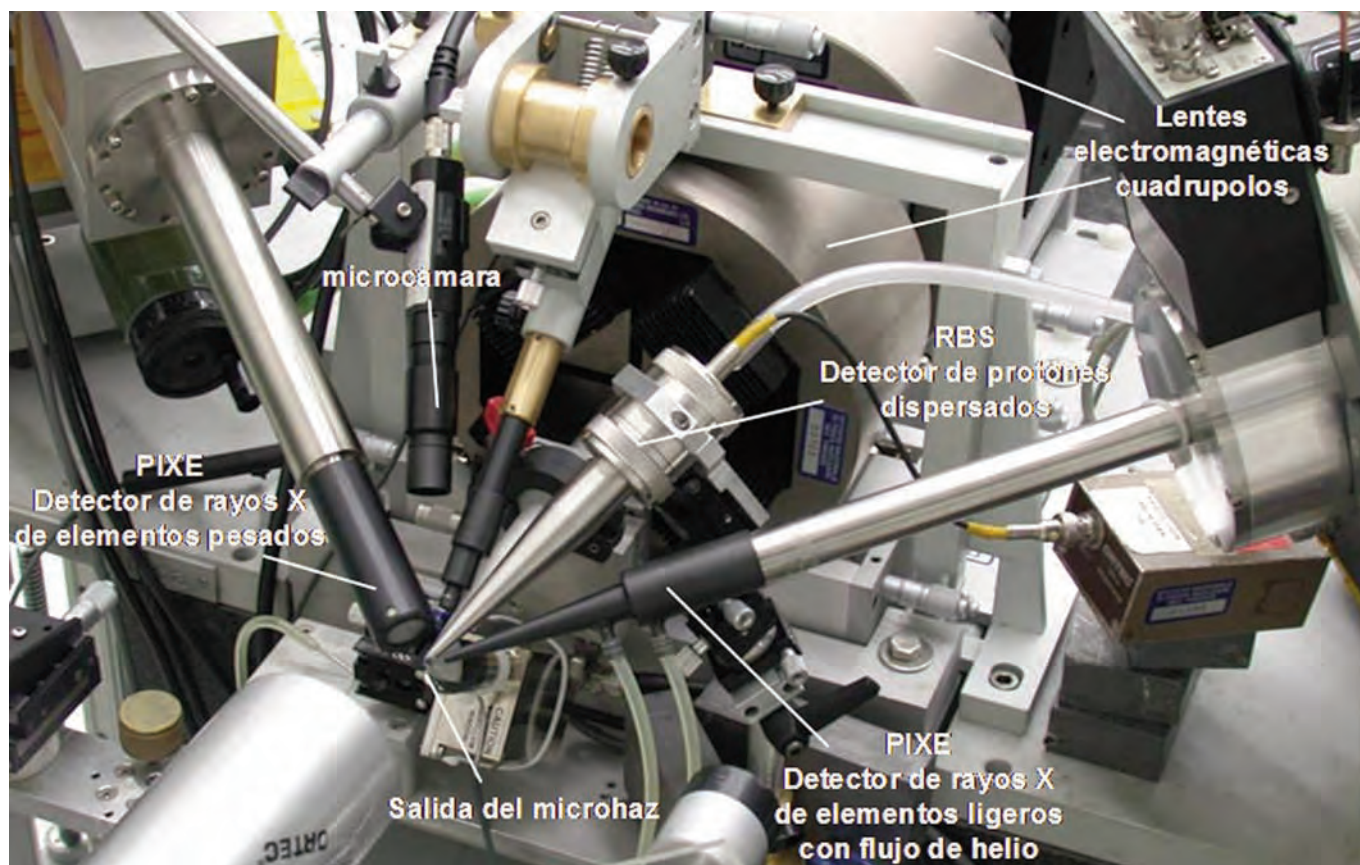


Figura 18. Imagen de la microsonda del sistema de haz externo del Laboratorio LABEC con sus diferentes partes.

6. Comparación con otras técnicas

Es importante comparar el desempeño y capacidad de las técnicas PIXE-RBS con otras que propocionan información similar y pueden aplicarse para análisis puntuales, como lo son las espectroscopias por fluorescencia de rayos X (XRF) y la de microsonda de electrones EDS de los microscopios electrónicos de barrido. Así, la tabla I muestra una comparación con características generales de PIXE, XRF y EDS en condiciones similares de microanálisis.

Técnica	Resolución	Resolución en espacial (μm)	Elementos profundidad (μm)	Sensibilidad detectables	Incerteza (mg/g)	típica (%)
μ-PIXE		0.3	5	Z>11	0.1	5
EDS		0.5	1	Z>6	100	1
μ-XRF		3	5	Z>11	1	5

Tabla I. Características generales de las técnicas micro-PIXE, EDS y micro-XRF.

La fluorescencia de rayos X produce emisiones características a partir del efecto fotoeléctrico y la fuente de excitación es un haz de rayos X monocromático producido por una fuente radiactiva o un tubo de rayos X. La figura 19 muestra una comparación de la probabilidad de inducir rayos X característicos por PIXE y por XRF (Malmqvist 1986). Con PIXE es más fácil excitar elementos ligeros, mientras que XRF es más adecuada para elementos más pesados. Se observa que ambas técnicas dan lugar a informaciones complementarias para análisis puntuales, como los que se requieren para estudios arqueométricos. La adecuada elección de la fuente de rayos X para XRF puede dar información de un mismo intervalo de elementos que PIXE, pero en general se requiere más de una fuente de rayos X con XRF. Cuando esto es posible, pueden obtenerse resultados similares en cuanto a límites de detección y sensibilidades para ambos métodos (Gil et al., 1989). Cabe señalar que la profundidad analizada es mayor con XRF que con PIXE. Por ejemplo en la figura 10, con XRF empleando un tubo de rayos X de molibdeno (16.7 keV) se pueden excitar elementos hasta una profundidad de 1000 mm en los materiales ligeros y hasta 100 mm en las aleaciones. Esto implica que las correcciones por matriz son mayores para XRF que para PIXE y que la información de los elementos con respecto a la profundidad analizada está más diferenciada. Así, las características del material bajo estudio deben ser consideradas (Guerra et al., 1998).

Utilizando métodos de PIXE diferencial es posible determinar perfiles de concentración, lo cual es más difícil de realizar con XRF. Una de las características importantes que da mayor versatilidad a PIXE es la posibilidad de combinarse con otras técnicas de manera simultánea para medir la com-

posición de elementos ligeros que frecuentemente conforman la matriz del material mediante RBS y PIGE.

Una diferencia importante entre XRF y PIXE, es la posibilidad de realizar por XRF análisis puntuales *in situ* en los acervos y museos con haces de 1 mm diámetro o mayores, con un desempeño adecuado. Asimismo, los nuevos sistemas de microenfoque y óptica de rayos X han dotado a XRF de nuevos alcances comparables con los de micro-PIXE, así como la posibilidad de obtener mapeos elementales *in situ* fuera del laboratorio. Esto no es posible con PIXE pues el ob-

jeto debe trasladarse al laboratorio del acelerador. De este hecho, se acentúa el potencial de combinar análisis *in situ* con los de laboratorio dentro de una metodología general de estudio del patrimonio cultural e histórico.

Por otra parte, si comparamos con la microsonda de electrones con la de protones, los iones positivos sufren una dispersión mucho menor que los electrones por la diferencia en su masa y por la trasferencia de la energía cuando el haz interactúa con los electrones del átomo. Por lo anterior, con EDS la profundidad analizada es del orden de diez veces menor y la

163

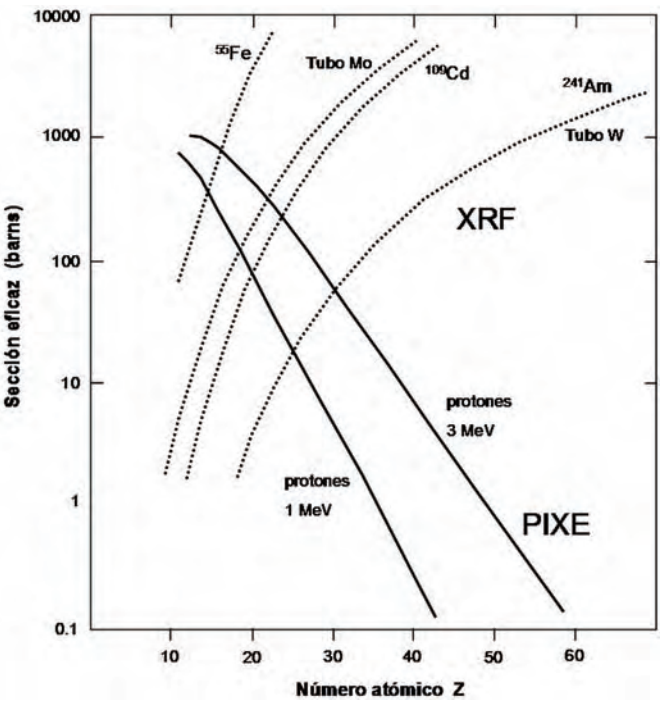
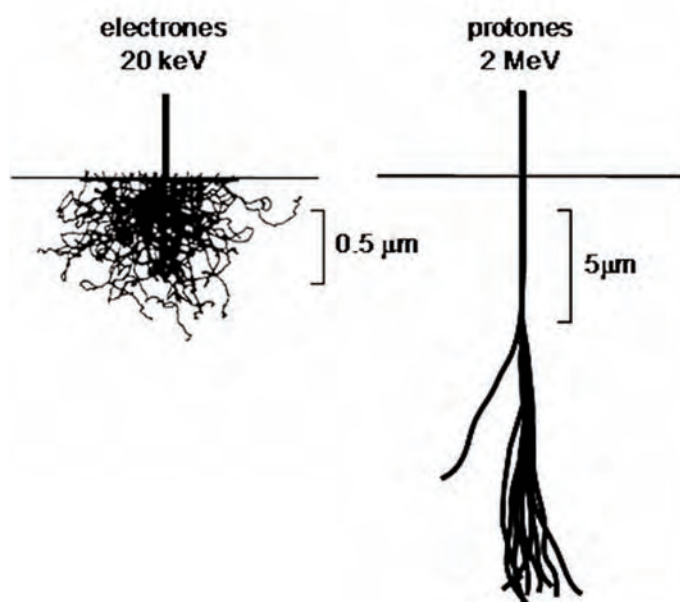


Figura 19. Comparación entre las secciones eficaces de producción de rayos X para XRF y PIXE



dispersión da lugar una región globular en torno a la región de análisis con una consecuente pérdida en resolución espacial, por lo anterior el análisis por EDS se considera semicuantitativo. Para PIXE, los protones continúan su trayectoria prácticamente sin desviarse hasta cuando ya se cuenta con poca energía (figura 20). Con EDS la región analizada puede ser modificada por el haz mientras que con PIXE solo al final de la trayectoria pueden producirse alteraciones. Por otra parte, el fondo producido por el *Bremsstrahlung* de los electrones es mucho mayor para EDS, por ello PIXE cuenta con límites de detección mucho mayores y una mejor resolución espacial para mapeos elementales en vacío. Con una microsonda externa se mantienen altos los límites de detección y pueden obtenerse mapeos elementales con resoluciones de 30 nm directamente sobre los objetos. Además con las técnicas PIXE y RBS es factible obtener información del perfil de concentración de los elementos hasta 30 nm sin una preparación de muestra previa, tal y como se requiere con EDS. Para analizar profundidades similares a las de EDS es preciso emplear haces de partículas alfa, y a pesar de la consecuente disminución de las secciones eficaces de producción de rayos X para PIXE, se cuenta con buenos límites de detección (Beck 2005). Los sistemas de microhaces pueden generar imágenes de las regiones analizadas en vacío pero por supuesto no de la calidad de los microscopios electrónicos. Los estudios realizados han mostrado una buena compatibilidad entre estas técnicas y la posibilidad de utilizar las muestras preparadas para EDS para análisis con PIXE.

Se debe considerar siempre que cada una de las técnicas aporta diferentes aspectos de un mismo problema. Lo más

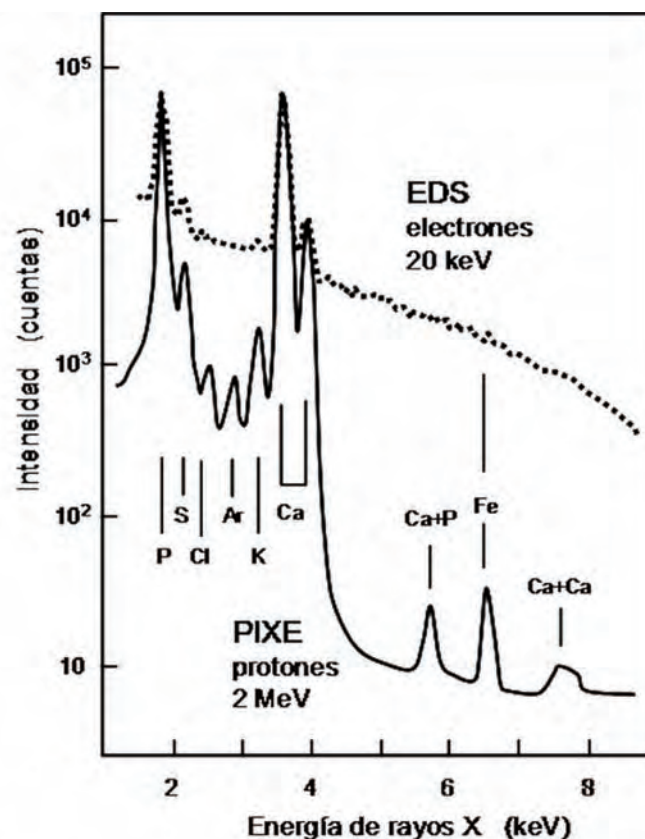


Figura 20. Comparación entre EDS y micro-PIXE.

importante es aplicar una metodología apropiada y una secuencia de técnicas acordes con la naturaleza del objeto de estudio y el problema a resolver.

7. Aplicaciones

Existen una gran cantidad de estudios de materiales diversos por PIXE y RBS. Sin el afán de realizar una revisión exhaustiva, se presentan algunos ejemplos representativos de las investigaciones realizadas enfocadas a procedencia, uso de materiales, tecnologías, antiguas y análisis de materiales biológicos. En las referencias se incluyen diversas revisiones de las aplicaciones y de los dispositivos experimentales utilizados, así como algunos de los artículos más relevantes de la última década por tipos de materiales.

7.1 Estudios de Procedencia e Intercambio

Los estudios de procedencia requieren de técnicas analíticas de alta sensibilidad con la capacidad de analizar una cantidad importante de piezas o muestras, ya que se debe generar información significativa mediante la aplicación de métodos estadísticos multivariados.

La Activación con Neutrones (NAA) ha sido ampliamente utilizada para estudios de procedencia por su sensibilidad pero es una técnica costosa. La técnica PIXE tiene una sensibilidad 1000 veces menor que Análisis por Activación con Neutrones, pero 100 veces mejor que EDS. Por lo anterior, tiene un gran potencial para estudios de procedencia de materiales. Este es el caso de materiales como obsidiana, cerámicas, vidrio, estuco, piedras preciosas y lítica en general. Si además consideramos los costos, un sistema de PIXE optimizado permite generar análisis de un centenar de muestras por sesión, lo cual reduce el costo por análisis de manera que éstos son comparables a los de técnicas estándar como difracción de rayos X. Estos costos son aproximadamente diez veces menores que los de NAA. También debe de considerarse la heterogeneidad intrínseca de la composición de los objetos y del corpus de piezas o muestras, pero PIXE puede ser una alternativa eficaz y económica para estudios de procedencia y para seleccionar muestras para otros métodos más sensibles como NAA.

Las obsidianas son vidrios naturales que, a diferencia de las cerámicas y los vidrios, no son manufacturados. Por ello puede aplicarse un análisis directamente evaluando la heterogeneidad intrínseca de las piezas con varios análisis puntuales. Es conveniente en todos los casos contar con muestras de los yacimientos con los cuales efectuar una comparación, o el acceso a bases de datos completas para inferir la procedencia e intercambio de piezas. Como un ejemplo reciente de un estudio de procedencia podemos citar el de espejos de obsidiana sobre los cuales pintó el célebre pintor Murillo (Calligaro, Dran, Dubernet et al., 2005). Dos de estas pinturas, parte del acervo del Museo del Louvre fueron analizadas por PIXE. La forma y dimensiones de la pieza de obsidiana sugirió que se trataba de un espejo como los usados en épocas prehispánicas en el centro de México. La comparación con muestras y análisis realizados de diversos yacimientos de México permitió establecer que la probable procedencia de los espejos es el occidente de México, en Michoacán. Probablemente después de la conquista y instauración de la Nueva España en el s. XVI, se continuó el comercio de estos objetos a Europa. Murillo, residente de Sevilla pudo acceder a estos singulares objetos para realizar dichas obras.

Estudios similares aplicados a las rubíes que conforman los ojos de una estatua de la diosa Ishtar procedente de Parthia (100 A.C.- 200 A.D.) y la comparación con rubíes procedentes de Afganistán, Burma, Camboya, Kenya, Madagascar, Sri Lanka y Tailandia, muestra que las razones de Cr y Fe corresponden a yacimientos de Burma, y por lo tanto se sugiere que dichas gemas llegaron a través de intercambio a Parthia procedentes del lejano Oriente (Calligaro, Poirot, Querré 1999).

El uso de PIXE para análisis de otros materiales como ámbar, puede ser una alternativa no destructiva para determinar

procedencia ya que este material cuenta con microinclusiones inorgánicas dentro de la resina fosilizada. Su composición de Fe, S y otros elementos como metálicos como Cr, es característica del entorno geológico de su formación y por lo tanto es posible determinar el yacimiento de procedencia de la pieza lo cual es muy difícil de hacer cuando el ámbar tiene la misma fuente paleobotánica (Lowe, Ruvalcaba 2000).

Las cerámicas son los materiales más comunes en los contextos arqueológicos, pero son los más difíciles de estudiar ya que con frecuencia se elaboran a partir de arcillas diversas y contienen desengrasantes inorgánicos y orgánicos. Con frecuencia se desconocen las fuentes de arcillas. En estos casos es necesario complementar los estudios de composición considerando tipos cerámicos diagnósticos con estilos bien definidos, las características macroscópicas de los tiestos, la geología de la región, y una correspondencia temporal entre los tiestos analizados. Para el caso de cerámicas es recomendable preparar una pastilla de un fragmento de tiesto por presión tras un proceso de eliminación de la superficie deteriorada y expuesta al contexto arqueológico y su molienda para obtener un polvo fino, esto con el fin de utilizar una muestra homogénea que involucre todos los materiales presentes en la pasta. Esta aproximación metodológica ha sido aplicada con éxito al estudio del intercambio a través de sitios prehispánicos ubicados en caminos naturales, como la cuenca del río Caxonos entre los Valles Centrales de Oaxaca y la planicie costera del golfo de México (Ortiz et al., 2005).

También es factible estudiar piezas completas de cerámicas, aunque se debe considerar que la presencia de cristales de desengrasantes, engobe y pigmentos pueden influir de una manera determinante en la composición medida de la pasta (Ontalba et al. 2000). No obstante, en el caso de los vidriados de cerámicas, como los de las mayolicas, se puede efectuar directamente el análisis para determinar su composición y los pigmentos y materiales utilizados (Monroy et al. 2005, Polvorinos del Río 2006, Zucchiatti 2002).

En cuanto a los metales, a pesar de que estos pueden ser fundidos para dar lugar a nuevos objetos, ha sido posible determinar fuentes de metales y procesos de intercambio, sobre todo en lo que se refiere a aleaciones de monedas empleando análisis de elementos traza presentes en la aleación (Guerra 1998; Guerra et al. 1998; Guerra 2004; Guerra y Calligaro 2004).

7.2 Estudios de Uso de Materiales y Cronologías

La identificación de los materiales empleados en la manufactura de diversos objetos puede siempre llevarse a cabo con PIXE y RBS. Estas técnicas se han empleado sobre todo para la identificación de pigmentos y secuencia de capas pictóricas en documentos, miniaturas, pintura de caballete, cerámicas, así como para el análisis de metales y vidrios. Aunque para este tipo de problemas, el uso de técnicas portátiles como

XRF o espectroscopía Raman puede ser muy útil para estudios diagnósticos en los acervos y para seleccionar objetos representativos o particularmente interesantes de colecciones para su estudio en el laboratorio.

El uso de pigmentos como azurita, minio, vermellón, amarillo de plomo estaño en miniaturas italianas ha sido verificado por PIXE, así como el empleo de lapis-lazuli y otros pigmentos en la Madonna dei Fusi de Leonardo da Vinci. Para el análisis de pintura de caballete donde se tiene una capa de barniz, las capas pictóricas y una base de preparación es necesario emplear técnicas de PIXE diferencial para esclarecer la paleta utilizada y la secuencia de capas pictóricas (Neelmeijer et al 1996, Grassi et al. 2006).

El análisis basado en PIXE-PIGE de vidrios europeos blancos del estilo *a-la-çon-de-Venise* del siglo XVI permitió diferenciar entre piezas realmente procedentes de Venecia y piezas producidas en diversos talleres locales. En este caso, la composición de potasio y sodio resulta distintiva de este tipo de vidrio, mientras que los vidrios ricos en calcio corresponden a las imitaciones locales (Smit et al., 2000).

Desde los estudios pioneros de la Biblia de Gutenberg y los análisis de las tintas y decoraciones de los manuscritos italianos se han desarrollado nuevos grupos y nuevos tópicos de investigación, incluyendo la evaluación de deterioro y los efectos de los métodos de restauración usuales sobre los documentos antiguos (Budnar, Ursic et al. 2006). Solo mediante el uso de los microhaces externos ha sido posible observar la distribución espacial de los elementos en la tinta y su difusión en el papel de manera no destructiva con fines de deterioro y conservación (Remazeilles et al., 2001).

Cuando se tiene una composición temporal característica de los materiales o bien una manera de relacionar una composición fechada con una no fechada es posible realizar análisis comparativos y por lo tanto estudios de cronologías absolutas y relativas. Uno de los ejemplos más representativos constituye el de notas manuscritas de Galileo sobre *Discursos sobre Dos Nuevas Ciencias*. Las notas no están fechadas pero las cartas de Galileo de un periodo muy largo previo y posterior a la publicación de la obra si lo están. Considerando que ambos grupos de documentos se escribieron con la misma tinta y la composición de las tintas ferrogálicas cambia con el tiempo es factible fechar las notas con una precisión de meses. Con base en los cambios dentro de un mismo folio de las notas se puede establecer una cronología relativa. Se ha determinado que la secuencia temporal de los párrafos no sigue necesariamente la numeración progresiva y se han relacionado, a partir de la composición de tintas, los párrafos de diferentes secuencias, lo cual implica que estas notas fueron agregadas a las precedentes en momentos similares. Gracias a esta investigación pudo establecerse el desarrollo de las ideas y del pensamiento científico de Galileo (Del Carmine et al. 1996).

7.3 Estudios de Tecnologías Antiguas de Manufactura

Entre los ejemplos destacados sobre el estudio de tecnologías antiguas de manufactura se encuentran los de aleaciones de piezas de oro, técnicas de soldadura y técnicas de dorado precolombinas. A diferencia del bronce, latón y plata, en las aleaciones de oro, en general no se forman patinas que impiden el análisis de su superficie. Para el análisis de estas aleaciones se requiere llevar a cabo una limpieza de una pequeña región de su superficie. El estudio de las capas de corrosión es relevante para determinar el proceso de deterioro en el contexto arqueológico, mientras que la caracterización de las patinas intencionales revela aspectos de tecnologías con fines de protección del objeto o bien de tipo decorativas, como en el caso de artefactos chinos o del shakudo japonés.

Un ejemplo notable del estudio de métodos de soldadura antigua es el de un pendiente Iraní de oro del siglo IV A.C. Se observaron diversos tipos de soldaduras en las diferentes regiones de la pieza, cada uno con diferentes puntos de fusión y técnicas. A partir de este estudio se rescató esta tecnología y se desarrolló una propuesta de soldadura de bajo punto de fusión para aleaciones de oro (Mathot y Demortier, 2004). Usando microhaces de iones, finas piezas tartésicas y púnicas han sido analizadas para caracterizar sus aleaciones y las técnicas de soldadura (Demortier, Fernández-Gómez et al. 1999; Ontalba, Gómez-Tubío et al. 2006). Algunos tesoros visigodos también han sido estudiados en detalle (Ontalba et al. 2004, Perea et al. 2006).

La técnica PIXE diferencial combinada con RBS resulta el método ideal para el análisis de diferentes procesos de dorado o plateado (Demortier y Ruvalcaba 1996, Ruvalcaba y Demortier 1996, 1997, Demortier y Ruvalcaba 2005). El método de dorado por oxidación o *mise en couleur* utilizado en artefactos de la metalurgia antigua del oro en América ha sido caracterizado por estos métodos y ha mostrado que al superficie enriquecida en oro puede alcanzar más del 95% en un espesor promedio de 3.5 mm. Este método ha sido aplicado para el estudio de hilos metálicos dorados europeos con microhaces (Enguita et al. 2002).

Otros estudios sobre procesos de enriquecimiento superficial en monedas han ayudado a determinar el proceso de fabricación y acuñado utilizando haces de protones, incluyendo análisis con altas energías (Linke et al. 2004, Dacca et al. 2000, Denker et al. 2004).

Por otra parte, la fabricación de vidrio iridiscente del periodo Art Nouveau, así como aspectos de conservación de este tipo de materiales ha recibido una notoria atención (Mäder et al. 2005, Mäder et al. 2004, Mäder et al. 1998). Los vidrios romanos fueron algunos de los primeros en ser analizados por PIXE por su relevancia en el estudio de producción e intercambio en el imperio y el mar mediterráneo; este tipo de investigaciones continúan (Fleming, Swann 1999; Gómez-Tubío et al., 2006).

Cuando se cuenta con el conocimiento de los materiales, tecnologías antiguas y procedencias, es factible determinar la autenticidad de un objeto. La presencia de un elemento diverso a lo esperado puede indicar una falsificación, pero también una restauración. Por ello, es necesario considerar otros aspectos como el contenido de la obra, su estilo y su deterioro, antes de abordar este delicado aspecto, y resolverlo en un marco de trabajo interdisciplinario.

7.4 Estudios de materiales biológicos

Los restos humanos son algunos de los materiales más frecuentemente analizados por PIXE. En particular este es el caso de los huesos y dientes para estudios de paleopatologías y paleodietas. En algunos casos, cabellos y tejidos pueden ser estudiados con buenos resultados (Du et al. 1996).

En cuanto a esmalte dental se han reportado estudios de contenido de plomo poblaciones prehispánicas con relación a salud y posibles usos de diversos utensilios con contenido de este metal en épocas coloniales (Solís et al., 1999). También se han reportado análisis de posibles curaciones odontológicas prehispánicas (Andrade et al. 1998).

El esmalte dental es mucho más estable que los restos óseos, lo cuales pueden deteriorarse por pérdida y modificación de su composición original o por incorporación de materiales del contexto de entierro. Estos factores deben de ser considerados antes de llevar a cabo un análisis. La superficie es usualmente la región más alterada. Por ello, es recomendable un muestreo, y la aplicación métodos de limpieza y separación de carbonatos y óxidos de calcio y de otros componentes. Por ejemplo, para estudios de paleodieta a partir de los contenidos de Ca, Sr, Ba, Zn y Fe, una limpieza química tras al eliminación mecánica de la superficie del hueso ha dado buenos resultados para eliminar contaminantes y determinar la dieta de poblaciones prehispánicas y coloniales en la península de Yucatán, así como en animales domésticos de sitios prehispánicos mesoamericanos (Ruvalcaba 2001). Se deben analizar restos óseos de carnívoros y hervíboros de la región con el fin de establecer los niveles de los elementos mencionados en la cadena trófica, así como la composición del suelo del contexto para determinar el nivel de incorporación de diversos elementos en el tejido óseo.

Los textiles también son susceptibles de análisis para determinar el uso de colorantes específicos, pigmentos y mordentes, y sus efectos en el deterioro del textil, por ejemplo (Liu et al. 1997).

8. Observaciones Finales

El potencial de las técnicas basadas en el uso de aceleradores de iones, como PIXE y RBS, es notable y por su versatilidad, carácter no destructivo, multielemental y rapidez constituyen una

herramienta de la mayor utilidad cuando se cuenta con laboratorios de este tipo. Pueden abordarse una gran variedad de cuestiones y materiales, y es posible determinar además de análisis puntuales, perfiles de concentración elementales y mapeos de composición elemental directamente sobre el objeto. Como todas las metodologías analíticas se tienen limitaciones intrínsecas a las técnicas y a los materiales estudiados.

Si bien, se requiere del uso de equipos de alto costo de adquisición y mantenimiento, por su multiplicidad de usos y con la optimización de sus sistemas para llevar a cabo un número considerable de análisis, el costo de los estudios es similar al de otras técnicas más usuales. El número de laboratorios y grupos de investigación para estudios del patrimonio cultural e histórico se ha incrementado significativamente en la última de década por los alcances de estas técnicas. El mayor inconveniente que se presenta es el del traslado del objeto de estudio al laboratorio para su análisis.

El desarrollo de metodologías de caracterización compatibles con las técnicas de origen nuclear, estableciendo criterios de análisis general y empleando equipos portátiles (como XRF y espectroscopias como Raman o infrarroja) representa una alternativa metodológica ideal para un estudio exitoso por PIXE y RBS. De esta manera es posible realizar un primer estudio *in situ* de las colecciones para la elección de piezas representativas y objetos de particular interés para su estudio en el laboratorio, así como para determinar las zonas de muestreo más adecuadas cuando sea necesario.

En toda investigación de este tipo es indispensable la colaboración y concurrencia de los esfuerzos y conocimientos de curadores, restauradores, arqueólogos, historiadores, físicos, químicos, y técnicos de diversa índole dentro de un marco de trabajo interdisciplinario.

Agradecimientos

Los estudios de los materiales históricos y el desarrollo del haz externo del acelerador Peletrón ha sido el resultado de la colaboración de investigadores, estudiantes de licenciatura y posgrado, así como del apoyo constante de los técnicos Karim López, Francisco Jaimes, Juan Carlos Pineda y Juan Gabriel Morales. Estas investigaciones han sido apoyadas por los proyectos CONACyT J32159-U, U49839-R y PAPIIT IN403302 a lo largo de los últimos diez años. Se agradece al Dr. Franco Lucarelli por la imagen del microhaz externo del laboratorio LABEC.

Referencias

Generales:

Beck. L. 2005. Improvement in detection limits by using helium ions for particle-induced x-ray emission, X-Ray Spectrometry 34, 393-399.

- Calligaro T., Dran J.-C., Salomon J., Walter Ph., 2004. Review of accelerator gadgets for art and archaeology, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 226, 29-37.
- Calvo del Castillo H., Ruvalcaba Sil J.L., Calderón T, 2007. Some new trends on Ionoluminescence in Minerals, *Journal of Analytical and Bioanalytical Chemistry*, en prensa.
- Chu W.K., Mayer J.W y Nicolet M.A.1978. Backscattering Spectrometry. Academic press, London.
- Demortier G. 1991. Review of the recent applications of high energy microprobes in arts and archaeology. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 54, p. 334-345.
- Demortier G. y Ruvalcaba-Sil J.L. 1996. Differential PIXE analyses of Mesoamerican Jewelry Items. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 118, 352-358.
- Demortier G., Adriaens A. (eds.), 2000. Ion beam study of the art and archaeological objects, European Cooperation in the Field of Scientific and Technical Research COST G1 Action, European Communities, EUR 19218.
- Demortier G., Adriaens A. (eds.), 2004. COST Actions G1 and G8: EU programs on the use of radiation in art and archaeometry, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 226, 3-9.
- Dran J.C., Calligaro T., Salomon J., 2000. Particle Induced X-ray Emission, en *Modern analytical Methods in Art and Archaeology*, E. Ciliberto and C. Spoto eds., Chemical Analysis: Series of monograph on analytical chemistry and its applications, vol. 155, J.D. Widefrodner series ed., John Wiley & Sons, New York, 135-166.
- Duerden P., Clayton E., Bird J.R., Cohen D.D., 1986. Recent ion beam analysis studies on archaeology and art, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 14, 50-57.
- Enguita O., Climent-Font A., García G., Montero I., Fedi M.E., Chiari M., Lucarelli F., 2002. Characterization of metal threads using differential PIXE analysis. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 189, 328-333.
- Fedi M. E., Chiari M., Giuntini L., Lucarelli F., Mandò P. A., 2002. The differential PIXE set-up at the Van de Graaff laboratory in Florence, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 189, 56-61.
- Gil F. B., Barreira G., Guerra M. F., Alves L. C. 1989. Quantitative elemental analysis of thick samples by XRF and PIXE. *X-Ray Spectrometry* 18 (4) 157-164.
- Guerra M.F., 1998. Analysis of archaeological metals. The place of XRF and PIXE in the determination of technology and provenance, *X-Ray Spectrometry* 27, 73-80.
- Johansson S.A.E., Campbell J.L., Malmqvist K.G. 1995. Particle-Induced X-ray Emission Spectrometry (PIXE). Chemical Analysis: Series of monograph on analytical chemistry and its applications, vol 133, J.D. Widefrodner series ed., John Wiley & Sons, New York.
- Johansson S.A.E., J.L. Campbell, 1988. PIXE: A novel technique for elemental analysis, John Wiley & Sons, Chichester.
- Lahanier Ch., Amsel, G., Heitz Ch., Menu M., Andersen H.H. (eds.), 1986. Proceedings of the International Workshop on Ion Beam Analysis in the Arts and Archaeometry. Pont à Mousson, Abaye des Prémontrés, Francia, 1985, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 14.
- Mandò P.A., 2005. Nuclear physics and archaeometry, *Nuclear Physics A* 751 (2005), 393c-408c.
- Malmqvist K., 1986. Comparison between PIXE and XRF for applications in art and archaeology, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 14, 86-92.
- Malmqvist K. 1995. The nuclear microprobe - advances in micro PIXE and complementary techniques, *X-Ray Spectrometry* 24, 226-234.
- Morelle M., El Masri Y., Heitz Ch., Prieels R., Van Mol J., Dran J.-C., Salomon J., Calligaro T., Dubus M., 2005. PIXE and RBS applied to cultural heritage objects: Complementarity and limitations, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 240, 600-605.
- Miranda J., Rickards J., Trejo-Luna R., 2006. PIXE depth profiling using variation of detection angle *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 249, 394-396.
- Respaldiza M.A. y Gómez-Camacho J. (eds.), 1997. Applications of Ion Beam Analysis Techniques to Arts and Archaeometry, Universidad de Sevilla.
- Rodríguez Fernández L., de Lucio O.G., Miranda J., Ruvalcaba Sil J.L. y Ontalba M.A, 2000. Caracterización un detector de Si(Li) para análisis de rayos X. *Avances en Análisis por Técnicas en Rayos X*, VI Seminario Latinoamericano de Análisis por Técnicas de Rayos X SARX'98, Vol X. (2000) 332-337.
- Ruvalcaba Sil J.L., 2005. PIXE Analysis of Pre-Hispanic Items from Ancient America en *X-rays in Archaeology* M. Uda, G. Demortier, I. Nakai coord., Springer, 2005, Dordrecht. p. 123-149.
- Swann Ch. P. 1995. Review of the recent applications of the nuclear microprobe to arts and archaeology. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 104, p. 576.
- Swann Ch. P., 1997. Recent applications of the nuclear microprobe to the study of arts objects and archaeological artifacts, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 130, 289-296.
- Tesmer J.R., Nastasi M. (eds.) 1995. Handbook of Modern Ion Beam Materials Analysis. Materials Research Society, Pittsburg.

Uda M., Demortier G., Nakai I. (eds.), 2005. X-rays in Archaeology, Springer, 2005, Dordrecht.

Weber G., Martinot L., Strivay D., Garnir H. P., George P., 2005. Application of PIXE and PIGE under variable ion beam incident angle to several fields of archaeometry, X-Ray Spectrometry 34: 297–300.

Dispositivos experimentales:

Budnar M., Sim?i? J., Rupnik Z., Ur?i? M., Pelicon P., Kolar J. y Strli? M., 2004. In-air PIXE set-up for automatic analysis of historical document inks, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 219-220, 41-47.

Calligaro T., Mac Arthur J.D., Salomon J., 1996. An improved experimental setup for the simultaneous PIXE analysis of heavy and light elements with a 3 MeV proton external beam, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 109/110, 125-128.

Calligaro T., Dran J.-C., Hamon H., Moignard B., Salomon J., 1998. An external milli-beam for archaeometric applications on the AGLAE IBA facility of the Louvre museum, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 136/138, 339-343.

Calligaro T., Dran J.-C., Ioannidou E., Moignard B., Pichon L., Salomon J., 2000. Development of an external beam nuclear microprobe on the AGLAE facility of the Louvre museum, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 161/163, 328-333.

Calligaro T., Dran J.-C., Moignard B., Pichon L., Salomon J., Walter Ph., 2002. Ion beam analysis with external beams: recent set-up improvements, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 188, 135-140.

Denker A., Maier K. H., 2000. Investigation of objects d'art by PIXE with 68 MeV protons, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 161-163, 704-708.

Demortier G., Morciaux Y., 1994. PIXE gadgets, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 85, 112-117.

Enguita O., Fernández-Jiménez M. T., García G., Climent-Font A., Calderón T., Grime G. W., 2004. The new external microbeam facility at the 5 MV Tandetron accelerator laboratory in Madrid: beam characterisation and first results, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 219-220, 384-388.

Grime G.W., Abraham M.H., Marsh M.A., 2001. The new external beam facility of the Oxford scanning proton microprobe, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 181, 66-70.

Güeraca G. y Ruvalcaba-Sil J.L., 2005. Improvements on Calcium Rich Materials Analysis by External Beam PIXE using Selective Absorbers, X-ray Spectrometry 34, 366-371.

Jarjis R.A., 1996. Backscattering spectroscopy developments for the University of Oxford Scanning External Proton

Milliprobe (SEPM), Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 118, 1996, 62-71.

Mando P.A., 1994. Advantages and limitations of external beams in applications to arts and archaeology, geology and environmental problems, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 85, 815-823.

Massi M., Giuntini L., Chiari M., Gelli N., Mandò P.A., 2002. The external beam microprobe facility in Florence: set-up and performance, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 190 (2002), 276.

Neelmeijer C., Wagner W., Schramm H.P., 1996. Depth resolved ion beam analysis of objects of art, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 118, 338-345.

Ontalba Salamanca M. Á., Ager F. J., Ynsa M. D., Gómez Tubío B. M., Respaldiza M. Á., García López J., Fernández-Gómez F., de la Bandera M. L., G. W. Grime, 2001. External microbeam set-up at the CNA (Sevilla) and its application to the study of Tartessian jewellery, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 181, 664-669.

Röhrs S., Calligaro T., Mathis F., Ortega-Feliu I., Salomon J. y Walter P., 2006. Exploring advantages of ⁴He-PIXE analysis for layered objects in cultural heritage, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 249, 604-607.

Análisis de cerámicas:

Broekmans T., Adriaens A., Pantos E. 2004. Analytical investigations of cooking pottery from Tell Beydar (NE-Syria), Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 226, 92-97.

Cheng H.S., Zhang Z.Q., Song J., Gao M.H., Zhu D., Lin J.W., Feng S.L. 2006. PIXE study on ancient pottery from Chinese Shanghai, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 249, 601-603.

Gosser D.C., Ohnerson M.A., Simon A.W. y Mayer J.W., 1998. PIXE analysis of Salado polychrome ceramics of the American Southwest, Nucl. Instrum. and Meth. B 136-138, 880-887.

Kieft I.E., Jamieson D.N., Rout B., Szymanski R., Jamieson A.S., 2002. PIXE cluster analysis of ancient ceramics from North Syria, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 190, 492-496.

Monroy F., Fournier P., Smit Z., Miranda J., Ruvalcaba J.L., de la Torre J., 2005. Técnicas de manufactura de vidrios en mayólicas coloniales en Arqueometría, Técnicas Nucleares y Convencionales Aplicadas a la Investigación Arqueológica, R. Esparza y E. Cárdenas eds., El Colegio de Michoacán A.C., Zamora, 2005. 55-72

Ontalba Salamanca M. A., Ruvalcaba-Sil J.L., Bucio L., Manzanilla L. y Miranda J., 2000. Ion beam analysis of pottery from Teotihuacan, Mexico. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 161-163, 762-768.

Ortiz Díaz E., Lazos L., Ruvalcaba J.L., Bucio L., 2004. Proyecto La Cerámica Prehispánica de Oaxaca: Un Enfoque Interdisciplinario en Libro Homenaje a Jaime Litvak, A. Benavides, L. Manzanilla y L. Mirabell, Coords. INAH, Colección Científica No. 458, 2004, México, 273-285.

Pappalardo G., Costa E., Marchetta C., Pappalardo L., Romano F.P., Zucchiatti A., Prati P., Mandò P.A., Migliori A., Palombo L., Vaccari M.G., 2004. Non-destructive characterization of Della Robbia sculptures at the Bargello museum in Florence by the combined use of PIXE and XRF portable systems. *Journal of Cultural Heritage* 5, 183-188.

Polvorinos del Rio A., Castaing J., Aucouturier M., 2006. Metallic nano-particles in lustre glazed ceramics from the 15th century in Seville studied by PIXE and RBS, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 249, 596-600.

Roumié M., Reynolds P., Atallah C., Bakraji E., Zahraman K., Nsouli B., 2006. Provenance study of excavated pottery from Beirut using PIXE cluster analysis *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 249, 612-615.

Swann C.P., Caspi S. y Carlson J., Six stirrup handled Moche ceramic vessels from pre-Columbian Peru: A technical study applying PIXE spectrometry, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 150 (1999) 571-575.

Zhu D., Cheng H.S., Lin J.W., Yang F.J., 2006. PIXE study on the provenance of Chinese ancient porcelain, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 249, 633-637.

Zucchiatti A., Bouquillon A., Moignard B., Salomon J., Gaborit J. R., 2000. Study of Italian Renaissance sculptures using an external beam nuclear microprobe *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 161-163, 699-703.

Zucchiatti A., Bouquillon A., Lanterna G., Lucarelli F., Mandò P.A., Prati P., Salomon J., Vaccari M.G., 2002. PIXE and γ -PIXE analysis of glazes from terracotta sculptures of the della Robbia workshop, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 189, 358-363.

Estudios de obsidianas:

Bellot-Gurlet L., Poupeau G., Salomon J., Calligaro T., Moignard B., Dran J.-C., Barrat J.A., Pichon L., 2005. Obsidian provenance studies in archaeology: A comparison between PIXE, ICP-AES and ICP-MS, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 240, 583-588.

Bellot-Gulet L., Calligaro Th., Dorigehl O., Dran J.-C., Poupeau G., Salomon J., 1999. PIXE and Fission track dating of obsidian from South American prehispanic cultures (Colombia, Ecuador), *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 150, 616-621.

Bugoi R., Constantinescu B., Neelmeijer C. and Constantin F., 2004. The potential of external IBA and LA-ICP-MS for obsidian elemental characterization, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 226, 136-146.

Calligaro T., Dran J.-C., Dubernet S., Poupeau G., Gendron F., Gonthier E., Meslay O., Tenorio D., 2005. PIXE reveals that two Murillo's masterpieces were painted on Mexican obsidian slabs. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 240, 576-582.

Esparza R., Tenorio D., Jiménez-Reyes M., Murillo G., Torres-Montes L., 2001. Provenance of Obsidian Artifacts studied by PIXE from Lagunillas, an archaeological site in Michoacán, México. *International Journal of PIXE* 11, No. 1&2, 1-9.

Le Bourdonnec F.-X., Delerue S., Dubernet S., Moretto Ph., Calligaro T., Dran J.-C., Poupeau G., 2005. PIXE characterization of Western Mediterranean and Anatolian obsidians and Neolithic provenance studies, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 240, 595-599.

Seelenfreund A., Rees Ch., Bird R., Bailey G., Bárcena R., Durán V., 1996. Trace element analysis of obsidian sources and artifacts of central Chile (mauler river basin) and Western Argentina (Colorado River), *Latin American Antiquity* 7 (1), 7-20.

Análisis de vidrio:

Fleming S.J., Swann C.P. 1999. Roman mosaic glass: A study of production processes using PIXE spectrometry, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 150, p. 622.

Gómez-Tubío B., Ontalba Salamanca M.Á., Ortega-Feliu I., Respalda M.Á., Amores Carredano F., González-Acuña D., 2006. PIXE-PIGE analysis of late roman glass fragments. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 249, 616-621.

Mäder M., Grambole D., Herrmann F., Neelmeijer C., Schreiner M., Woisetschläger G., 1998. Non-destructive evaluation of glass corrosion, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 136-138, 863-868.

Mäder M., Neelmeijer C., 2004. Proton beam examination of glass – an analytical contribution for preventive conservation, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 226, 110-118.

Mäder M., Jembrih-Simbürger D., Neelmeijer C., Schreiner M., 2005. IBA of iridescent Art Nouveau glass – comparative studies. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 239, 107-113.

Smit Z., Pelicon P., Vidmar G., Zorko B., Budnar M., Demortier G., Gratuze B., Sturm S., Necemer M., Kump P., Kos M., 2000. Analysis of medieval glass by X-ray spectrometric methods, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 161-163, 718-723.

Weber G., Van den Bemden Y., Pirotte M. and Gilbert B., 2005. Study of stained glass window using PIXE-PIGE, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 240, 512-519.

Estudios en metales:

Butalag K., Demortier G., Quarta G., Muscogiuri D., Maruccio L., Calcagnile L., Pagliara C., Maggiulli G., C. Mazzotta, 2005. Checking the homogeneity of gold artefacts of the final bronze age found in Roca Vecchia, Italy by proton induced X-ray emission, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 240, 565-569.

Climent-Font A., Demortier G., Palacio C., Montero I., Ruvalcaba-Sil J.L., Díaz D., 1998. Characterisation of archaeological bronzes using PIXE, PIGE, RBS and AES spectrometries, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 134, 229-236.

Daccà A., Prati P., Zucchiatti A., Lucarelli F., Mandò P. A., Gemme G., Parodi R., Pera R., 2000. Combined PIXE and XPS analysis on republican and imperial Roman coins, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 161-163, 743-747.

Denker A., Opitz-Coutureau J., Griesser M., Denk R., Winter H., 2004. Non-destructive analysis of coins using high-energy PIXE. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 226, 163-171.

Demortier G., Morciaux Y., Dozot D., 1999. PIXE, XRF and GRT for the global investigation of ancient gold artefacts, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 150, 640-644.

Demortier G., Fernandez-Gomez F., Ontalba Salamanca M. A., Coquay P., 1999. PIXE in an external microbeam arrangement for the study of finely decorated tartesic gold jewellery items, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 158, 275-280.

Demortier G., Ruvalcaba-Sil J.L., 2005. Quantitative ion beam analysis of complex gold-based artefacts, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 239, 1-15.

Fleming S.J., Swann C.P., McGovern P.E., Horne L., 1990. Characterization of ancient materials using PIXE spectrometry. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 49, 293-299.

Guerra M. F., Gondonneau A., Barrandon J.-N., 1998. South American precious metals and the European economy: A scientific adventure in the Discoveries time, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 136-138, 875-879.

Guerra M.F. 2004, Fingerprinting ancient gold with proton beams of different energies, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 226, 185-198.

Guerra M.A., Calligaro T., 2004. Gold traces to trace gold, Journal of Archaeological Science 31, 1199-1208.

Mathot S., Demortier G., 2004. Diffusion bonding from antiquity to present times. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 226, 222-230.

Linke R., Schreiner M., Demortier G., 2004. The application of photon, electron and proton induced X-ray analysis for the identification and characterisation of medieval silver coins, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 226, 172-178.

Ontalba Salamanca M.Á., Gómez-Tubío B., Ortega-Feliu I., Respaldiza M.Á., Luisa de la Bandera M., Ovejero Zappino G., Bouzas A., Gómez-Morón A., 2006. External-beam PIXE spectrometry for the study of Punic jewellery (SW Spain): The geographical provenance of the palladium-bearing gold, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 249, 622-627.

Ontalba Salamanca M. Á., Gómez Tubío B., de la Bandera M. L., Respaldiza M. Á., 2004. PIXE-PIGE analysis of a Visigothic gold Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 226, 199-207.

Palmer J.W., Hollander M.G., Rogers P.S.Z., Benjamin T.M., Duffy C.J., Lambert J.B., Brown J.A., 1998. Pre-Columbian metallurgy: technology, manufacture and microprobe analysis of copper bells from the Greater Southwest, Archaeometry 40 (2) 361-382.

Perea A., Climent-Font A., Fernández-Jiménez M., Enguita O., Gutiérrez P.C., Calusi S, Migliori A., Montero I., 2006. The visigothic treasure of Torredonjimeno (Jaén, Spain): A study with IBA techniques, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 249, 638-641.

Querré G., Bouquillon A., Calligaro T., Dubus M., Salomon J., 1996. PIXE analysis of jewels from an Achaemenid tomb (IVth century BC). Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 109-110, 686-689.

Ruvalcaba-Sil J.L., Demortier G., 1996. Elemental concentration depth profile in ancient gold artifacts by ion beam scattering, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 113, 275-278.

Ruvalcaba-Sil J.L., G. Demortier, 1997. Scanning RBS-PIXE study of ancient artifacts from South America using a microbeam, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 130, 297-302.

Smit Z., Budnar M., Pelicon P., Zorko B., Knific T., Istenic J., Trampuz-Orel N., Demortier G., 2000. Analyses of gold artifacts from Slovenia, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 161-163, 753-757.

Análisis de pigmentos:

Martínez C., Ruvalcaba J.L., Ontalba M.A., Manzanilla L., 2002. Caracterización mediante Haces de Partículas: Estudios Interdisciplinarios de Pintura Mural Teotihuacana. XXIV Coloquio Internacional de Historia del Arte: Arte y Ciencia P. Krieger Ed. , Instituto de Investigaciones Estéticas, UNAM. 2002. pag. 239-263.

Miranda J., Gallardo M.L., Grimaldi D.M., Román-Bellereza J.A., Ruvalcaba Sil J.L., Ontalba Salamanca M.A., Morales J.G. 1999. Study of pollution effects on stone benches of the Eagle Warriors Precinct at the major Temple, Mexico City. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 150, 611-615.

Nagashima S., Kato M., Kotam T., Monto K., Mlyazawa M., Kondo J., Yoshimura S., Sasa Y., Uda M., 1996. Application of the external PIXE analysis to ancient Egyptian objects. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 109/110, 658-661

Pappalardo L., 1999. A portable PIXE system for the in situ characterisation of black and red pigments in neolithic, copper age and bronze age pottery, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 150, 576-580.

Rajta I., Ontalba M. Á., Koltay E., Kiss Á. Z., 1997. Study of white lead paint layers by the Debrecen nuclear microprobe, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 130, 315-319.

Sánchez del Río M., Martinetto P., Somogyi A., Reyes-Valerio C., Dooryhée E., Peltier N., Alianelli L., Moignard B., Pichon L., Calligaro T., Dran J.-C., 2004. Microanalysis study of archaeological mural samples containing Maya blue pigment, *Spectrochimica Acta Part B* 59, 1619– 1625.

Estudio de pinturas:

Denker A., Opitz-Coutureau J., 2004. Paintings – high-energy protons detect pigments and paint-layers, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 213, 677-682.

Grassi N., Migliori A., Mandò P.A., Calvo del Castillo H., Differential PIXE measurements for the stratigraphic analysis of the painting “Madonna dei fusi” by Leonardo da Vinci, *X-Ray Spectrometry* 34, 4 (2005), 306-309.

Neelmeijer C., Brissaud I., Calligaro T., Demortier G., Hautojärvi A., Mäder M., Martinot L., Schreiner M., Tuurnala T., Weber G., 2000. Paintings—a Challenge for XRF and PIXE Analysis, *X-Ray Spectrometry* 29, 101–110.

Neelmeijer C., Mäder M., 2002. The merits of particle induced X-ray emission in revealing painting techniques, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 189, 293-302.

Ortega-Aviles M., Vandenabeele P., Tenorio D., Murillo G., Jimenez-Reyes M., Gutierrez N., 2005. Spectroscopic investigation of a “Virgin of Sorrows” canvas painting: A multi-method approach, *Analytica Chimica Acta* 550, 164–172.

Zucchiatti A., Prati P., Bouquillon A., Giuntini L., Massi M., Migliori A., Cagnana A., Roascio S., 2004. Characterisation of early medieval frescoes by micro-PIXE, SEM and Raman spectroscopy, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 219-220, 20.

Estudio de documentos:

Budnar M., Urzík M., Šimčík J., Pelicon P., Kolar J., Velič V.S., Štrlić M., 2006. Analysis of iron gall inks by PIXE, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 243, 407-416.

Del Carmine P., Giuntini L., Hooper W., Lucarelli F., Mandò P. A., 1996.

Further results from PIXE analysis of inks in Galileo’s notes on motion 113, 354-358.

3.9. Técnicas cromatográficas aplicadas al estudio de Bienes Muebles

María Antonia García

Las técnicas cromatográficas forman parte de una serie de análisis puntuales basados en la separación de los compuestos de una mezcla e identificación posterior de cada uno de ellos. Requieren la extracción de muestras representativas en aquellos puntos del objeto de interés cultural donde el daño sea menor, tomando la cantidad mínima necesaria y cuando el análisis esté suficientemente justificado. Permiten pasar de resultados parciales a conclusiones generales y las técnicas más utilizadas son la cromatografía en capa fina, la cromatografía líquida de alta resolución y la cromatografía de gases.

Los componentes de los bienes culturales que se analizan por técnicas cromatográficas son: por un lado los compuestos orgánicos lipófilos e hidrófilos constituyentes de los materiales filmógenos de las obras de arte, usados para la preparación de aglutinantes, adhesivos, consolidantes y barnices y, por otro, los colorantes que tiñen los textiles o forman los llamados “pigmentos laca o lacas coloreadas”. El análisis de estos compuestos mediante estos métodos permite determinar la técnica de ejecución de una obra de arte y distinguirla a veces de otras empleadas en intervenciones posteriores o estudiar sus alteraciones. Con los resultados obtenidos junto con otra serie de análisis complementarios es posible asesorar en las intervenciones de restauración. La aplicación de una u otra técnica depende de la naturaleza de los compuestos a identificar.

En los párrafos siguientes se hace una breve introducción de la naturaleza y empleo de las sustancias orgánicas objeto de análisis mediante este tipo de técnicas de separación.

Los aceites secantes, ceras, resinas naturales y productos bituminosos son los compuestos orgánicos lipófilos o de naturaleza grasa solubles o hinchables en los disolventes orgánicos no polares.

Los *aceites secantes* están compuestos por triglicéridos¹ de ácidos grasos saturados e insaturados de 18 carbonos con uno, dos o tres dobles enlaces. Son los materiales utilizados en las técnicas al óleo (cuando no están mezclados con componentes de diferente naturaleza) o mezclados con proteínas formando emulsiones en las técnicas mixtas o témperas. A tem-

peratura ambiente son líquidos viscosos, mientras que las grasas (de origen animal) son sólidas. Un aceite es capaz de secar, esto es, polimerizar formando películas delgadas, si tiene un contenido suficiente de ácidos grasos di o triinsaturados en su componente triglicérido. Se extraen de semillas de plantas y los más usados son el aceite de lino o de linaza, el de nueces y el de adormideras. El proceso de secado es mediante reacciones de polimerización (oxidativas y térmicas) y su envejecimiento se debe a la hidrólisis en medio básico y a la oxidación.

En el huevo, concretamente en la yema, el contenido de lípidos o compuestos de naturaleza grasa se divide en dos grupos, fosfolípidos como la lecitina (actúa como emulgente) y triglicéridos de ácidos grasos que apenas confieren al aceite el carácter secante. Otro componente de la yema es el colesterol. Se ha utilizado sólo o mezclado con aceite formando emulsiones en las técnicas mixtas.

Las *ceras y parafinas* se han empleado como consolidantes, adhesivos, protectoras de metales o hidrofugantes, solas o mezcladas con resinas terpénicas. Se usan en la preparación de barnices mates para disminuir el brillo y aumentar el carácter hidrófobo de los mismos. Se clasifican en animales, vegetales y minerales. Muchos de los componentes de las ceras son compuestos saturados y por ello presentan una considerable estabilidad química.

Las ceras animales son ésteres de ácidos grasos saturados y los alcoholes grasos, contienen hidrocarburos de cadena larga, ácidos y alcoholes libres y triglicéridos. La cera de abejas contiene ésteres de ácidos y alcoholes grasos de número par de carbonos y entre sus componentes mayoritarios podemos destacar el palmitato de miricilo. Contiene también hidrocarburos de cadena impar (entre 25 y 35 carbonos) y ácidos libres con un número par de carbonos comprendido entre 22 y 36. La cera de abejas se ha identificado en los rellenos de brocados aplicados en relieve en objetos policromados y también se utiliza como aglutinante en la encáustica.

Dentro de las ceras vegetales destacamos la cera de carnauba, extraída de las hojas de palma brasileñas. Contiene triterpenos y ésteres de alcoholes y ácidos grasos de número de carbonos más alto que los encontrados en la cera de abejas. También presenta derivados aromáticos.

Las ceras minerales son hidrocarburos saturados lineales, ramificados y cíclicos. Hay ceras minerales de origen natural como es la ozoquerita y otras son fracciones procedentes de la

¹ Los triglicéridos (aceites y grasas) son ésteres, compuestos que resultan de la combinación química de un alcohol y un ácido orgánico, con pérdida de agua. En un triglicérido, el alcohol es el glicerol (o glicerina) el cual presenta tres grupos funcionales alcohol, debido a esto el glicerol puede combinarse con tres moléculas de ácidos grasos.

destilación del petróleo como las parafinas y las ceras microcristalinas.

Las *resinas naturales* o terpénicas se utilizan para preparar barnices. Y mezcladas con la cera sirven como adhesivos y consolidantes de los materiales pétreos y de los soportes de madera. Son moléculas policíclicas constituidas por polímeros del isopreno (2-metil-1,3-butadieno), se clasifican según el número de unidades de monómero.

Los diterpenos son los componentes mayoritarios de las resinas duras y dentro de este grupo están las trementinas, la colofonia, la sandaraca, los copales y el ámbar. Estas resinas dan lugar a barnices oscuros, duros, frágiles y muy ácidos.

Los triterpenos son los componentes fundamentales de las resinas blandas. La almáciga, el damar y el elemí, usado sólo como plastificante, se incluyen en este grupo. Las resinas triterpénicas son menos ácidas y más estables, por ello son las utilizadas en restauración.

Dentro del grupo de las resinas tenemos que hablar de las gomorresinas que incluyen la mirra, el incienso y el áloe, las resinas balsámicas como el benjuí entre otras y las resinas coloreadas como son la goma laca y la sangre de drago utilizada como colorante.

Los *materiales bituminosos* han sido utilizados desde la antigüedad para impermeabilizar enlosados, cimentar ladrillos y embalsamar cuerpos. También han sido empleados como pigmento en la pintura al óleo. Se clasifican en naturales y artificiales. Dentro de los productos naturales están el betún y el asfalto, procedentes del petróleo. Los productos artificiales como son las breas y alquitranes se obtienen por pirólisis de la madera, del carbón o de la resina.

Los compuestos orgánicos hidrófilos son solubles o hinchables en agua. Dentro de estos compuestos nos encontramos con los hidratos de carbono (gomas, almidones y celulosa) y las proteínas. Se usan como aglutinantes en las técnicas al temple y mezclados con los materiales anteriores en las técnicas mixtas o témperas. También se utilizan en la preparación de adhesivos y consolidantes.

En el grupo de los *hidratos de carbono* se encuentran los monosacáridos o azúcares sencillos y polímeros constituidos por dos monosacáridos (disacáridos como la lactosa y la sacarosa) o aquellos formados por un número elevado de los mismos denominados polisacáridos. Los compuestos más destacados son las gommas vegetales, los almidones y la celulosa. Las gommas vegetales se han usado en la preparación de aglutinantes en la acuarela. Son heteropolisacáridos o azúcares mixtos y destacamos la goma arábiga y la de tragacanto entre otras.

Los almidones se emplean para preparar adhesivos y la celulosa es el principal constituyente de los soportes de madera y papel.

Las *proteínas* se han utilizado como aglutinantes en la técnica al temple y en las técnicas mixtas. En las obras de arte sirven de excelentes adhesivos. Son polímeros de aminoácidos

unidos por enlaces peptídicos y presentan un elevado peso molecular. Las proteínas naturales están constituidas fundamentalmente por unos 20 aminoácidos diferentes. Los tipos de proteínas se pueden clasificar de la siguiente manera.

En el grupo de las proteínas fibrilares están las colas animales o gelatinas. Su componente principal es el colágeno que se extrae de la piel, huesos, tendones y cartílagos de animales. Contiene elevadas proporciones de glicina, prolina e hidroxiprolina. Las colas animales se han usado como aglutinantes en la técnica al temple, como adhesivos y consolidantes, solas o mezcladas con almidones. Se usan para la fijación de las capas de pintura, sobre todo las colas de pescado por ser las más puras.

Dentro de las proteínas globulares están las albúminas y entre ellas tenemos las proteínas del huevo, la clara contiene ovoalbúmina (alto contenido en ácidos aspártico y glutámico y leucina) y la yema presenta un contenido similar a la anterior, lípidos y la lecitina (fosfolípido) que actúa como emulgente.

La caseína que se extrae de la leche pertenece al grupo de las proteínas conjugadas, contiene además de proteínas, lípidos, hidratos de carbono y varios iones. El caseinato de calcio se usa como consolidante del mortero en la pintura al fresco. En el siglo XIX, la caseína también se ha utilizado en la preparación de pinturas.

Los *colorantes* son sustancias que aplicadas a un determinado sustrato, una fibra o tela, se fijan a él, le dan color y son resistentes a la luz y el lavado. Los primeros colorantes fueron obtenidos por fuentes naturales (plantas e insectos), sin embargo, los empleados en la actualidad son casi todos sintéticos. Son los constituyentes de las lacas coloreadas o lacas de permanencia.

Generalidades y fundamentos teóricos

La cromatografía fue descubierta por el botánico ruso Mikhail Tswett a principios del siglo XX. Tswett utilizó esta técnica para separar varios pigmentos de plantas, como clorofilas y xantofilas, pasando disoluciones de ellas a través de columnas de vidrio empaquetadas con carbonato de calcio finalmente dividido. Las especies separadas aparecían con bandas coloreadas en la columna, lo que explica el nombre que dio a la técnica (en griego chroma significa color y graphein significa escribir).

La cromatografía es un método físico de separación en el que los componentes de una mezcla se distribuyen entre dos fases no miscibles, una normalmente fija denominada fase estacionaria de gran área superficial y un fluido que circula a través de dicho lecho estacionario denominado fase móvil arrastrando dichos componentes. Las separaciones se basan en las diferentes velocidades de migración de los componentes de la muestra. Se trabaja por comparación con sustancias patrón.

Los métodos cromatográficos son de dos tipos. En *cromatografía de columna*, la fase estacionaria está retenida en un tubo estrecho y la fase móvil se hace pasar a través del tubo por presión o por gravedad. En la *cromatografía plana*, la fase estacionaria está inmóvil sobre una placa plana o en los poros de un papel y la fase móvil se mueve a través de dicha fase por acción capilar o por efecto de la gravedad. La tabla I nos muestra como se clasifican los diferentes tipos de cromatografía según la naturaleza de las fases.

los componentes) y la altura o área del pico una información cuantitativa. El tiempo de retención es el tiempo transcurrido entre la inyección de la muestra y la aparición del pico del soluto en el detector a la salida de la columna cromatográfica; por otro lado, el tiempo muerto es el tiempo que tarda en salir de la columna una sustancia no retenida.

En general, las velocidades relativas de elución y el ensanchamiento de bandas determinan la efectividad de una separación cromatográfica (efectividad de una columna para sepa-

TABLA I: TIPOS DE CROMATOGRAFÍA SEGÚN LA NATURALEZA DE LAS FASES²

Principio cromatográfico	Fases		Tipo de cromatografía
	Móvil	Estacionaria	
De adsorción (un sólido adsorbente y una fase móvil)	gas	sólido, columna	gas-sólido (GC o GSC)
	líquido	sólido, columna	líquida de columna(LC) y líquida de alta resolución (HPLC)
	líquido	sólido, capa plana	papel (PC) y capa fina (TLC)
De reparto (un líquido estacionario y una fase móvil)	gas	líquido, columna	gas-líquido o de gases (GC)
	líquido	líquido, columna	líquido-líquido y líquida de alta resolución (HPLC)
Intercambio iónico (una resina de intercambio y un líquido)	líquido	sólido, columna	de intercambio iónico (IEC)
De exclusión (un polímero matriz y un líquido)	líquido	tamiz molecular (gel), columna	De permeabilidad de gel

En cuanto a la descripción general de la cromatografía hay que definir una serie de conceptos. La elución es un proceso mediante el cual los solutos son arrastrados a través de una fase estacionaria por el movimiento de una fase móvil. Un eluyente es un disolvente que se usa para arrastrar los componentes de una mezcla a través de una fase estacionaria. Un cromatograma es una representación de alguna función de la concentración del soluto en función del tiempo de elución o del volumen de elución. Se obtienen una serie de picos simétricos y este gráfico se registra al colocar un detector en el extremo de salida de la columna. La posición de los picos en el eje del tiempo aporta una información cualitativa (identificación de

rar los solutos). Diversas variables físicas y químicas influyen en el grado de separación y dicho ensanchamiento. Se pueden obtener mejores separaciones mediante el control de las variables que aumentan el grado de separación o disminuyen el grado de dispersión de banda. Por último, estas velocidades están determinadas, a su vez, por las relaciones de reparto del soluto entre las dos fases. Todas las separaciones cromatográficas están basadas en las diferencias del grado en que se reparten los solutos entre la fase móvil y la fase estacionaria. Para el soluto A, el equilibrio se describe por la ecuación

$$A_{\text{móvil}} \rightleftharpoons A_{\text{estacionario}}$$

La constante de equilibrio K para esta reacción se llama relación o coeficiente de reparto y se define como

$$K = C_S / C_M$$

² Tabla extraída del libro: GÓMEZ M, La restauración. Examen científico aplicado a la conservación de obras de arte.

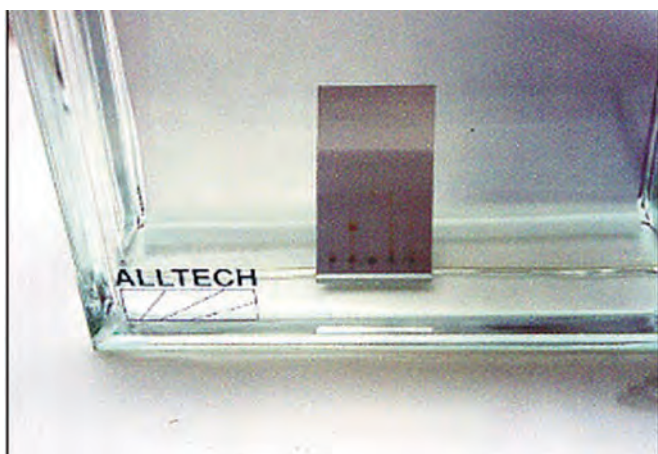
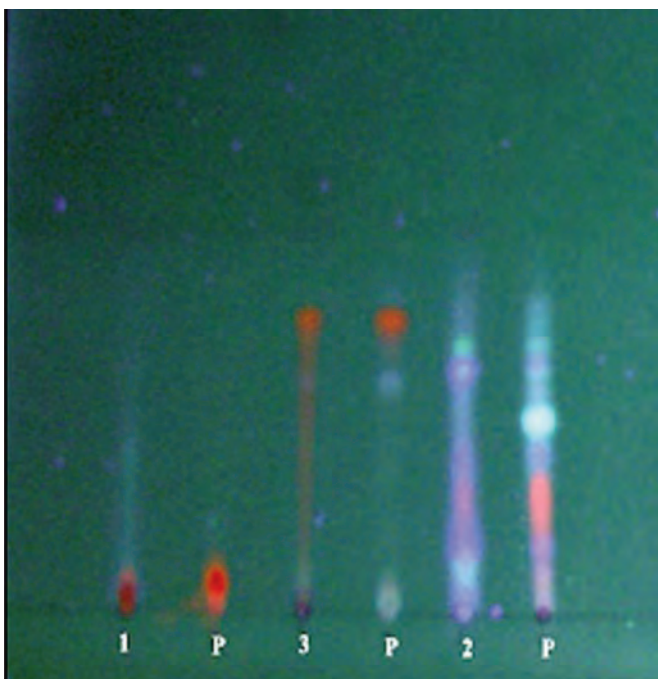


Figura 1. Determinación de colorantes rojos mediante una cámara de desarrollo de flujo ascendente. También se puede realizar con una cámara de flujo horizontal. Extracción de los colorantes (a), revelado (b) y desarrollo cromatográfico (c).

Donde C_S es la concentración analítica molar del soluto en la fase estacionaria y C_M es la concentración analítica en la fase móvil. En el caso ideal, la relación de reparto es constante en un amplio intervalo de concentraciones de soluto, pero a concentraciones altas del mismo aparecen notables desviaciones de la linealidad. Los tipos de equilibrios que se pueden establecer se indican en cada una de las técnicas cromatográficas siguientes.

Cromatografía en capa fina (TLC, HPTLC)

Se aplica al análisis de aglutinantes y colorantes existentes en las obras de arte. La fase estacionaria es un polvo -gel de sílice o de alúmina- depositado formando una capa delgada y uniforme sobre una placa de vidrio, plástico o metal. La mezcla a analizar se deposita sobre un extremo de la fase estacionaria y es arrastrada por un disolvente -fase móvil- que migra por capilaridad (desarrollo cromatográfico). Actualmente se parte de placas cromatográficas preparadas.

La diferencia entre TLC (cromatografía en capa fina) y HPTLC (cromatografía en capa fina de alta resolución) es debida a las placas cromatográficas empleadas. En HPTLC las partículas de la placa son de menor tamaño dando lugar a una mayor resolución y eficiencia cromatográfica.

Para preparar las muestras a identificar se hidroliza el fragmento disgregado, se lleva a sequedad y se extrae la mezcla desconocida añadiendo algunas gotas del disolvente apropiado.

Se dibuja la línea de base sobre la placa cortada y se sitúan los puntos donde se van a depositar las muestras y los patrones.

El desarrollo cromatográfico se realiza introduciendo la placa en un recipiente cerrado saturado con vapores del eluyente y se extrae de la cámara cuando el frente de migración del eluyente está próximo a la línea superior de la placa.

El revelado (localización del analito sobre la placa) se hace con colorantes específicos aplicados en forma de aerosol que dan lugar a la formación de productos coloreados con los compuestos a identificar y examinando después la placa bajo una radiación ultravioleta (figura 1).

Cromatografía líquida de alta resolución (HPLC)

Se utiliza para separar mezclas líquidas constituidas por sustancias de diferente polaridad. Se aplica al análisis de mezclas complejas de compuestos no volátiles y termolábiles, como los aminoácidos que forman las proteínas y los componentes de los colorantes orgánicos naturales.

La columna en cuyo interior está la fase estacionaria es un sólido adsorbente a través del cual fluye un líquido (fase mó-



Figura 2. Cromatógrafo de líquidos de alta resolución (equipo Waters)

vil). El hecho de que la fase móvil sea un líquido implica una mayor viscosidad y un menor coeficiente de difusión que si se tratase de un gas, por lo que es necesario trabajar con una sobrepresión (500-5000 psi).

Si en un punto del sistema se introduce una mezcla de componentes solubles en la fase móvil, éstos se desplazan a lo largo de la columna a distintas velocidades dependiendo de sus afinidades por ambas fases entre las que se distribuyen. Las moléculas del soluto compiten con las de fase móvil sobre los puntos activos del sólido adsorbente, de manera que cuanto mayor sea la afinidad de una de las sustancias por el sólido mayor será su retención.

Por tanto, los parámetros fundamentales en HPLC para la separación son función de las propiedades del sólido adsorbente, de la fase móvil y de la naturaleza del soluto. Un factor importante en la retención es la temperatura, ya que el incremento de la misma produce la disminución de la viscosidad del líquido con la consiguiente reducción de los tiempos de retención.

Dependiendo del tipo de interacción fase estacionaria-soluto-fase móvil, los mecanismos de separación del analito estarán basados en el tamaño molecular (para compuestos de alto peso molecular), en el intercambio iónico (análisis de iones), en la partición o reparto entre ambas fases y en la adsorción sobre la fase estacionaria.

Dependiendo de la naturaleza de la fase estacionaria, se habla de fase normal y fase inversa. En el primer caso se utilizan fases estacionarias polares por lo que se requieren fases móviles apolares (hidrocarburos, cloroformo). En la fase inversa las fases estacionarias son apolares y las fases móviles polares (agua, acetonitrilo, metanol).

Atendiendo a la composición de la fase móvil, se puede trabajar en elución en isocrático o en gradiente. En el primer caso la fase móvil presenta una composición constante a lo largo del análisis, mientras que en el segundo existe un cam-

bio controlado de la composición química de la fase móvil. En la elución en gradiente se utilizan dos o más disolventes que difieren en su poder de elución respecto del soluto y son miscibles entre sí. La elución en gradiente frecuentemente mejora la eficacia de la separación y es el modo utilizado cuando se quieren resolver mezclas complejas de compuestos de distinta naturaleza.

Para la selección de la fase móvil adecuada es conveniente considerar los siguientes requisitos: disponibilidad, compatibilidad con el detector, baja reactividad (que no reaccione con la fase estacionaria y soluto), adecuada viscosidad y seguridad (en cuanto a inflamabilidad y toxicidad). Además en separaciones más complejas habrá que tener en cuenta la fuerza iónica, el pH, y la adición de modificadores.

Los componentes esenciales del instrumento que realiza este tipo de separación denominado *cromatógrafo de líquidos* son los siguientes: fuente de alimentación de fase móvil, inyector, columna y detector, y se describen a continuación (figura 2).

- Fuente de alimentación de la fase móvil: se trata de un sistema de bombas capaz de suministrar un caudal adecuado de fase móvil a la columna. Los depósitos de fase móvil normalmente son de vidrio y contienen 500 ml o más de su correspondiente disolvente. A menudo se incluyen accesorios para eliminar los gases disueltos y las partículas en suspensión, como es la purificación por burbujeo (sparging) que consiste en eliminar los gases disueltos burbujando a través de la disolución un gas inerte insoluble en la fase móvil.

- Inyector: sistema que permite la introducción de la muestra en cabeza de columna. La muestra ha de estar en fase líquida, por lo que es necesario que el disolvente en el que está disuelta sea compatible con la fase móvil, es decir, que sean perfectamente miscibles.

- Columna: en su interior se encuentra la fase estacionaria, en donde tiene lugar la separación. La columna está en un recinto temostatizado (horno), con lo que se puede controlar su temperatura. Se construyen generalmente con tubos de acero inoxidable.

Las dimensiones habituales de las columnas convencionales suelen ser longitudes entre 125-500 mm, diámetros internos de 2.1-4.6 mm y tamaños de partícula de 3 o 5 mm.

Existen distintos rellenos y empaquetamientos en los que el tamaño y forma de partícula, el tamaño de poro y el área superficial específica son parámetros fundamentales en la eficacia de la columna. Los empaquetados más comunes son de partículas de sílice, que se han sintetizado a partir de partículas de sílice submicrométricas en condiciones tales que se forman agregados de diámetro uniforme. El producto formado a menudo se recubre con una fina película orgánica, que se une química o físicamente a su superficie. Dependiendo de la naturaleza de los sustituyentes unidos al soporte, existen columnas que difieren en su polaridad y efectividad y serán más o menos útiles según la naturaleza de las sustancias a separar

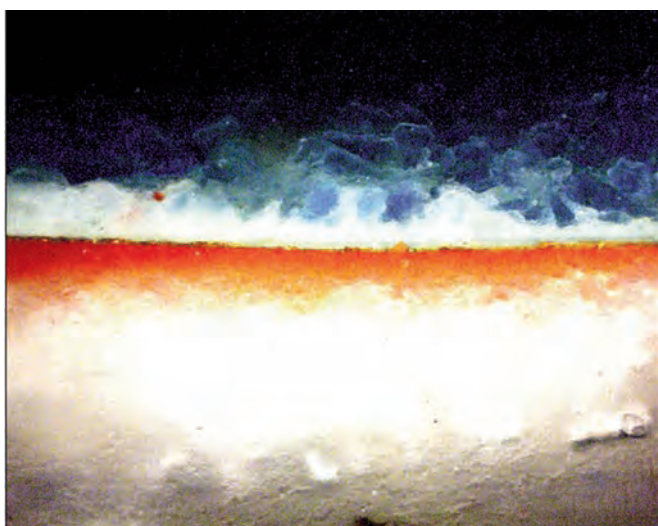


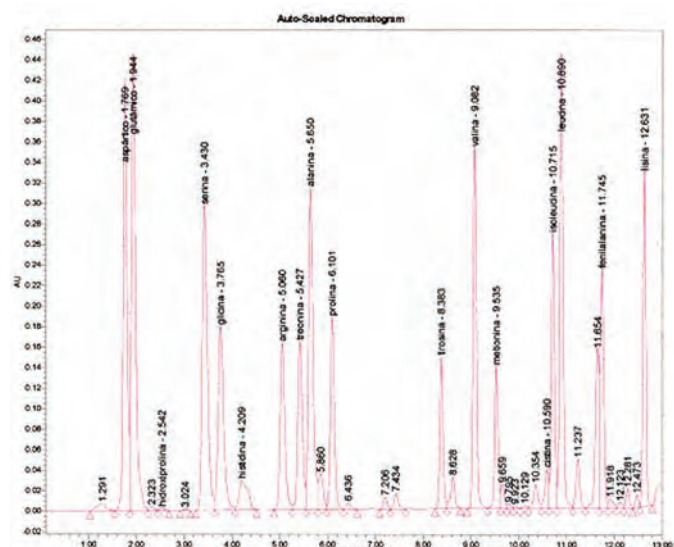
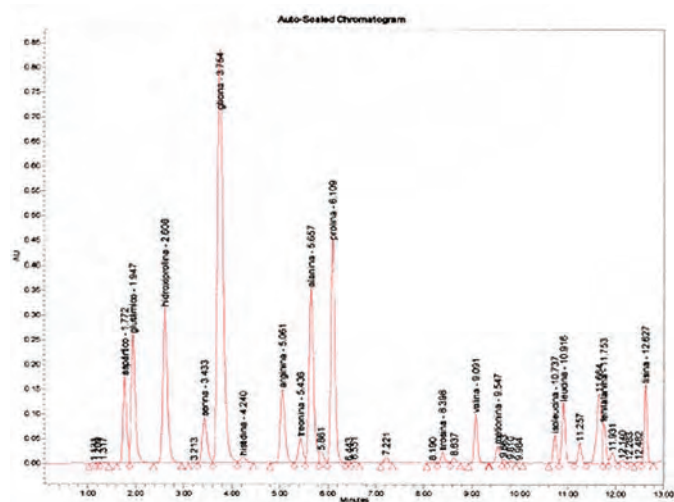
Figura 3. Microfotografía con luz incidente polarizada de una muestra de policromía (retablo de San Mateo de Lucena, Córdoba). El aparejo es de yeso y cola, el pan de oro (brunido) se asienta sobre un bol aglutinado con cola y la capa superior es un estofado azul de azurita sobre una imprimación blanca de albayalde.

y la complejidad de las muestras a resolver. En fase inversa, el soporte más utilizado es el de sílice, al que están ligados químicamente distintos sustituyentes entre los más habituales son las cadenas hidrocarbonadas de 18 átomos de carbono ($C_{18}H_{37}$) y de 8 átomos de carbono (C_8H_{17}). Estos empaquetamientos pueden sufrir, a su vez, un “capping” o tratamiento especial por el que se bloquean los grupos silanol³ residuales de la sílice no unidos a cadenas hidrocarbonadas. Este tratamiento es especialmente efectivo para el análisis de sustancias de naturaleza básica que originan interacciones con la columna produciendo asimetría en el pico.

· Sistema de detección: los componentes separados llegan al detector encargado de medir una propiedad física del efluente, proporcional a su concentración. Dicha propiedad medida se transforma en una señal eléctrica que una vez ampliada y registrada constituye el cromatograma. Existen distintos tipos de detectores según la naturaleza del componente y la sensibilidad deseada. Se pueden diferenciar en dos categorías: aquellos que no aportan información estructural como los de conductividad eléctrica y térmica, los de absorción, electroquímicos y los fluorescentes y aquellos que permiten la elucidación estructural de las sustancias como el espectrómetro de masas y el infrarrojo.

El detector DAD (Diodo Array Detector) es uno de los más utilizados en el análisis de los bienes culturales. Se trata de un detector de absorción en el rango UV o UV-Visible, que cons-

³ grupos -OH formados en la superficie de las partículas de sílice por hidrólisis con ácido clorhídrico diluido caliente



Figuras 4 y 5. Los cromatogramas de líquidos determinan el tipo de proteínas a partir de las proporciones de aminoácidos de las capas que observamos en la muestra de la figura anterior. Se ha identificado cola animal en el aparejo y en el bol (figura 4) y huevo como aglutinante en el estofado azul (figura 5).

ta de una serie de diodos y cuyo fundamento es el siguiente: una fuente de radiación (la más habitual es una lámpara de deuterio) emite un espectro continuo de energía (normalmente en un rango entre 200-600 nm), el componente separado llega a la celda del detector en donde es irradiado con la energía de la lámpara originándose la absorción a determinadas longitudes de onda (λ) lo que conduce a un espectro de absorción completo en dicho rango, que será característico para cada compuesto y estará relacionado con su estructura.

Un ejemplo de aplicación de HPLC en muestras de bienes culturales es la determinación de las diferentes proporciones de los aminoácidos presentes en cada una de las proteínas existentes. Las muestras se preparan mediante el método PICO-TAG siguiendo el protocolo establecido. Este método

consiste en llevar a cabo la hidrólisis de las proteínas en medio ácido y posteriormente la formación de los derivados correspondientes para identificar los aminoácidos presentes en cada tipo de proteína. Una vez obtenidos los resultados, dependiendo de la proporciones de los aminoácidos resultantes podemos diferenciar el tipo de proteína encontrada, si se trata de caseína, ovoalbúmina o gelatina.

En la muestra extraída de un retablo (figura 3) se separaron las capas de aparejo y de bol rojo y la de estofado azul (figuras 4 y 5).

Cromatografía de gases (GC)

Es una técnica útil para el análisis de compuestos volátiles (con un punto de ebullición inferior a 400° C) y para aquellos que pueden formar derivados volátiles. En el laboratorio de materiales se aplica al análisis de compuestos orgánicos lipófilos como son los aceites secantes, ceras, resinas naturales y betunes. También se aplica para la determinación de los glúcidos o azúcares presentes en los homo y heteropolisacáridos constituyentes principales de almidones y gomas.

En la cromatografía de gases la fase móvil es un gas inerte (gas portador) que arrastra los componentes vaporizados de la mezcla a analizar. La fase estacionaria puede ser sólida, cromatografía de gas-sólido (GS) cuyo mecanismo de separación es la adsorción, o bien una fase líquida ligada químicamente al soporte que constituye la cromatografía de gas-líquido (CGL), cuyo principal mecanismo de separación es el de reparto. Esta última es la más utilizada debido a la gran variedad de fases líquidas disponibles, dependiendo de la naturaleza de los componentes a separar.

La técnica de separación es la elución donde el gas portador circula continuamente por la columna y en un momento dado se introduce en esta corriente la mezcla vaporizada. El gas portador arrastra los componentes a lo largo de la columna, de manera que dependiendo de la afinidad que tenga la fase estacionaria sobre cada uno de los componentes de la mezcla, se producen a distintas velocidades procesos paulatinos de retención y liberación que provocan una separación en el tiempo de los componentes de la mezcla.

Un parámetro fundamental es la temperatura, un aumento de la misma provoca una mayor presión de vapor del componente y por tanto un menor tiempo de retención. Por tanto, el proceso de separación se puede producir en condiciones isotermas, esto es manteniendo la temperatura constante o aplicando un programa de temperaturas a lo largo del análisis con una o varias rampas en el mismo dependiendo de la complejidad de la mezcla.

La separación de los componentes en cromatografía de gases es función de la naturaleza de la fase estacionaria y de la temperatura.



Figura 6. Cromatógrafo de gases acoplado con un espectrómetro de masas (equipo Shimadzu)

Los componentes del cromatógrafo de gases son los siguientes: fuente de gas portador, inyector, columna y detector y se especifican en los siguientes párrafos (figura 6).

- Fuente de gas portador: dicho gas debe ser químicamente inerte. Puede ser una bala de gas, un depósito o un gasómetro. A la salida deberá disponerse de un manorreductor que controle su presión y un sistema para la regulación del flujo. Entre los gases más utilizados se encuentran el helio, hidrógeno y nitrógeno, todos ellos con buenas propiedades en cuanto a velocidad (tiempo de análisis) y eficacia. El más habitual es el helio. Además, el sistema de gas portador incluye un tamiz molecular para eliminar el agua y otras impurezas.

- Sistema de introducción de muestras: inyector. Los principales requisitos que han de cumplir, además de ser inertes y evitar fugas, son el de evitar las condensaciones parciales de la muestra y facilitar la inmediata vaporización de la misma.

Normalmente se utilizan inyectores de introducción directa que constan de una cámara por la que discurre continuamente gas portador y está separada del exterior por un tapón de material perforable (septum); existe además un conducto o inserto de vidrio llamado *glass insert* en cuyo interior se introduce lana de vidrio pasivada para homogeneizar la muestra. Este recinto se mantiene a alta temperatura para vaporizar la muestra. La inyección se efectúa mediante una microjeringa.

Existen diversas técnicas de introducción de muestras como son: con y sin división de flujo, *split* y *splitless* respectivamente. *On column*: se utiliza en el caso de sustancias termolábiles o difíciles de vaporizar, la muestra se introduce directamente en la columna sin vaporizar. La técnica *headspace*: consiste en el análisis del vapor en equilibrio en un recinto cerrado, es válido para muestras líquidas y sólidas.

- Columna: es donde tiene lugar la separación y en su interior se encuentra la fase estacionaria. Existen dos tipos de columnas, empaquetadas y capilares, siendo estas últimas las más utilizadas en el análisis de las obras de arte. Se trata de co-

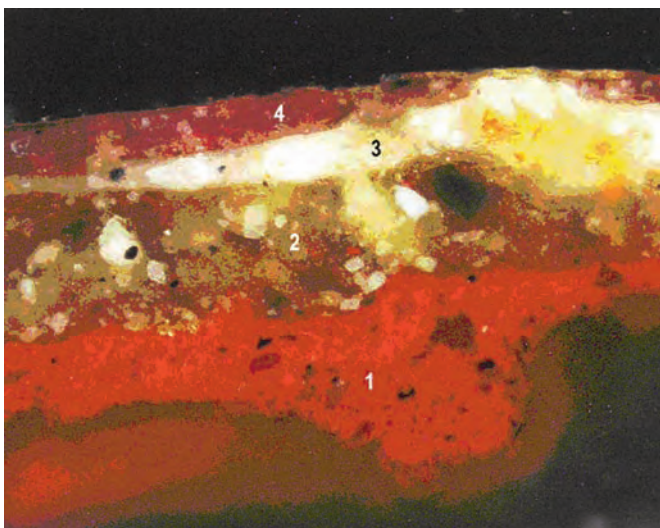


Figura 7. Microfotografía con luz incidente polarizada de una muestra de pintura sobre tela. Imprimación rojo anaranjada de tierra roja arcillosa (1), capa pardo-grisácea de albayalde, azul esmalte, tierras y carbonato de calcio (2), anaranjada de albayalde y minio (3) y capa rosada de laca roja, albayalde y azul esmalte (4).

lumnas capilares de sílice fundida en donde la fase estacionaria es un sólido blando que cubre directamente las paredes interiores del tubo, con una longitud de varios metros pudiendo llegar hasta los 50 m y un diámetro interno adecuado (no inferior a 0.1 μm). Las columnas empaquetadas actualmente se usan únicamente en la industria, presentan mayores problemas a la transferencia de materia con lo que su eficacia es menor.

Puesto que la temperatura es un parámetro fundamental en la separación de los componentes, la columna se encuentra situada dentro de un horno termostatzado.

· Sistema de detección: Debe responder rápidamente a pequeñas concentraciones de solutos a medida que salen de la columna. Existen distintos tipos de detectores, el empleo de unos u otros depende de la naturaleza de los componentes y de la sensibilidad deseada. Entre los más utilizados están el de conductividad térmica y el detector de ionización de llama (FID), el de nitrógeno-fósforo (NPD) y el de captura electrónica (ECD) de elevada sensibilidad. La cromatografía de gases también puede estar acoplada con detectores selectivos como es el infrarrojo (IR), este acoplamiento se aplica a la identificación de grupos funcionales en mezclas complejas. Por último el espectrómetro de masas (MS) de gran sensibilidad, muy selectivo que permite la determinación cualitativa y cuantitativa de compuestos a muy bajas concentraciones y además proporciona una importante información estructural. Es una técnica muy útil para la identificación de polímeros sintéticos, que se rompen por pirólisis a partir de 800°C en sus monómeros constitutivos. Debido a que es el detector más utilizado para la identificación de los componentes orgá-

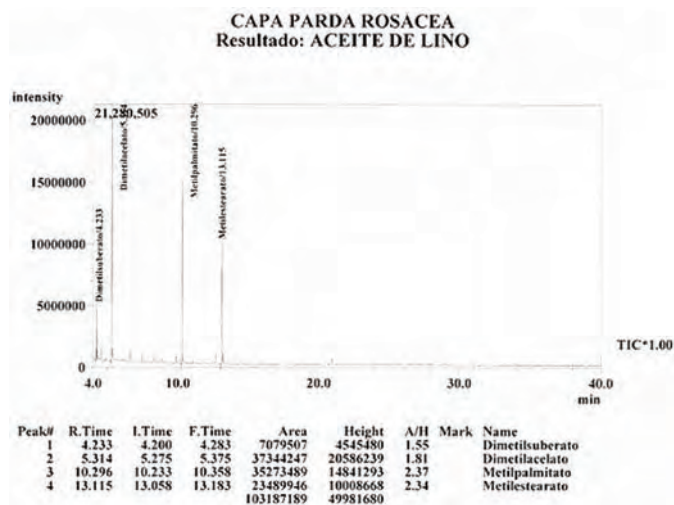


Figura 8. Cromatograma de gases, del aceite de lino como aglutinante de la capa pictórica rosácea de la figura anterior. El envejecimiento de un aceite secante se puede identificar mediante el análisis de GC/MS, caracterizado por una disminución de los ácidos grasos insaturados y la formación gradual de los correspondientes productos de escisión, siendo el más abundante el ácido acelaico.

nicos presentes en los bienes culturales, en los siguientes párrafos se describe (de manera resumida) el fundamento y los componentes del mismo.

La espectrometría de masas consiste en la ionización por distintos métodos de los componentes de una muestra con lo que se obtiene distintos fragmentos iónicos de los mismos con distintas relaciones de masa/carga (m/z), que una vez acelerados, separados y registrados constituyen el espectro de masas de la sustancia.

Relacionado con el concepto de selectividad se habla de resolución de masas. El poder de resolución de un espectrómetro de masas es una medida de su capacidad para separar dos iones de una diferencia de masa determinada. A mayor resolución menores diferencias de masa se pueden detectar. Dependiendo de la resolución que es capaz de alcanzar el instrumento y más concretamente el analizador, se habla de espectrometría de masas de baja resolución o de alta resolución.

Los componentes del espectrómetro de masas son los que se describen a continuación:

- Sistema de bombas capaz de conseguir las condiciones de alto vacío necesario para el análisis.
- Sistema de introducción de muestra: acoplamientos con técnicas cromatográficas GC o HPLC
- Fuente de ionización. Esta consta de una cámara de dimensiones 1-2 cm con una presión de 10^{-6} mbar (alto vacío), por lo que las moléculas de los componentes no colisionan entre sí. Existen distintas técnicas de ionización como impacto electrónico (EI) e ionización química (CI), ambas en fase gas; y aquellas técnicas de desorción/ionización en fase líquida mediante la aplicación de métodos de bombardeo de la

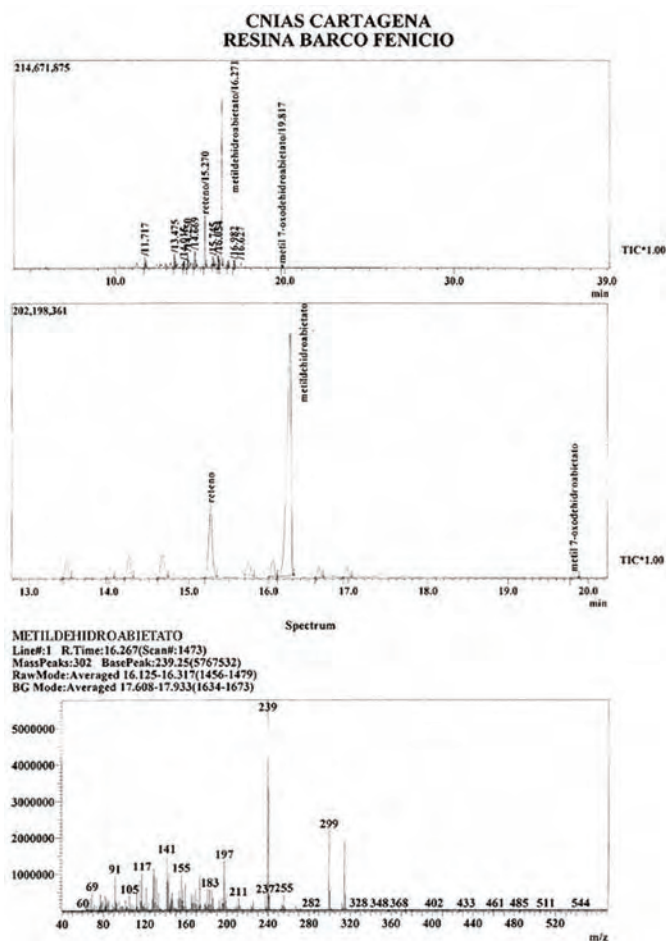


Figura 9. Cromatogramas de gases y espectro de masas de una resina. Se identifica resina de colofonia, caracterizada por el metildehidroabietato (espectro de masas inferior) y el metil 7-oxodehidroabietato. Estos dos compuestos van acompañados del reteno que se produce al transformar en brea al calcar la resina de colofonia. La brea o "pez griega" se ha usado desde la antigüedad para calafatear barcos e impermeabilizar ciertos objetos.

muestra con partículas pesadas, con fotones (desorción por láser) o bien por aplicación de energía térmica o eléctrica (Thermospray y Electrospray).

- Zona de aceleración: los iones son acelerados mediante la aplicación de un campo eléctrico.

- Analizador: utilizado para separar los iones en fase gaseosa de acuerdo a su relación m/z , y por tanto, responsable de la resolución del instrumento. Los analizadores más utilizados en la espectrometría de masas de baja resolución son el de cuadrupolo y el de trampa de iones.

- Sistema de detección: los iones separados de acuerdo a su relación m/z llegan al colector y producen una señal eléctrica proporcional a la abundancia iónica, que es amplificada y registrada, constituyéndole espectro de masas característico para cada sustancia.

Existen diversos tipos de detectores que se diferencian fundamentalmente en su geometría, duración y sensibilidad, como son: el detector de copa de Faraday, el multiplicador de

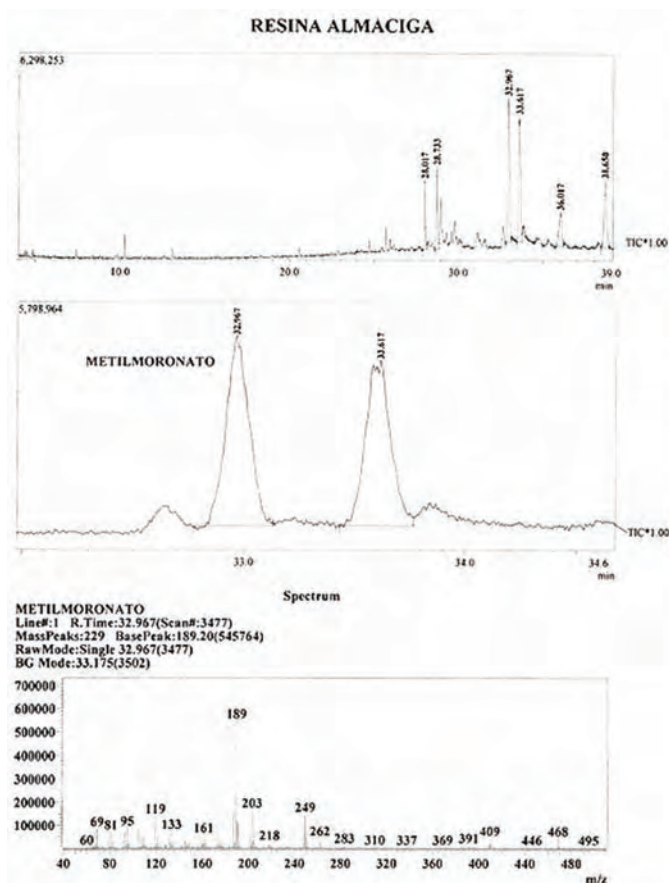


Figura 10. Cromatogramas de gases y espectro de masas de una resina blanda o triterpénica: identificación de una resina de almaciga caracterizada por la presencia del metilmoronato (espectro de masas inferior).

electrones secundarios, el channeltron, el detector de conversión fotónica y el multicanal.

- Modo de adquisición de datos: los espectrómetros de masas de cuadrupolo pueden trabajar a dos modos de adquisición de datos, en modo SCAN o de barrido y en modo SIM. En el primer modo se van adquiriendo todos los iones del rango de masas seleccionado de una manera lineal mediante la aplicación de un voltaje que se varía de forma continua y regular. El segundo consiste en la selección de determinados iones (scan discontinuo) mediante la aplicación de un voltaje escalonado. Se suele trabajar en modo SIM cuando se quiere obtener mayor sensibilidad y en el caso de la cuantificación de muestras. En modo SCAN la sensibilidad depende del rango de masas y del tiempo de barrido, de manera que un barrido en un rango de masas estrecho y a baja velocidad aumentaría la sensibilidad.

La cromatografía de gases/espectrometría de masas (GC/MS) se aplica a los bienes culturales, tal y como queda reflejado en los siguientes ejemplos. Las muestras deben prepararse previamente. Se parte de fragmentos separados de capas pictóricas, barnices, adhesivos o extractos de disolventes orgánicos de hisopos manchados y se tratan siguiendo un protocolo establecido en nuestro la-

boratorio del IPHE para determinar los componentes grasos de los objetos de interés cultural. Se disuelven en metanol, sin saponificación previa, se hacen reaccionar con METH PREP II (sal de amonio cuaternaria que da lugar a la formación de los metil ésteres de los ácidos correspondientes) como reactivo metilante y se centrifugan posteriormente.

Se han seleccionado tres ejemplos de interés, por un lado de la naturaleza del componente identificado y por

otro, de la casuística propia del objeto a estudiar. El primero se refiere a la determinación de aceite de lino en una capa pictórica (figuras 7 y 8). El segundo es la identificación de una resina procedente de un barco fenicio del Museo y Centro Nacional de Investigaciones Arqueológicas Submarinas de Cartagena (figura 9). El último es la caracterización de una resina blanda o triterpénica presente en el barniz de una pintura (figura 10).

Bibliografía

SKOOG DOUGLAS A., WEST DONALD M., JAMES HOLLER F., *Fundamentos de Química Analítica*, tomo 2, 4ª. ed., Barcelona, Reverté, 1997.

GÓMEZ M., *La restauración. Examen científico aplicado a la conservación de obras de arte*, 2ª. ed., Madrid, Cátedra, 2000.

ESTEBAN L., *La Espectrometría de Masas en Imágenes*, ACK Editores, 1993.

MILLS J.S., WHITE R., *The Organic Chemistry of Museum Objects*, 1ª. ed., London, Butterworths, 1987.

ERHARDT D., *Paints Based on Drying-Oil Media*, Symposium Organized by the Wooden Artifacts Group of The American Institute for Conservation of History and Art Works: Painted Wood, History and Conservation, Virginia, 1994.

NEWMAN R., *Tempera and Other Nondrying-Oil Media*, Symposium Organized by the Wooden Artifacts Group of The American Institute for Conservation of History and Art Works: Painted Wood, History and Conservation, Virginia, 1994.

HALPINE S.M., *Amino acid analysis of proteinaceous media from Cosimo Tura's "The Annunciation with Saint Francis and Saint Louis of Toulouse"*, Studies in Conservation, 37, 1992, p. 22-38.

GÓMEZ M., ALGUERÓ M., GARCÍA M., "Análisis comparativo de policromías en dos retablos renacentistas", *I Congreso del GEIIC, Conservación del Patrimonio: Evolución y nuevas perspectivas*, Valencia, 2002, p. 427-435.

Capítulo 4

Biodeterioro

4.1. Diversidad microbiana y biodeterioro en la conservación del Patrimonio

Juan M. González y Cesáreo Sáiz-Jiménez
Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología, Consejo Superior de Investigaciones Científicas.

183

Resumen

Los microorganismos ocupan prácticamente cualquier enclave de nuestro planeta. El Patrimonio Histórico no es una excepción y algunos microorganismos son capaces de proliferar sobre obras de arte colonizándolas y causando efectos negativos. Durante su desarrollo pueden dar lugar a transformaciones estéticas, físicas y químicas del sustrato colonizado originando un progresivo deterioro del Patrimonio Histórico. Por tanto, la conservación del Patrimonio ha de luchar con un fuerte enemigo y para llevar a cabo esta batalla, primero hemos de comprender las cualidades del adversario. En efecto, los microorganismos son muy diversos y versátiles y ello les permite colonizar una gran variedad de nichos. Recientemente, se ha avanzado mucho en el desarrollo de métodos capaces de detectar los microorganismos presentes en colonizaciones microbianas de obras de arte. En este estudio se expone la problemática que presenta la colonización del Patrimonio por microorganismos y la metodología que actualmente está disponible para estudiar dichos microorganismos.

Introducción

Durante los últimos 30 años se ha observado un desarrollo muy importante de la Microbiología (Brock y Madigan, 1991; González, 2003). En la actualidad, se sabe que los microorganismos son capaces de colonizar prácticamente cualquier hábitat de nuestro planeta, tanto aquellos que nos rodean y aparentemente favorables, como aquellos que por sus características puedan parecer extremos por su elevada salinidad, temperatura o pH entre otros parámetros ambientales. Como consecuencia, las obras de arte que constituyen el Patrimonio Histórico a proteger y conservar es un hábitat disponible para ser colonizado por los microorganismos.

Si pretendemos comprender por qué los microorganismos colonizan las representaciones artísticas del Patrimonio, primero hemos de entender qué microorganismos están presentes en esas colonizaciones y como se desarrollan. Es decir, hemos de comprender como crecen los microorganismos, qué necesidades o requerimientos nutritivos presentan, y en definitiva su fisiología y ecología. A lo largo de este trabajo, se tratará el complejo mundo de los microorganismos, como viven,

Clasificación	Descripción	Ejemplos típicos
Aerobio	Respiran O ₂	La mayoría de las Actinobacteria
Anaerobio facultativo	Pueden o no respirar O ₂	La mayoría de las Enterobacterias (Gamma-Proteobacteria)
Microaerófilico	Requieren O ₂ a nivel inferior al atmosférico	<i>Helicobacter</i> (Epsilon-Proteobacteria)
Anaerobio	No respiran O ₂	Bacterias reductoras de sulfato (Delta-Proteobacteria)
Anaerobio estricto	No toleran el O ₂ , es letal	Archaea metanogénicas

Tabla 1. Clasificación de los microorganismos atendiendo a su relación con la presencia o ausencia de oxígeno como un ejemplo básico de la diversidad metabólica de los microorganismos.

como se desarrollan, lo enormemente diversos que son, y los métodos disponibles para su estudio. De este modo, podremos ser capaces de enfrentarnos al control de aquellos microorganismos causantes de los procesos de biodeterioro del Patrimonio Histórico.

Diversidad microbiana

Los microorganismos son extremadamente diversos. Esta diversidad es tanto metabólica (tipos diferentes de modos de vida) como específica (número de especies). Por ejemplo, existen microorganismos que crecen en presencia de oxígeno y otros que requieren ausencia de oxígeno, además de otros que son capaces de crecer en ambas condiciones (Tabla 1). Por otro lado, existen microorganismos fotosintéticos, es decir, que utilizan la luz como fuente de energía, mientras que otros son quimiotrofos ya que obtienen su energía a partir de compuestos químicos. Algunos microorganismos son capaces de crecer utilizando únicamente sustancias inorgánicas del medio que les rodea (autotrofos), mientras que otros requieren materia orgánica para poder desarrollarse (heterotrofos) (Tabla 2). Existen microorganismos capaces de crecer utilizando tanto compuestos inorgánicos como orgánicos, cambiando su metabolismo en base a las disponibilidades de su

entorno. Todo ello, nos lleva a una conclusión básica y es que por difíciles que puedan parecer las condiciones o el ambiente que estudiemos, tarde o temprano existirá un microorganismo que se adapte a vivir en ese nicho, iniciando un proceso de colonización que puede, o no, dar lugar a efectos negativos en un principio, pero que con el tiempo y el desarrollo de la colonia iniciará un proceso de biodeterioro significativo que deberemos controlar si pretendemos conservar la pieza de Patrimonio en estudio. Los microorganismos rara vez actúan solos. De hecho, un sólo microorganismo no sería motivo de preocupación por sí mismo ya que su efecto sería insignificante. El problema es que los microorganismos pueden crecer y formar colonias muy numerosas en intervalos de tiempo relativamente cortos. Y por si fuera poco, los microorganismos normalmente viven asociados entre sí de forma que forman colonias altamente complejas constituidas por un número elevado de especies distintas y que a menudo actúan sinérgicamente o como consorcios.

Frente a la gran diversidad y versatilidad metabólica que presentan los microorganismos, se ha de destacar la elevada diversidad específica o de microorganismos diferentes que existen en nuestro planeta. La clasificación actual de las formas vivientes se basa en secuencias de ADN, generalmente de la subunidad pequeña del gen ARN ribosómico. El análisis de estas secuencias ha permitido dividir el mundo viviente en tres

Fuente de Carbono		Fuente de Energía	
	Luz	Compuestos inorgánicos	Compuestos orgánicos
Inorgánica (CO ₂ /Carbonatos)	Fotoautotrofos	Litotrofos	
	Algas y Cianobacteria (H ₂ O como donador de e ⁻) Bacteria (H ₂ S como donador de e ⁻)	Bacteria y Archaea (H ₂ , S ^o , Fe, CO, etc.)	
Orgánica	Fotoheterotrofos	Mixotrofos	Heterotrofos
	Bacteria	Bacteria y Archaea	Bacteria, Archaea y Hongos

Tabla 2. Clasificación simplificada de los microorganismos atendiendo a su fuente de carbono y energía utilizados para su crecimiento.

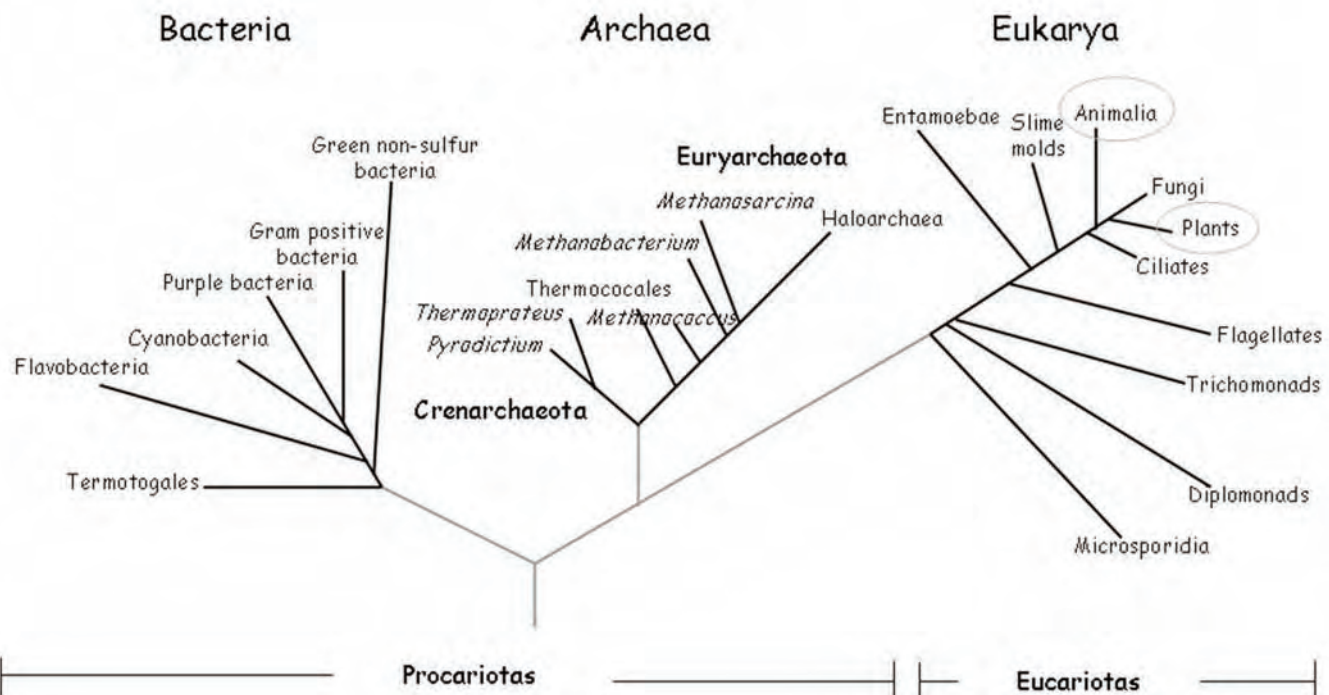


Figura 1. Árbol filogenético de las formas de vida basado en la subunidad menor del gen de ARN ribosómico. Los microorganismos comprenden las Bacteria, Archaea y la gran mayoría de las Eukarya. Los seres macroscópicos sólo están representados en los extremos de un par de ramas: Animales y Plantas.

grandes dominios: Bacteria, Archaea y Eukarya (Figura 1). Como puede observarse en la Figura 1, la mayoría de los seres vivos son seres microscópicos unicelulares, es decir, se englobarían en el término microorganismo. Sólo dos pequeñas ramas superiores del árbol de las formas vivientes están representadas por organismos multicelulares y macroscópicos, que serían las plantas y los animales. La gran mayoría de la superficie del árbol está representando a los microorganismos.

El pequeño tamaño de los microorganismos, unido a su diversidad y a que en la naturaleza se suelen desarrollar como comunidades microbianas complejas dificulta enormemente el estudio de las colonizaciones causantes de procesos de biodeterioro sobre el Patrimonio. Para resolver estos problemas, los microbiólogos están constantemente mejorando las técnicas de detección y estudio de los microorganismos con objeto de comprender mejor el modo de vida y los microorganismos que forman las comunidades microbianas desarrolladas de modo natural.

Métodos clásicos: El cultivo de microorganismos

Ya en el siglo diecinueve, tras el desarrollo de los primeros y más primitivos microscopios, se pudo observar la existencia de los microorganismos (Dobell, 1960). Entre otros investigadores, doctores famosos como L. Pasteur y R. Koch ya observaron que si a esos microorganismos se les proporcionaban las condiciones y nutrientes adecuados podían crecer hasta

números sorprendentes en muy poco tiempo (Bulloch, 1935; Brock y Madigan, 1991). Ello fundó las bases del cultivo de los microorganismos, que consistía en proporcionar las condiciones que se creían adecuadas para el crecimiento de un microorganismo (por ejemplo, temperatura, pH y nutrientes) para que este creciese hasta formar una colonia visible al ojo humano. Tras este crecimiento y visualización un microorganismo podía ser enumerado como presente en una muestra determinada (Figura 2). Una vez que un microorganismo podía crecer de ese modo, se estaba en disposición de estudiar su

185

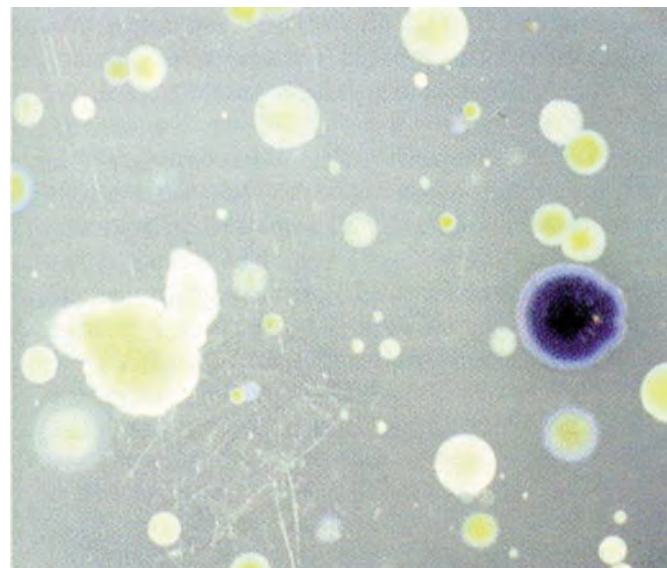


Figura 2. Colonias microbianas sobre un medio de cultivo. Sólo aquellos microorganismos capaces de formar colonias son enumerados.

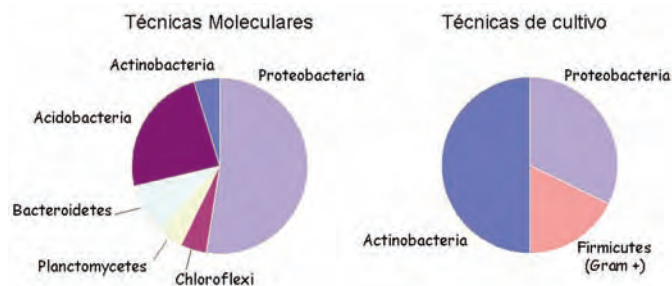


Figura 3. Representación de la proporción de grupos bacterianos detectados a partir de técnicas de cultivo (derecha) y de métodos moleculares basados en el ADN (izquierda).

metabolismo y fisiología estudiando sobre qué substratos se desarrollaba, bajo qué condiciones, etc. De este modo se describieron muchos microorganismos y muchas de sus propiedades bioquímicas y fisiológicas.

Esta metodología sirvió de base para el desarrollo de la Microbiología hasta el último cuarto del siglo veinte. Por esas fechas, se observó que realmente, sólo se estaban cultivando como máximo un 1% del total de bacterias presentes en una muestra determinada (Ward et al. 1990; González y Sáiz-Jiménez, 2004). Por tanto, si pretendemos comprender los procesos de biodeterioro que ocurren sobre una obra de arte determinada hemos de saber quienes constituyen ese 99% de los microorganismos que por métodos de cultivo no somos capaces de detectar, ya que representan la gran mayoría de la comunidad microbiana. De acuerdo con esos resultados, los microorganismos cultivados sólo representaban una minoría insignificante de las comunidades microbianas.

Hoy en día el cultivo de los microorganismos es una técnica imprescindible para conocer directamente las capacidades metabólicas y propiedades fisiológicas de los microorganismos. Sin embargo, no resulta fácil cultivar microorganismos debido a varias razones. Por ejemplo, los estudios que se llevan a cabo no permiten la utilización de una gama muy elevada de medios de cultivo diferentes y distintas condiciones de cultivo encaminadas a permitir el crecimiento de todos los distintos microorganismos que pudieran estar presentes en una muestra y que exhibirían un amplísimo rango de metabolismos. En muchos casos, no se conocen los requerimientos nutricionales de esos microorganismos o las condiciones idóneas de crecimiento. La abundancia relativa de distintos microorganismos en una comunidad también puede afectar negativamente al crecimiento de algunos microorganismos, así como la capacidad de algunos de ellos para crecer mejor y más rápidamente que otros en las condiciones de incubación, de modo que sólo aquellos capaces de crecer mejor en esas condiciones serían los detectados.

En la actualidad, los microbiólogos están trabajando en el desarrollo de nuevos métodos que no requieran el cultivo de los microorganismos para que estos puedan ser detectados.

Entre los distintos métodos propuestos el empleo de secuencias de ácidos nucleicos, o métodos moleculares basados en el ADN, están dando lugar a un auge sin precedentes en el desarrollo de la microbiología ambiental y del conocimiento de los microorganismos que constituyen las comunidades microbianas desarrolladas de modo natural en diversos ambientes, como por ejemplo, el Patrimonio Histórico.

Métodos moleculares: La detección de microorganismos en base a sus ácidos nucleicos

En la actualidad, la disponibilidad de métodos para la detección de secuencias específicas de ADN ha revolucionado las estrategias de estudio de microorganismos en muestras naturales, entre ellas aquellas de interés patrimonial. La comparación de los resultados obtenidos por el empleo de métodos de cultivo y métodos moleculares basados en el ADN generalmente revela la existencia de diferencias altamente significativas entre los detectados por uno y otro método. Por ejemplo, en un estudio llevado a cabo en la cueva de Altamira (Laiz et al. 2003), las técnicas de cultivo permitían detectar Actinobacteria como grupo bacteriano mayoritario, seguido por Proteobacteria y Firmicutes. Sin embargo, métodos moleculares dieron como resultado que las Actinobacteria sólo representaban aproximadamente un 5% del total de secuencias analizado mientras que las Proteobacterias eran las más abundantes. Además, se detectó la presencia de porcentajes elevados de Acidobacteria (casi un 25%), Planctomycetes y Bacteroidetes que eran grupos de los que no se tenía conocimiento empleando métodos de cultivo (Figura 3). De esta forma, utilizando métodos moleculares, se comprobó que existían, en proporciones altamente significativas, grupos de bacterias que previamente no habían sido detectados utilizando técnicas de cultivo. Estos resultados sugieren el interés en estudiar esos grupos recientemente detectados ya que pudieran tener un papel de gran importancia en el biodeterioro de las obras de arte.

Una de las ventajas de los métodos moleculares es que el mismo protocolo básico puede utilizarse para muestras de muy distinto origen y distintos materiales. La Figura 4 muestra un resumen esquemático de los pasos necesarios en este proceso experimental que lleva a la detección de los microorganismos que forman parte de las comunidades microbianas colonizadoras de monumentos y objetos artísticos.

Utilizando métodos moleculares se ha podido detectar la presencia de grupos desconocidos de bacterias en muestras con procesos significativos de biodeterioro. Ello pudo llevarse a cabo gracias a la existencia de bases de datos de ADN en las que están representadas las secuencias correspondientes a los microorganismos conocidos. Sin embargo, la gran diversidad microbiana existente ha dado lugar a que una proporción

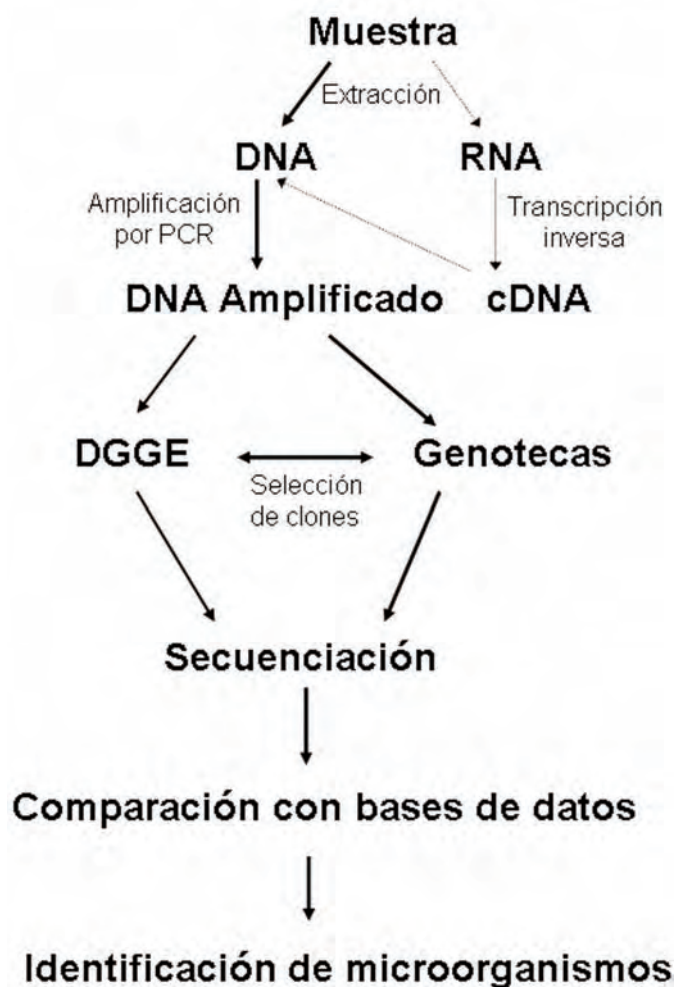


Figura 4. Resumen esquemático del protocolo a seguir para la detección de microorganismos en muestras de Patrimonio.

elevada de los microorganismos detectados en muestras de Patrimonio aún sea desconocida, es decir, sin representantes cultivados cercanos. Ello apunta a un riesgo importante. Las técnicas moleculares nos permiten detectar los microorganismos presentes en una muestra, pero no nos dan información sobre el metabolismo de esos microorganismos.

Este aspecto pudo ser parcialmente resuelto aplicando nuevos métodos moleculares. Los métodos moleculares basados en el ADN nos permiten conocer que microorganismos están presentes en una muestra aunque hoy sabemos que muchos microorganismos en la naturaleza no desarrollan actividad alguna, están a la espera de que lleguen condiciones adecuadas para su desarrollo y puedan competir favorablemente con los demás miembros de la comunidad microbiana. Algunos microorganismos pueden estar en forma de esporas (por ejemplo, Hongos y Actinobacteria entre otros microorganismos) u otras formas o estadios de resistencia, también en espera de cambios en las condiciones ambientales más favorables para su metabolismo. Por tanto,

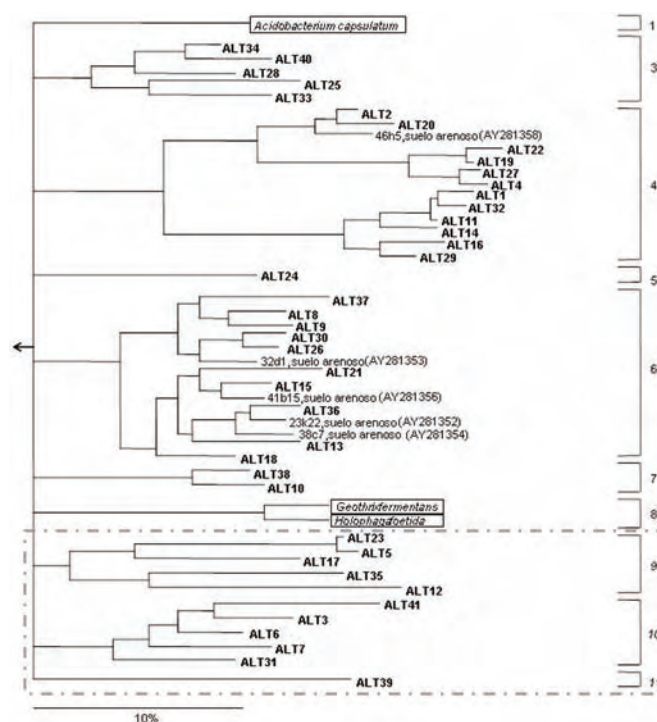


Figura 5. Árbol filogenético de Acidobacteria mostrando las tres únicas especies descritas (en recuadros), las secuencias detectadas en la cueva de Altamira (con el prefijo Alt) y otras secuencias representativas relacionadas. Nótese las tres nuevas subdivisiones propuestas en base a este estudio (Zimmermann et al. 2005).

cabría preguntarse qué microorganismos están activamente implicados en los procesos de biodeterioro que nos interesan con objeto de conservar el Patrimonio. Para intentar resolver este problema, recientemente se están aplicando los mismos métodos de detección utilizados con el ADN pero basándose en el ARN (Figura 4). De este modo, deberíamos de ser capaces de determinar que microorganismos metabólicamente activos se encuentran en las muestras estudiadas, ya que la cantidad de ARN presente en las células es proporcional a su actividad metabólica. Ello es así debido a que las células necesitan sintetizar ARN como paso necesario en la síntesis de proteínas que serían las moléculas funcionales que catalizan los procesos celulares.

El análisis de comunidades microbianas en base al ARN plantea un inconveniente adicional debido a la baja estabilidad del ARN. Sin embargo, este procedimiento se ha conseguido aplicar para determinar los microorganismos metabólicamente activos que participan en la colonización de distintas cuevas con arte rupestre. Se ha observado que microorganismos prácticamente desconocidos como las Acidobacterias, Bacteroidetes, Planctomycetes y Crenarchaeota son representantes permanentes de la comunidades microbianas estudiadas, mostrando actividad metabólica significativa en procesos de colonización en cuevas con arte rupestre. Por ejemplo, entre las Acidobacterias sólo se han clasificado y descrito tres es-

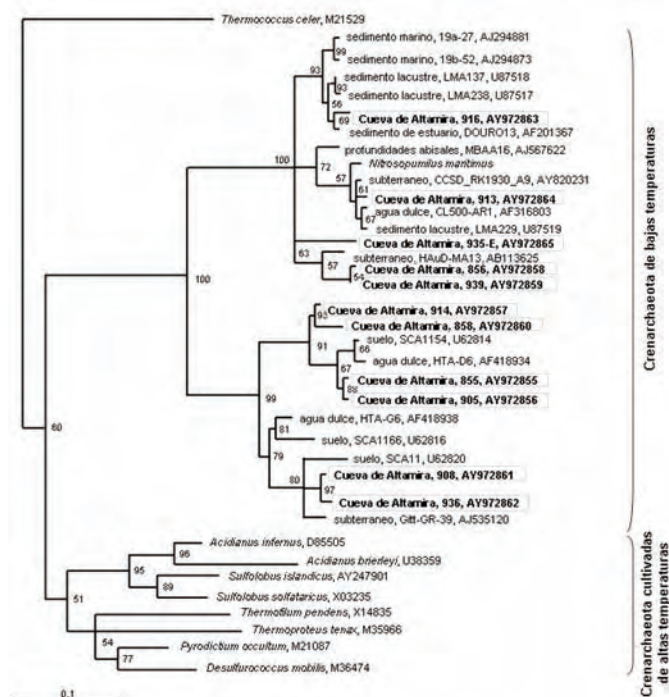


Figura 6. Árbol filogenético de Crenarchaeota de baja temperatura mostrando sus parientes cultivados más cercanos que crecen a temperaturas por encima de los 75°C, las secuencias obtenidas como Crenarchaeota metabólicamente activas en la cueva de Altamira (enmarcadas) y otras secuencias representativas obtenidas de ecosistemas diversos (González et al. 2006).

188

pecies mientras que existen más de mil secuencias obtenidas en distintos sistemas naturales. La diversidad dentro de este grupo es tan elevada que sólo con los estudios llevados a cabo en la cueva de Altamira se pudieron proponer tres subdivisiones de Acidobacterias nuevas (Zimmermann et al. 2005) además de encontrarse representantes de todas las subdivisiones previamente propuestas dentro del grupo de las Acidobacterias (Figura 5). Dada la gran diversidad dentro de las Acidobacterias, no se puede deducir el metabolismo y fisiología de los microorganismos detectados pertenecientes a este grupo basándose en las únicas tres especies descritas, ya que estas son relativamente distantes a los microorganismos detectados en esta cueva. Ello sugiere que el desconocimiento de los microorganismos presentes en nuestro planeta representa un serio inconveniente para trabajos de microbiología relacionados con el Patrimonio.

Ese no es un caso único. Un ejemplo similar es el de las Crenarchaeota. En la cueva de Altamira se ha detectado la presencia de una gran diversidad de Crenarchaeota (Figura 6) como representantes significativos de la comunidad microbiana metabólicamente activa (González et al. 2006). No obstante, las Crenarchaeota de baja temperatura no han podido ser cultivadas aunque se sabe que son frecuentes en suelos, aguas y otros ecosistemas y además existe un gran número de secuencias de Crenarchaeota de baja temperatura en las bases de

datos de ADN. Recientemente se ha cultivado una especie, *Nitrosopumilus maritimus* (Konneke et al. 2005), de ambientes marinos cuyo metabolismo se basa en la oxidación del amonio. Por otra parte, los representantes cultivados más cercanos, aparte de esta especie ya mencionada, serían organismos que crecen a temperaturas superiores a los 75°C por lo que su metabolismo probablemente sea bastante diferente al que presentan las Crenarchaeota detectadas en la cueva de Altamira.

Perspectivas

Como consecuencia del avance experimentado por la microbiología y su aplicación a la conservación del Patrimonio, hoy en día se pueden caracterizar las comunidades microbianas que participan en los procesos de biodeterioro, de modo que podemos ser capaces de detectar los microorganismos participantes. Sin embargo, cuando se pretende deducir el metabolismo que esos microorganismos están llevando a cabo el problema se acentúa ya que la microbiología actual aún desconoce un gran número de microorganismos existentes en nuestro planeta y su metabolismo. En el futuro, la investigación ha de enfocarse en descifrar tanto qué microorganismos participan en esos procesos de biodeterioro como en desvelar el metabolismo que cada uno de los miembros de esa comunidad microbiana está llevando a cabo, todo ello necesario para poder diseñar procedimientos eficientes de control de esas poblaciones.

Los resultados presentados sugieren la existencia de serios riesgos para la conservación del Patrimonio. Probablemente, el más importante es el potencial que presentan aquellos microorganismos que están presentes en los procesos de biodeterioro aunque no se encuentren *in situ* desarrollándose activamente. El hecho es que si las condiciones ambientales cambiasen, podrían producirse desequilibrios en la comunidad microbiana pudiendo conducir al crecimiento desproporcionado de aquellos microorganismos que se encontraban presentes pero sin desarrollar actividad metabólica significativa. Ello pudiera conducir a efectos de biodeterioro impredecibles. Para prevenir estos efectos secundarios, ha de tenerse precaución en el mantenimiento de las condiciones ambientales, incluyendo los posibles efectos que pudieran causar el empleo de biocidas o inhibidores del crecimiento bacteriano, ya que la enorme diversidad microbiana existente puede dar lugar a que algunos microorganismos que pudiesen presentar resistencia a los agentes utilizados pudieran desarrollarse utilizando como substrato la sustancia inhibidora empleada y los restos de los microorganismos tratados. Futuros tratamientos y procedimientos de control microbiano han de tener estos aspectos en cuenta con objeto de obtener los mejores resultados en la conservación del Patrimonio.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo del Ministerio de Cultura (Contrato 31321000710T).

Referencias

- Brock, T.D., M.T. Madigan. 1991. "Biology of Microorganisms". 6th Edn. Prentice Hill, Englewood Cliffs, New Jersey.
- Bullock, W. 1935. "The History of Bacteriology". Oxford University Press, London.
- Dobell, C. 1960. Antonie van Leeuwenhoek and his "Little Animals". Constable and Co., London.
- González, J. M. 2003. "Overview on existing molecular techniques with potential interest in cultural heritage". In: C. Saiz-Jimenez (ed.). *Molecular Biology and Cultural Heritage*, Balkema, Lisse, pp. 3-13.
- González, J.M., M.C. Portillo, C. Saiz-Jimenez. 2006. "Metabolically active Crenarchaeota in Altamira Cave". *Naturwissenschaften* 93: 42-45.
- González, J.M., C. Saiz-Jimenez. 2004. "Microbial diversity in biodeteriorated monuments as studied by denaturing gradient gel electrophoresis". *Journal of Separation Science* 27: 174-180.
- Konneke, M., A.E. Bernanrd, J.R. de la Torre, C.B. Walker, J.B. Waterbury, D.A. Stahl. 2005. "Isolation of an autotrophic ammonia-oxidizing marine archaeon". *Nature* 437: 543-546.
- Laiz, L., J.M. González, C. Sáiz-Jiménez. 2003. "Microbial communities in caves: Ecology, physiology, and effects on paleolithic paintings". In, *Art, Biology, and Conservation: Biodeterioration of works of Art*. R. J. Koestler, V.R. Koestler, A.E. Carola, F.E. Nieto-Fernandez (eds.). *The Metropolitan Museum of Art*, New York. pp. 210-225.
- Ward, D.M., R. Weller, and M.M. Bateson. 1990. "16S rRNA sequences reveal numerous uncultured microorganisms in a natural community". *Nature* 345: 63-65.
- Zimmermann, J., J.M. Gonzlez, W. Ludwig, C. Sáiz-Jiménez. 2005. "Detection and phylogenetic relationships of a highly diverse uncultured acidobacterial community on paleolithic paintings in Altamira Cave using 23S rRNA sequence analyses". *Geomicrobiology Journal* 22: 379-388.

4.2 Biodeterioro de los Bienes Culturales. Materiales orgánicos

Nieves Valentín
Instituto del Patrimonio Histórico Español

El biodeterioro comienza a adquirir cierta relevancia en la conservación de los Bienes Culturales, en la década de 1960. No obstante, es a partir de 1990 cuando el desarrollo científico y tecnológico, en otras áreas como la medicina, agricultura, o la industria, influye decisivamente en el avance de métodos de diagnóstico y de erradicación de agentes biodegradantes en el Patrimonio Histórico, todo ello propiciado por el desarrollo de proyectos de investigación auspiciados por programas de Ciencia y Tecnología I+D tanto a nivel nacional, como de la Comunidad Europea, en el marco internacional (Michalski, 1993, Florian, 1994).

Actualmente, el gran reto se plantea al tratar de transferir los resultados obtenidos en las investigaciones multidisciplinarias, a la problemática diaria y peculiar de los museos, archivos, bibliotecas, donde no siempre se consigue aprovechar y rentabilizar los beneficios derivados de una innovación tecnológica creciente.

Dentro del ámbito de los bienes culturales de naturaleza orgánica, los agentes biológicos más frecuentes que causan deterioros, se circunscriben a dos grupos: microorganismos e insectos.

Para elaborar un plan de erradicación de estos agentes, se considera imprescindible efectuar un proyecto integral que contemple tanto las características arquitectónicas del edificio y su entorno, como la naturaleza de los materiales y los parámetros que han propiciado sus alteraciones. En líneas generales, el deterioro de un edificio y la aparición de agentes biodegradantes, tanto para el continente como para el contenido, tiene un denominador común: LA HUMEDAD.

Para prevenir y proteger la conservación de las colecciones, debe aplicarse un enfoque multifactorial, que evalúe el riesgo de desarrollo de microorganismos en el aire y el riesgo de infestación y/o infestación en los objetos de valor cultural.

En ambos casos es preciso proceder a:

- Identificar los organismos que producen el biodeterioro. Ello permite realizar un adecuado diagnóstico del problema.
- Diseñar un sistema de control – erradicación. Se deben aplicar procedimientos no tóxicos y no destructivos.
- Elaborar un plan estratégico de conservación y mantenimiento a largo plazo. Es la base para establecer un programa de conservación preventiva a largo plazo.

Los microorganismos.

La contaminación ambiental.

Con frecuencia, los edificios que albergan colecciones de museos o bibliotecas, poseen instalaciones cuyas condiciones ambientales son inadecuadas, a ello suele añadirse un escaso o incorrecto mantenimiento. El resultado conlleva la proliferación de microorganismos y de insectos. En todos los casos, los dos factores primordiales que desencadenan el desarrollo de los agentes biológicos están relacionados con la humedad y la falta de ventilación.

Es conocido que la humedad relativa en combinación con el parámetro temperatura, es uno de los factores más peligrosos en la conservación del Patrimonio Histórico. La medición de ambos factores son ya una práctica rutinaria en muchas instituciones que albergan bienes culturales. No obstante, existe otro agente, la ventilación, que aún teniendo una incidencia decisiva en la prevención del biodeterioro, ha sido un aspecto poco investigado y poco controlado, tanto en edificios históricos como en los de nueva creación. Durante los últimos años, el problema de climatización se ha tratado de corregir con la implantación sistemática del aire acondicionado.

En principio, los equipos de aire acondicionado estaban destinados a proteger los bienes culturales de los agentes contaminantes químicos y biológicos. Su objetivo era reducir el impacto de las condiciones ambientales desfavorables sobre los materiales históricos y en gran medida contribuir al confort de las personas. No obstante, en la práctica, se viene constatando, que la implantación del aire acondicionado puede llevar asociado efectos adversos que deben ser controlados.

Entre los problemas que se plantean se incluye, un inadecuado mantenimiento, debido tanto a falta de personal como al escaso presupuesto. El aire acondicionado suele representar un coste elevado para muchas instituciones. También puede producir efectos nocivos en la salud de algunos trabajadores y alteraciones en las propiedades físico - químicas de los materiales, especialmente, cuando el flujo de aire que se obtiene es excesivo o insuficiente, y/o cuando solo se usa durante los periodos de actividad laboral.

Tanto la ausencia de ventilación en una sala o depósito, como una climatización inadecuada puede ocasionar la mul-

tiplicación de hongos y bacterias que degradan los materiales históricos. También supone un riesgo potencial de infecciones para las personas relacionadas con el cuidado o el uso de estos bienes.

Durante los últimos años, se ha tratado de explorar sistemas de ventilación sencillos, económicos y de fácil aplicación en depósitos o almacenes expuestos a alta humedad y moderada temperatura. Los equipos más eficaces estaban basados en el uso de ventiladores con sensores de temperatura y humedad. Su objetivo consistía en evitar fluctuaciones significativas de los parámetros ambientales producidas a corto plazo. Además se trataba de decrecer el desarrollo de microorganismos tanto en el aire como en los objetos.

Se ha observado, que para decrecer de forma significativa el grado de contaminación por hongos y por bacterias, es preciso determinar el número mínimo de renovaciones de aire en la sala o depósito. Ello depende del volumen y del flujo de aire que exista en dicho recinto. El análisis microbiológico del aire es fundamental para establecer el riesgo potencial que existe para la salud de las personas y para la conservación de las colecciones. En este caso, los microorganismos pueden ser utilizados como bioindicadores de la situación de riesgo de las condiciones ambientales.

Existen diversos procedimientos para realizar tomar muestras de aire y analizar el grado de contaminación en cada una de ellas. Estas tomas de muestras deben efectuarse en varias zonas de la sala o depósito y repetirse al menos 3 veces para obtener valores significativos. Los resultados se indican en CFU/m³ de aire. Ello indica el número de unidades formadoras de colonias /muestra. Dentro de los CFUs determinados se encuentran microorganismos de diferente naturaleza. En este campo, nos interesan básicamente, los valores cuantitativos y cualitativos relacionados con los microorganismos, celulolíticos, proteolíticos y patógenos para la salud de las personas que pueden estar relacionadas con la manipulación de los objetos infectados y depositados en un ambiente contaminado.

La contaminación microbiológica en los objetos históricos

Los niveles de riesgo de actividad biológica de los microorganismos, vienen determinados por: el contenido de humedad de los materiales, la humedad relativa, la temperatura del ambiente y la renovación del aire en un almacén, sala o depósito. Un fenómeno aislado no implica necesariamente un riesgo de contaminación. Por el contrario, para que el biodeterioro de un material se active, deben conjugarse diferentes factores que actúan de forma combinada.

Una renovación de aire adecuada en una sala con una alta humedad relativa 70-75%, puede mantener los objetos históricos libres de biodeterioro. Por el contrario la ausencia de

ventilación y una humedad relativa ambiental de 55-60% puede favorecer el desarrollo de hongos y bacterias en materiales higroscópicos y con presencia de polvo. Paradójicamente, se ha comprobado que el aire acondicionado puede permitir el desarrollo de micelios fúngicos en las propias rejillas de salida de aire. Ello es debido a la producción de condensaciones frías. Asimismo, puede servir de distribución de contaminantes microbianos en las dependencias de un edificio, produciendo alteraciones en los materiales y en la salud de las personas.

Para la eliminación de hongos y bacterias de bienes de interés cultural, se ha venido recurriendo al uso de productos químicos fungicidas y bactericidas aplicados por imprimaición, baño o por gas en cámaras de fumigación. Se ha publicado en numerosos trabajos que los biocidas producen en mayor o menor grado, cambios en las propiedades físico-químicas de los soportes y son agentes capaces de ocasionar graves problemas de salud y del medio ambiente. Como consecuencia, se ha tratado de minimizar el uso de productos químicos tóxicos y se ha potenciado el desarrollo de sistemas que controlan o modifican el medio ambiente, con la finalidad de establecer un ecosistema que induzca la supresión de la multiplicación celular y de la actividad de microbios en el aire. Como alternativa, se ha comprobado que los sistemas de ventilación permiten decrecer el contenido de agua de los soportes que facilita la multiplicación celular de agentes biodegradantes. El resultado es la parada y el descenso de contaminantes microbianos tanto por metro cúbico de aire como por cm² de superficie de un objeto.

Este procedimiento es altamente eficaz si se combina con un adecuado sistema de limpieza. También puede adaptarse para ser aplicado en caso de desastres como inundaciones, o daños puntuales ocasionados por goteras o filtraciones en el edificio.

La infestación de los bienes culturales.

Las plagas por insectos xilófagos representa un problema complejo de erradicar que implica un examen pormenorizado del edificio y de su entorno.

Los insectos que afectan con mayor intensidad a los archivos y bibliotecas, se incluyen dentro de los grupos de Coleópteros (las familias *Anobiidae*, *Dermestidae*, *Lyctidae*, son las llamadas carcomas), Lepidópteros (familia *Tineidae*, polillas) y los Isópteros, termitas. Con relación a los coleópteros, anóbidos y líctidos y derméstidos, el mayor peligro lo representan las larvas, los adultos se alimentan de polen, o puede que no se alimenten durante su vida, teniendo como principal cometido, la reproducción.

La bibliografía (Florian 1994, Valentín y col. 1999, Vaillant y col 2003), muestra que los anóbidos, producen ori-

ficios por los que emerge el adulto, en el caso de *Anobium punctatum* tienen un diámetro de 1-2 mm. Los *Xestobium rufovillosum* producen orificios de salida mayores, con tamaños comprendidos entre los 3-5 mm de diámetro. Las galerías se encuentran rellenas de serrín y restos de excrementos, que en el caso de *A. punctatum* tienen forma de huso alargado y en el caso de *X. rufovillosum* tienen forma lenticular. Debajo de los agujeros de emersión aparecen acumulaciones de serrín. Las especies de *Xestobium* y *Anobium* producen serrín con tacto granuloso.

La familia *Dermestidae*, presenta una o varias generaciones al año, aunque si las condiciones son buenas, se suceden las generaciones continuamente. Destruyen aquellos bienes culturales que contengan materiales de naturaleza proteica, esencialmente sedas, cueros, pergaminos, adhesivos utilizados en la restauración, colecciones naturales, etc.

Los lícidos son coleópteros de tamaño comprendido entre los 2 y los 5 mm, de forma alargada y aplanada. Pueden presentar un color pardo, pardo rojizo. A veces la cabeza puede tener distinto color que los élitros. Las antenas, que se insertan entre los ojos, son alargadas, con una maza terminal.

Las polillas más comunes corresponden a la Familia Tineidae. Son mariposas con las alas lanceoladas y las posteriores presentan una franja ancha de flecos. La larva se desarrolla dentro de un estuche de seda que lleva siempre consigo en sus desplazamientos y que oculta pegando excrementos y pequeños trozos del sustrato. Viven sobre sustancias vegetales o animales y pueden llegar a ocasionar daños considerables. Estos consisten en orificios irregulares de 1-2 mm de diámetro.

Dentro de las termitas la familia *Rhinotermitidae* (termitas subterráneas) son las más frecuentes en nuestra península. Construyen sus nidos principales en la tierra, o en la madera húmeda en contacto con la tierra. La luz les perjudica mucho debido a su falta de pigmentación. Por todo ello, se ocultan en el interior de túneles que construyen, por los que se trasladan fácilmente y donde conservan su humedad manteniéndose ocultas de la luz. Solo el rey y la reina poseen alas para desplazarse durante el vuelo nupcial. Están pigmentados para protegerse de la luz. Las obreras y soldados no tienen alas, ni están pigmentados a excepción de la cabeza de los soldados que necesitan salir de los nidos para defender las colonias. Destruyen todo tipo de material orgánico, especialmente, si está húmedo y contaminado por microorganismos. Una humedad baja contribuye a disminuir sensiblemente la colonización de un soporte por termitas.

Para su eliminación, se usan productos inhibidores del desarrollo de estos insectos, por ejemplo el hexaflumuron, no es tóxico para las personas y tiene un efecto retardado. Se prepara en forma de cebo, el cual es consumido por las termitas obreras. Mediante el intercambio de alimentos, toda la colo-

nia acaba siendo eliminada. El hexaflumuron, inhibe la síntesis de la quitina. De este modo, cuando la termita muda, la nueva cutícula no se forma y sin esta piel que le sirve a la vez de esqueleto el insecto no puede vivir.

Las termitas de la madera seca, *Cryptotermes brevis*, tienen los nidos principales en el propio edificio y llegan a las salas a través de la madera de los muebles o de los túneles construidos a lo largo de las paredes. Son muy frecuentes en el área del Caribe y en las costas de California. En España solo se ha descrito en las Islas Canarias.

Desinsectación con productos tóxicos

Existen en el mercado muchos productos químicos que eliminan los insectos por su toxicidad. No obstante, muchas de estas sustancias pueden reaccionar con los materiales de los objetos tratados pudiendo variar sus propiedades físico-químicas, producir cambios en pigmentos y tintes, corrosiones y manchas, entre otras muchas alteraciones. Estas alteraciones pueden ser ocasionadas por el propio producto, o por el disolvente o por la mezcla de los dos. Las piezas tratadas pueden absorber o quedar impregnadas de residuos del producto, lo que hace peligrosa su manipulación sin una limpieza o aireación previa, que en algunos casos puede ser muy larga, especialmente cuando se trata de libros o legajos que son muy absorbentes y la emisión del producto es lenta. Se ha descrito que materiales tratados hace tiempo con naftaleno y diclorodifeniltricloroetano (DDT), han dado problemas de salud muchos años después.

Bendiocarbónico. (Ficam). Su fórmula es 2,2-dimetil-1,3-benzodioxol-4-il metilcarbamato. Presenta problemas derivados de su uso con agua a causa de sus productos de hidrólisis, la metilamina es muy inflamable y un gran disolvente de sustancias orgánicas. En dos tintes rojo disperso se producen ligeras decoloraciones

Bromuro de metilo. (Bromometano. Met-o-gas. Terr-o-gas, Maltox). Afecta a materiales tratados o que contengan azufre (goma, piel, pelo, pluma, cuero, lana, rayón de viscosa, papel, papel fotográfico, etc.), altera algunos pigmentos japoneses en polvo, metales y pigmentos de plomo. Manchas marrones en la madera. Su utilización debe limitarse a emergencias donde no se pueda utilizar otro método. Los disolventes pueden tener efectos sobre las piezas que el producto puro no tiene.

Diclorvos. (DDVP, Diclorfo, Vapona, Vaponita, Nuvan). 2,2-diclorovinil-dimetilfosfato. Produce cambios de color en los textiles. Corrosivo para el acero templado, el hierro y el hierro negro. Ataca el bronce, el cobre y la plata. Produce pátina sobre el zinc, estaño y plomo. Ablanda gomas, resinas y plásticos. Ataca tintes. Debido a su pequeña presión de vapor, su penetrabilidad es pequeña y además se ha comprobado ineficaz contra los huevos de los insectos.

Fosfina. (Fostoxin). Fosfuro de hidrógeno. Puede provocar corrosiones en el cobre, aleaciones de cobre, plata y oro. En general reacciona con todos los metales. También con el azul ultramarino. Es un gas muy peligroso a los 200 ppm. Fumigante de mercancías agrícolas, no se recomienda su uso en museos, contra polillas, pieles o muebles. Inflamable. El límite mínimo de explosión es del 1,79% en aire. Poca solubilidad en agua y grasas. Espontáneamente inflamable en presencia de difosfuro de hidrógeno, reacciona violentamente con el oxígeno, nitratos y con los halógenos.

Lindano.- Gammaexano. Es potencialmente peligroso para objetos atacables por ácidos. Deteriora las propiedades físico-químicas del papel y de algunas tintas. Muy peligroso para la salud.

Piretrinas.- Efectos adversos sobre los materiales tratados desconocidos. Posibilidad de daños por parte de los solventes. Es uno de los insecticidas más seguros por su relativa poca toxicidad, aunque se han descrito neuralgias en personas con prolongada exposición. Son muy inestables y suelen combinarse con otros insecticidas y compuestos de soporte.

Paradiclorobenceno. 1,4-dicloro benceno. Afecta al blanco zinc, litopone y pigmentos encarnados y celulósicos de acetato. Encoge el poliestireno. Los plásticos como el estireno, algunas gomas y resinas se ablandan. Decoloración del azul ultramarino y algunas tintas. Amarillea el papel. Disuelve las grasas. Es más volátil que el naftaleno. Es más efectivo, aunque los problemas son más serios por la rapidez con que se evapora, lo que puede llevar a concentraciones muy altas.

Métodos no tóxicos de detección, captura y erradicación de insectos

a) Trampas de feromonas y adhesivas. Detección y captura

Un método sencillo y práctico consiste en la aplicación de trampas de feromonas o de trampas adhesivas que permiten localizar las plagas y su captura. La identificación, al igual que en el caso de los microorganismos, puede realizarse por métodos clásicos o por las avanzadas técnicas de biología molecular (Valentín, 2003).

El uso de las feromonas consiste en la utilización de compuestos de atracción sexual, se basa en la utilización de estos compuestos para atraer al insecto hacia mecanismos letales o para facilitar la atracción de una especie concreta. Se utilizan con frecuencia feromonas sintética. Existen trampas con feromonas para capturar especies determinadas de anóbidos, derméstidos y ciertos lepidópteros. De este modo se puede prevenir el riesgo de infestación en un edificio.

El mercado proporciona también trampas adhesivas, que se sitúan en zonas de riesgo, principalmente, en sótanos, ventanas y puertas. Son eficaces para capturar insectos rastreros y valorar su incidencia en el deterioro de los materiales históricos.

b) Erradicación. El choque térmico

Consiste en aplicar temperaturas extremas e incluyen técnicas de congelación y de alta temperatura.

La utilización de métodos térmicos para la desinsectación de los objetos históricos, data de fechas anteriores a los años cuarenta. Se trata de someter las piezas a temperaturas extremas para los insectos. Normalmente suelen ser del orden de los 60°C en el caso de utilizar altas temperaturas y entorno a los -20 y -30°C para tratamientos por congelación. (Strang, 1992 y 1995). En ambos casos, el choque debe ser brusco. Un descenso o ascenso térmico lento produciría una mayor resistencia de los insectos y se requeriría mayor tiempo para ser eliminados. El tratamiento podría ser ineficaz en especies que entraran en una diapausa prolongada.

Alta temperatura

Está documentado que aplicar a un objeto, temperaturas de 55°- 60°C, es suficiente para acabar con todos los estadios de desarrollo de la mayoría de las plagas en un tiempo corto. No obstante, entraña graves problemas derivados de la dilatación diferencial en objetos compuestos por materiales diferentes o el reblandecimiento de colas, resinas o pinturas que puedan contener. Aparte de estos cambios, existe el problema de la pérdida de humedad del objeto que, por este motivo, puede sufrir daños. Por otro lado, el calor actúa como catalizador acelerando las reacciones químicas de degradación de los materiales. Por ejemplo en el papel de mala calidad, un incremento de temperatura de 5°C dobla su velocidad de deterioro. Además, a temperaturas más altas, esta velocidad aumenta más rápidamente.

Las alteraciones podrían afectar a resinas, barnices y adhesivos pueden reblandecerse. Las pieles, maderas y textiles, podrían sufrir dilatación – contracción. El papel puede amarillear.

El mayor riesgo afecta a objetos fabricados con materiales heterogéneos

Baja temperatura

Una temperatura de 0°C produce un estado de latencia en muchos insectos, en algunas especies llega a ser letal. En la práctica, el sistema idóneo es trabajar entre los -30° y los -40°C. Hay insectos que no llegan a congelarse a temperaturas por debajo de 0°C, ya que incrementan la concentración de azúcares y glicerol en sus tejidos, bajando así su punto de congelación. Otros toleran la congelación, controlando la formación del hielo en sus tejidos mediante la síntesis de una nucleoproteína especial en su sangre. La congelación tiene lugar de -5° a -10°C en los fluidos extra-

celulares, mientras que las células se encuentran protegidas de la deshidratación y del daño del hielo por la producción de azúcares y glicerol. Estas especies pueden permanecer así durante meses y reactivarse cuando las temperaturas vuelven a subir. En trabajos publicados, individuos de *Anobium*, emergieron de huevos sometidos a -30°C. Estos insectos necesitan también un periodo de aclimatación a las bajas temperaturas, de forma que si la bajada es muy rápida no les da tiempo a protegerse y se congelan. El aspecto negativo, es que una bajada brusca de temperatura pueden dañar los materiales históricos.

Con este tratamiento, es esperable que se produzca un endurecimiento y la pérdida de flexibilidad de los compuestos con polímeros, los cuales se vuelven mucho más frágiles. También pueden darse condensaciones sobre la pieza, tanto al enfriarla como al introducirla en una habitación con la temperatura más alta, lo que originaría que el objeto se humedeciese, con los riesgos que esto entraña. Por ello es importante, mantener la pieza en una bolsa de plástico y evitar instalar la pieza congelada en una habitación a temperatura ambiente, cuando ha terminado el tratamiento.

Las alteraciones que se producen con mayor frecuencia afectan a materiales como, pinturas, cerámica, vidrio, metales y especialmente los cloruros de polivinilos (PVC), se vuelven quebradizos. Otras alteraciones podrían producir daños que incluyen:

- Desnaturalización y/o depolimerización de estructuras de algunos soportes
- Dehidrogenación de los ácidos grasos

La madera muestra una contracción reversible, ya que puede ser compensada por la absorción de agua durante el enfriamiento. En textiles y fibras no están descritos fenómenos adversos. La eficacia depende del tipo de insecto, de la fase de su ciclo biológico, naturaleza, tamaño del material, tiempo de exposición al tratamiento y HR% del ambiente.

c) Erradicación por Microondas

Se basa en un incremento de temperatura que es mortal para los insectos, pero que puede afectar a los materiales con moléculas polares y con metales.

El efecto inmediato es la producción de calor. El mayor calentamiento, se produce en el interior de la pieza de madera. Se ocasiona un decrecimiento del contenido de agua del soporte y como consecuencia una contracción del material, la cual se compensa por una dilatación producida por la subida de temperatura. El mayor riesgo puede implicar deformaciones y fisuras.

Otras alteraciones pueden estar relacionadas con:

- El agua constitutiva de los materiales (madera, papel).
- Los componentes metálicos en madera, papel, textil
- Ablandamiento de adhesivos
- Volatilización de resinas
- Posible deterioro de materiales con moléculas polares

d) Anoxia. Aplicación de Atmósferas inertes

Los insectos pueden ser erradicados utilizando atmósferas con muy bajo contenido de oxígeno. Para ello, se sustituye el aire por un gas inerte, nitrógeno o argón. Estos gases no son tóxicos, ni deterioran las propiedades fisico-químicas de los materiales tratados.

La aplicación de atmósferas transformadas con gases inertes, utilizan principalmente gas nitrógeno porque es económico y fácil de adquirir. El nitrógeno, se aplica en una bolsa o burbuja de plástico de barrera donde los objetos están depositados (Valentín y col 1990, Hanlon y col, 1992, Maekawa y col, 1996).

El uso de atmósferas con bajo contenido en oxígeno es útil para frenar procesos de corrosión en objetos metálicos, pétreos o vítreos. También evita alteraciones por fotooxidación.

La fuente de nitrógeno puede ser una botella o cilindro, un tanque de nitrógeno líquido que posteriormente se gasifica a temperatura ambiente, o un generador de nitrógeno. Las botellas o cilindros de nitrógeno son difíciles de manipular debido a su tamaño y peso. Los tratamientos en burbujas de tamaño superior a 4 m³, o los tratamientos de colecciones de numerosos objetos, requieren muchas botellas de nitrógeno. Este proceso es costoso y peligroso.

Para facilitar la aplicación de las atmósferas inertes, se ha diseñado un sistema de desinsectación de obras de arte, por medio de generadores de nitrógeno, entre ellos el equipo Veloxi®, proporciona ambientes con bajas concentraciones de oxígeno. Es un equipo portátil que trabaja *in situ* produciendo volúmenes de nitrógeno suficientes para abordar tratamientos en burbujas de gran tamaño o de colecciones con numerosos objetos históricos (Valentin y col 2002).

El sistema Veloxi® ha sido utilizado para tratar diferentes tipos de maderas infestadas con insectos correspondientes a la familia *Dermestidae*, *Lyctidae*, *Anobiidae*, y *Cerambycidae*.

Los generadores de nitrógeno incluyen dos tipos: generadores industriales que producen un flujo de alto pero su pureza mínima está en torno al 2%. Estos equipos no son prácticos para trabajar *in situ* en museos, archivos o bibliotecas. En segundo lugar, el mercado dispone de pequeños generadores que producen óptima pureza de nitrógeno pero suministran un caudal pequeño de nitrógeno, lo cual es insuficiente para tratar la mayoría de los objetos artísticos. La principal li-

mitación de los generadores de nitrógeno es su caudal de flujo que es inversamente proporcional a la pureza del gas.

En este sentido, el equipo Veloxy® cubre el vacío que existe en los equipos de desinsectación para obras históricas. Produce un caudal significativo y alta pureza, inferior al 0.2%. El aparato permite la separación de nitrógeno de los otros componentes del aire por medio de un complejo sistema de membranas de fibras poliméricas. Veloxy® va acoplado a un compresor de aire que proporciona aire presurizado. De este modo, el oxígeno y los componentes minoritarios del aire son filtrados a través de las paredes de las fibras produciendo un flujo de nitrógeno de alta pureza. También lleva acoplado un humectador para proporcionar al nitrógeno la humedad adecuada en función de la naturaleza del material a desinsectar

Este procedimiento, es de fácil uso. Es seguro para los profesionales relacionados con los bienes culturales, para el medio ambiente y para el público en general. El coste por tratamiento se reduce considerablemente, excluyendo el coste inicial del equipo. El aparato trabaja en flujo continuo por lo que se puede aplicar para desinsectar objetos de gran formato. Al ser transportable se puede utilizar para tratamientos *in situ* evitándose riesgos de deterioros por el transporte. La mayor desventaja se relaciona con su mantenimiento. Debe ser rigurosamente controlado. Otro inconveniente es el ruido que produce en compresor.

Cuando se detecta una infestación es preciso identificar el

tipo de insecto y establecer el tiempo mínimo de exposición en función de:

- Tamaño de la pieza,
- Tipo de insecto
- Características estructurales y técnica artística del material infestado
- Temperatura ambiente
- Humedad relativa ambiental

Cuando se produce una infestación, además de erradicar la presencia de los agentes biológicos en los objetos, es necesario incluir un programa que contemple:

- Inspección del edificio puertas, ventanas, zócalos, sótanos, cubiertas
- Localización de áreas de riesgo de entrada de los insectos
- Examen de otros objetos como, estanterías, armarios, sillas, mesas
- Aplicar correctamente las renovaciones de aire /hora en las salas o depósitos.
- Seguimiento de condiciones ambientales
- Mantener los objetos alejados de las superficies frías
- Instalar trampas
- Sellar ranuras en el edificio, vitrinas, armarios
- Tratar los objetos infectados / infestados
- Diseñar un plan de mantenimiento que integre un ade-

Bibliografía:

Florian, M-L.E. (1994). "Heritage Eaters. Insects and Fungi in Heritage Collections". London: James & James

Hanlon, G., Daniel, V., Ravenel, N. & Maekawa, S. 1992. "Dynamic system for nitrogen anoxia of a large museum objects: A pest eradication case study in biodeterioration of cultural properties". *Proceedings of the 2nd International Conference on Biodeterioration of Cultural Properties*: 387-96. Yokohama: ICBCP

Maekawa, S. & Eler, K. 1996. "Large-scale disinfestation of museum objects using nitrogen anoxia". *11th Triennial Meeting. Preprints of ICOM Committee for Conservation*: 1-6. Paris: ICOM.

Michalski, S. 1993. "Relative humidity: a discussion of correct/incorrect values". *10th Triennial Meeting. Preprints of ICOM Committee for Conservation*: 624-629. Paris: ICOM.

Strang, T.J.K. 1992. "A review of published temperatures for the control of pest insects in museums". *Collection Forum* 8: 41-67

Strang, T. 1995. "The effect of thermal methods of pest control on museum collections". *Preprints of 3rd International Conference on Biodeterioration of Cultural Properties*: 199-212.

Bangkok: ICBCP.

Valentin, N. & Preusser, F. 1990. « Insect control by inert gases in museum, archives and libraries". *Restaurator* 11: 22-33.

Valentin, N., Bergh, J.E., Ortega, R., Åkerlund, M., Hallström, A. & Jonsson, K. 2002 "Evaluation of a portable equipment for large scale de-infestation in museum collections using a low oxygen environment" *13th Triennial Meeting. Preprints of ICOM Committee for Conservation* 1: 96-101. Paris: ICOM

Valentín, N. ; García R.: "El biodeterioro en el Museo", in *La Conservación del Patrimonio Artístico. Arbor* (1999) pp. 85-107

Valentín, N.; Garcia, R.; Ibañez, J. L.; & Maekawa, S. "Air ventilation for arresting microbial growth". *Quatrièmes journées internationales d Etudes de l ARSAG*. Paris:139-150. (2002)

Vaillant, M., Domenech, M. T., Valentín, N. "Una mirada hacia la conservación preventiva del Patrimonio Cultural" Ed. *Universidad Politécnica de Valencia*. Valencia (2003)

Valentín, N. "Microbial contamination in Museum collections. Organic materials". *Molecular Biology and Cultural*

cuado plan de limpieza



Attagenus bruneus



Anthrenus sp

196



Anobium, larvas



Infección-infestación



Nicobium castaneum



Sistema de desinsectación por gases inertes

Capítulo 5

Ejemplos de aplicación.

El arte como objeto científico

5.1. Tejidos y su caracterización

Pilar Borrego. Carmen Martín de Hijas. Ángela Arteaga
Instituto del Patrimonio Histórico Español. Madrid

198

Tejido de Leire

Para la documentación de los tejidos históricos es necesario el estudio de los materiales constitutivos del tejido: análisis técnico del ligamento, composición de los hilos metálicos, tipo de fibra, su torsión y caracterización de los colorantes, y de esta forma aportar documentación complementaria para una atribución y datación de las piezas.

Como ejemplo de este estudio hemos escogido el tejido que se hallaba en el interior de la arqueta de marfil califal, dedicada al hijo de Almanzor, de principios del s. XI. La arqueta procede del Museo de Navarra y originalmente se encontraba en el Monasterio de San Salvador de Leire (*figura 1*).

El fragmento presenta dos aves afrontadas separadas por el árbol de la vida y bajo el cuerpo de las aves, a ambos lados del eje de simetría central, dos inscripciones que dicen “SITAC-VEST” en letras mayúsculas mozárabes, y traducido como “es loro”.

Según la información recibida del Museo, la leyenda es occidental, posiblemente traducida de una tela bizantina, denominadas greciscas en los inventarios de las iglesias mozárabes recogidos por Gómez Moreno, y su manufactura podría centrarse en el s. X-XI.

Técnicamente es un samito (*gráfico1*) ligamento labrado que tiene 2 urdimbres con diferente función en el telar, la ur-

dimbre de base o fondo, que permite el cambio de las diferentes tramas del anverso al reverso del tejido, y la de ligamento, que trabaja con las diferentes tramas de decoración en sarga.

En este caso el número de tramas que participan en el diseño es de 5, pero éstas se van interrumpiendo en determinadas zonas del fragmento, dando lugar a un samito con efecto de 4 tramas, de 3 tramas y en una zona muy concreta del tejido el número de pasadas que participan es únicamente dos.

En los tejidos que hemos estudiado de esta época con ligamento de samito, taqueté y lampás las tramas trabajan con una lanzadera de orillo a orillo en el telar, pero en éste caso la trama de color blanca y en determinadas zonas del tejido la verde oliva, son suplementarias y actúan solamente donde lo requiere el motivo decorativo, utilizando para ello pequeñas lanzaderas o espolines (*gráfico2*).

Cuando dos motivos decorativos blancos están muy próximos, por el reverso la trama se lanza o flota de un punto a otro del diseño, creando pequeños rectángulos blancos (*figura 2*).

Esta forma especial de constituir el ligamento, usando pequeñas lanzaderas lo encontramos en los tejidos hispanomusulmanes con técnica de tapiz, de tradición copta, como por ejemplo el almaizar de Hixam II, de la Real Academia de la Historia, o la franja de los Pirineos, del Instituto Valencia de Don Juan de Madrid. donde la trama actúa con un espolín donde lo requiere el motivo decorativo, permaneciendo en



Figura 1. Tejido de Leire

ese punto y es retomada en la siguiente pasada de trama para completar el diseño (2).

De la misma forma se trabajan los tejidos coptos con técnica de tapiz del siglo V-VI, donde para perfilar los motivos decorativos, utilizan lo que se denomina lanzadera volante, creando estos saltos de trama que observamos en el reverso del tejido de Leire (*figura 3*).

Esta técnica también la apreciamos en los tejidos procedentes de Egipto del siglo VIII-XI, constituidos en tafetán y con una o más tramas suplementarias para crear el motivo decorativo, que de forma similar se ejecutan con estas pequeñas lanzaderas trabajando independientemente para cada color del diseño.

Encontramos un paralelismo en el tejido de los faisanes de Louarre, realizado en samito y con una trama espolinada similar al tejido de Leire, apreciándose también por el reverso estos rectángulos originados por el salto de la trama de un motivo decorativo a otro del tejido. Este fragmento ha sido estudiado por Gabriel Vial y clasificado como Persa postsasánida del s. IX.

Otra característica especial que presenta este tejido es el tipo de torsión de sus fibras.

Los hilos de urdimbre se tensan a ambos extremos del telar para poder producir el entrecruzamiento de la trama, es por tanto necesario que sean hilos resistentes para soportar di-

cha tensión, característica que se ve favorecida si se produce una torsión de los diferentes filamentos.

Si el giro es a la derecha, en el sentido de las agujas del reloj, la inclinación de las fibras seguirá la dirección de la parte central de la letra "S", si por el contrario el giro es a la izquierda, en sentido contrario a las agujas del reloj, la inclinación de las fibras tendrá la dirección de la parte central de la letra "Z".

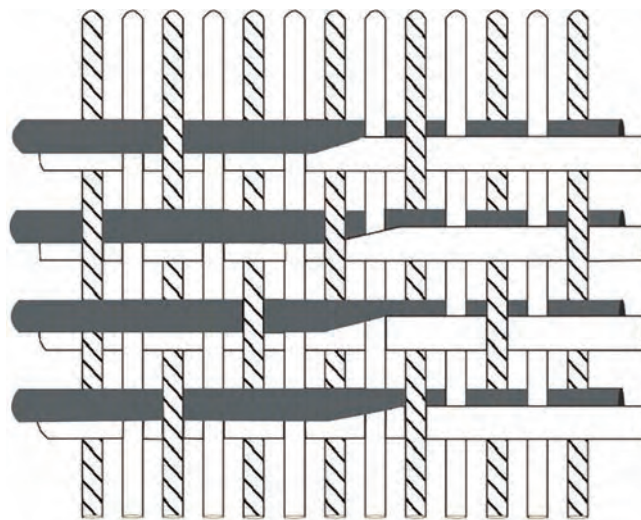


Gráfico 1. Samito, efecto de dos tramas.

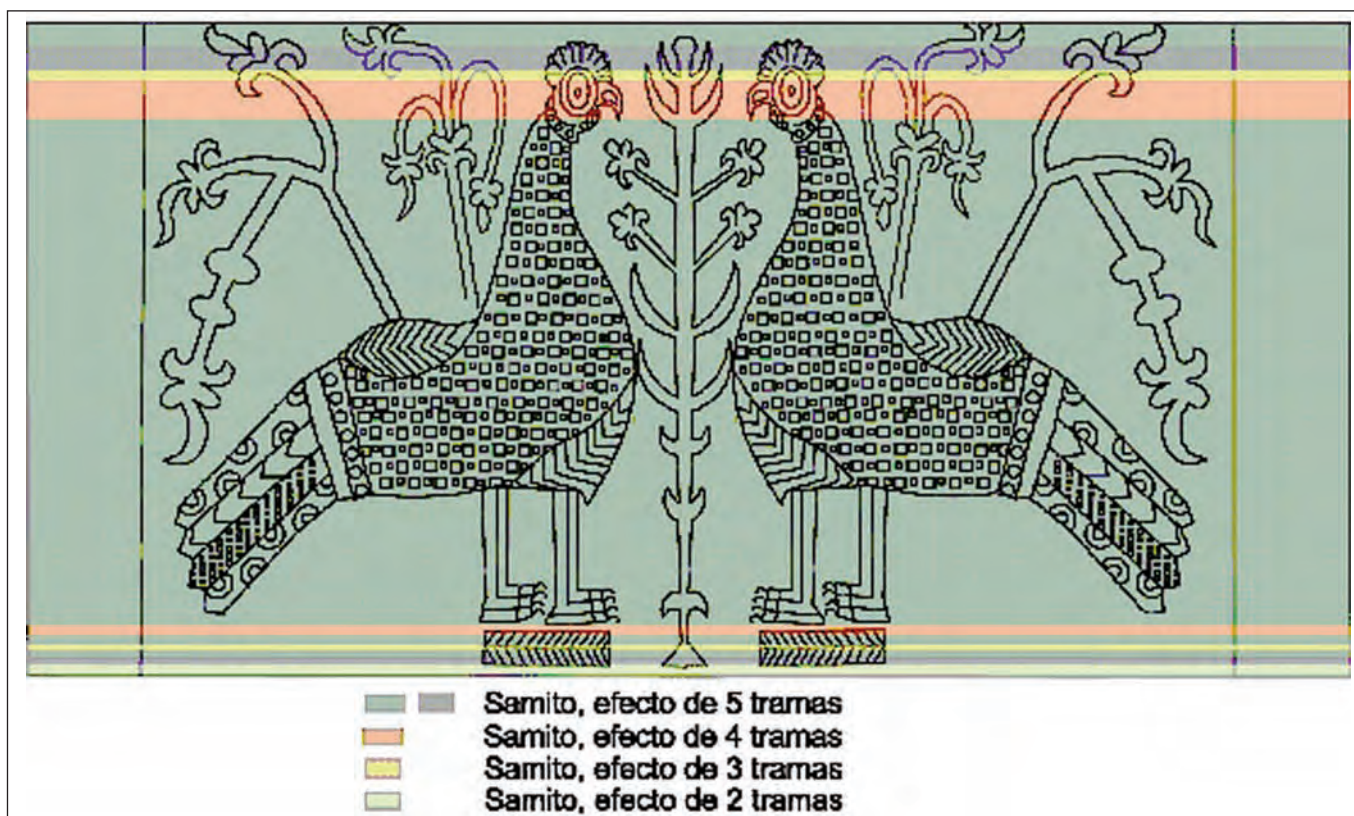


Gráfico 2. Efectos de las tramas decorativas

200

Existen 2 fibras que tienen una cierta torsión natural, el lino y el cáñamo. En el antiguo Egipto, el lino fue el material utilizado por excelencia y por tanto era normal que se crease el hábito de torcer las fibras en “S”, siguiendo la dirección natural de la fibra.

Al comenzar a utilizar la lana o la seda, era lógico que mantuviesen el hábito adquirido para el lino y por tanto producir la torsión en la misma dirección.

Como señala Thomson no hay duda de la presencia de tejedores Coptos en la Península desde el s.X. Esta comunidad es mencionada por Abderraman III, califa de Córdoba, en una carta escrita a uno de sus generales.

Un caso excepcional es el tejido de Leire, donde la urdimbre presenta torsión “S” y en la trama, sin torsión aparente, por el reverso, en la zona donde se termina el hilo de la lanzadera y se anuda con una nueva aportación de trama, la fi-

bra sufre una torsión para que quede rematada. En este caso nuevamente la inclinación de las fibras es en “S”, comprobando que es el tejedor el que tiene este hábito o costumbre, descartando la posibilidad de haber utilizado hilos importados de Egipto para tejer este fragmento (*figura 4*).

Estudios realizados por Sophie Desrosiers referentes a las denominadas telas de arista, del s.XII y XIII, nos indican como los motivos decorativos y el ligamento que presentan, el rombo y la espiguilla, difieren de los tejidos contemporáneos hispanomusulmanes como el samito, taqueté y lampás. Según esta autora, los tejedores de esta técnica parece que proceden de otra tradición textil, pero equipados con los mismos telares de tiro (*figura 5*).

Dentro de esta categoría los tejidos de arista se dividen en 2 grupos bien diferenciados. Los tejidos del primer grupo se caracterizan por ser más gruesos, el ligamento de rombo y espiguilla en las bandas decorativas no origina doble cara y en los tejidos donde una de las tramas es metálica, la torsión del hilo entorchado es en “Z”.

En el 2º grupo, constituido por tejidos muy finos y frágiles, con efecto de doble cara, la torsión de la lámina metálica sobre el hilo de alma, es en “S”.

La hipótesis planteada para estos dos grupos, es que se han sido elaborados por tejedores del mismo origen cultural, empleando telares similares, pero en dos zonas geográficas diferentes.

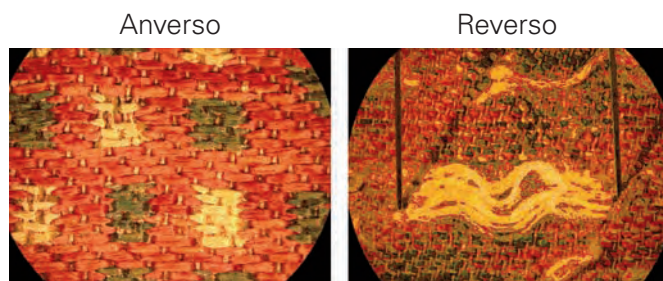




Figura. 3

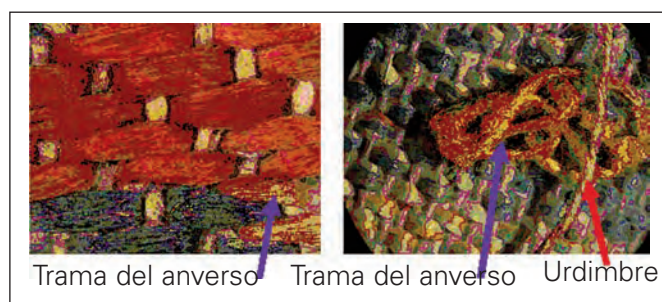


Figura. 4

Por la ubicación de las piezas encontradas se trata de una comunidad asentada en el sur de la península para el grupo 1, y en el norte, en zona cristiana, para el grupo 2. Según Desrosier, el origen de estos tejedores es muy probable que sea egipcio.

Retomando las características del tejido de Leire, elaborado en samito con efecto de 5 tramas, donde 2 son suplementarias y están trabajadas de forma independiente con una pequeña lanzadera, de ejecución similar a los tejidos coptos elaborados con lanzadera volante.

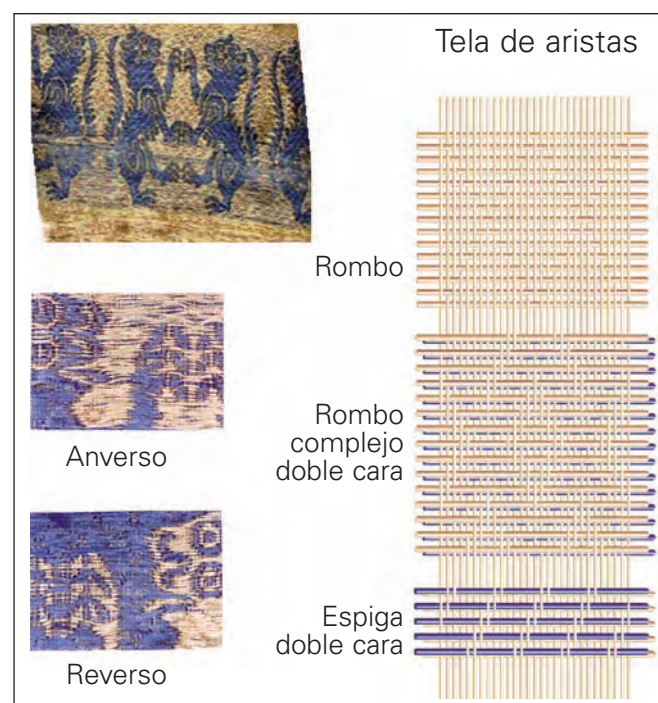


Figura. 5

Donde los hilos de urdimbre presentan una torsión en “S”, característica de la técnica empleada en Egipto, que adoptan este hábito al comenzar a trabajar con la fibra de lino; y por último la inscripción mozárabe SITACUEST, que alude al loro, ave clásica del Nilo.

Todas estas particularidades apuntan a la posibilidad de haber sido fabricado en la península, en zona cristiana, por un tejedor copto.

Esta hipótesis puede establecer una relación con las conclusiones de los trabajos realizados por Sophie Desrosier referente a los tejidos de arista del siglo XII-XIII, con una tradición textil de origen Egipcio y podría tratarse de los descendientes de los tejedores coptos asentados en la península en el s. X y creadores del samito de Leire.

Micrscópia optica aplicada al forro textil de la arqueta de Leire

Hay ciertas normas o recomendaciones que debemos seguir en cuanto al curso de los análisis y la elección de los métodos para obtener unos óptimos resultados

En primer lugar, todo estudio científico concreto debe ir precedido de un examen preliminar de la obra que indique su naturaleza y estado de conservación

Es necesario, además, que el científico conozca el objetivo de los análisis y la naturaleza de la obra para seleccionar las técnicas analíticas más adecuadas para cada caso.

El significado de los análisis referidos a una obra de naturaleza compleja ha de hacerse en colaboración con el historiador y el restaurador

El análisis puntual de los textiles, como en el caso del forro de la arqueta de Leire, requiere una toma de muestras que sean representativas del conjunto general de la pieza en estudio, y que nos permitan llegar a resultados que nos conduzcan a conclusiones generales.

La mayor parte de las veces los análisis conllevan a una pérdida de un minúsculo fragmento de la pieza objeto del estudio. Esta toma de muestras se realiza, tomando la mínima cantidad en función de las técnicas que vayamos a utilizar, y en aquellas zonas donde el daño sea menor. Hay ejemplos aislados de métodos en el que el análisis se puede realizar directamente sobre áreas puntuales de la superficie de la obra en estudio, como son la fluorescencia por dispersión de energías de rayos X y la activación neutrónica que se aplican a la identificación de los materiales inorgánicos

El análisis puntual incluye métodos relativamente simples, como son las técnicas microscópicas y microquímicas, en algunos casos necesitaremos acudir a técnicas instrumentales más complejas ya sea por la preparación de las muestras o por la interpretación de los resultados obtenidos, como la espectrometría de masas, microscopía electrónica de barrido

acoplado a un detector de rayos X(SEM-EDX) y las diversas técnicas espectroscópicas y cromatográficas

Caracterización de la estructura, morfología y estado de la obra que nos atañe

- Visualización a simple vista: el ojo humano es un sistema óptico cuyo poder de acomodación es limitado y sólo puede apreciar con nitidez imágenes de objetos a escala 1:1.. Los puntos muy próximos de un objeto cuya distancia sea inferior a 0,1 milímetros no se observan como imágenes separadas, lo cual supone que su «poder de resolución» sea también limitado y no puedan apreciarse con claridad detalles u objetos muy pequeños. Esto hace que se necesiten sistemas ópticos de aumento que desvelen la microestructura de la materia.
- Instrumentos de aumento, como el microscopio estereoscópico, el microscopio óptico o el electrónico, son capaces de dotar a la visión de cualidades excepcionales, agrandando la imagen del objeto y penetrando en el campo de lo imperceptible.

Microscopio estereoscópico

Los microscopios estereoscópicos suelen estar dotados, de un sistema de cambiador de aumentos que permite observar la muestra en un rango de aumentos variable, siempre menor que el de un microscopio compuesto y una fuente de iluminación externa.

En nuestro caso lo utilizamos para la toma de muestras y para observar como es la estructura del tejido (*figura 6*) así como el estado de conservación superficial del mismo

El microscopio óptico

La microscopía óptica es una de las técnicas básicas en la caracterización de materiales. Habitualmente se emplea para el estudio de secciones longitudinales, transversales, y estudios microquímicos de las fibras textiles. En algunos casos nos proporcionan información: del estado de conservación de las fibras (*figura 7*) y de la distribución del colorante sobre la superficie de las fibras(*figura 8*).

El microscopio esencialmente esta compuesto por:

- Fuente luz interna: reflejada, transmitida, y lámpara de Wood
- Objetivos y oculares
- Detector: puede ser el ojo humano, una cámara de foto convencional, o digital

Preparación de laminas delgadas

Sobre un portaobjetos y con ayuda de agujas enmangadas se separan el conjunto de fibras lo más unitariamente posible,



Figura 6. Fotografía obtenida por microscopia estereoscópica: ejemplo para el estudio de la estructura del tejido

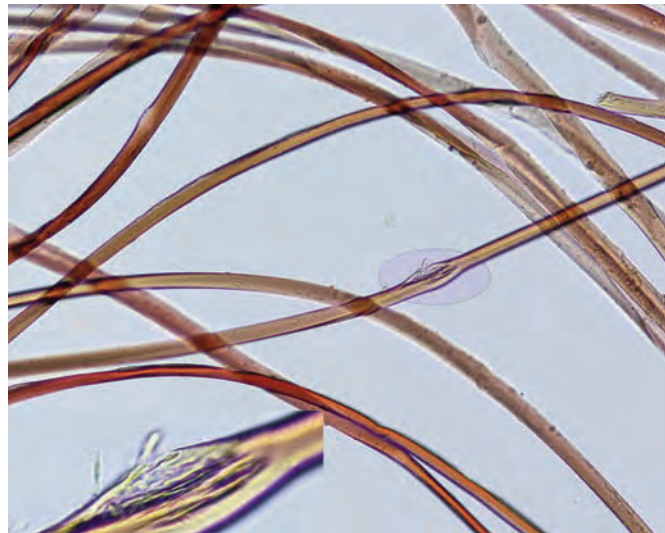


Figura 7 Microfotografía ejemplo de degradación de un filamento de seda

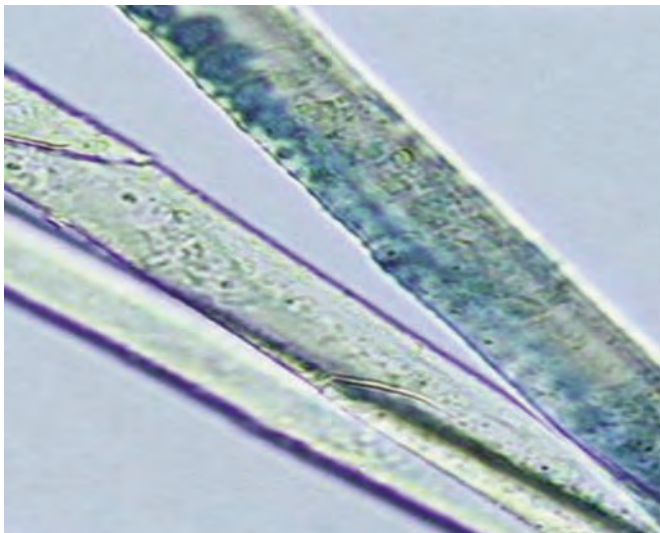


Figura 8. Microfotografía ejemplo de distribución no uniforme del colorante azul en las fibras

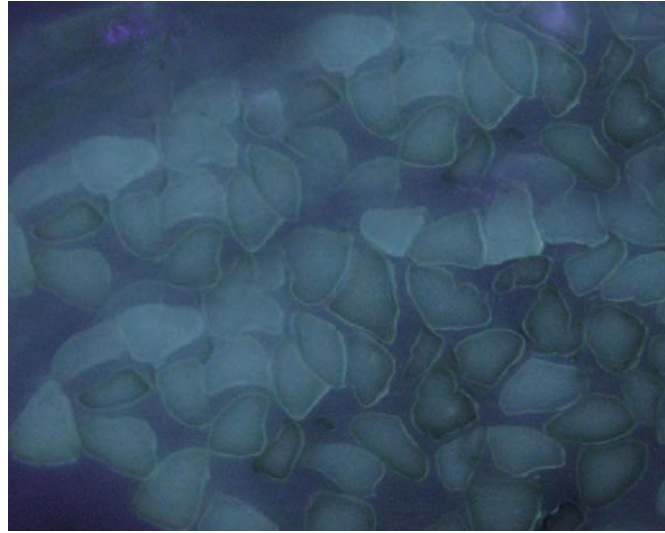


Figura 9. Microfotografía de la sección transversal de los filamentos de seda (luz reflejada lámpara de Wood)

posteriormente se añade un líquido transparente (agua o glicerina) sobre el portaobjetos de vidrio y cubriéndolo con un cubreobjetos, evitando la formación de burbujas de aire. Se pueden observar al microscopio con luz polarizada, en el caso de fibras celulósicas se pueden teñir con reactivos específicos.

La geometría y el color del lumen, la morfología de las paredes y la agrupación de las fibras son características y permiten la identificación de fibras textiles y pelos animales

Preparación de secciones transversales

Este tipo de preparaciones se realizan de forma semejante a las de capas pictóricas. Hay que orientar lo más paralela-

mente las fibras, alisar y estirarlas cuidadosamente para obtener una sección perpendicular al sentido de las fibras, incluyéndolas en resinas. Lijándolas hasta que nos proporcionen la máxima información, algún caso debemos lijar hasta obtener una lámina delgada. Se pueden observar al microscopio por luz reflejada o bien con iluminación con lámpara de Wood en el caso de fibras proteínicas.

Resultado

En el caso que nos ocupa todas las muestras que hemos estudiado:

Transversalmente su estructura es de triángulos equiláteros de ángulos ligeramente redondeados (*figura 9*).

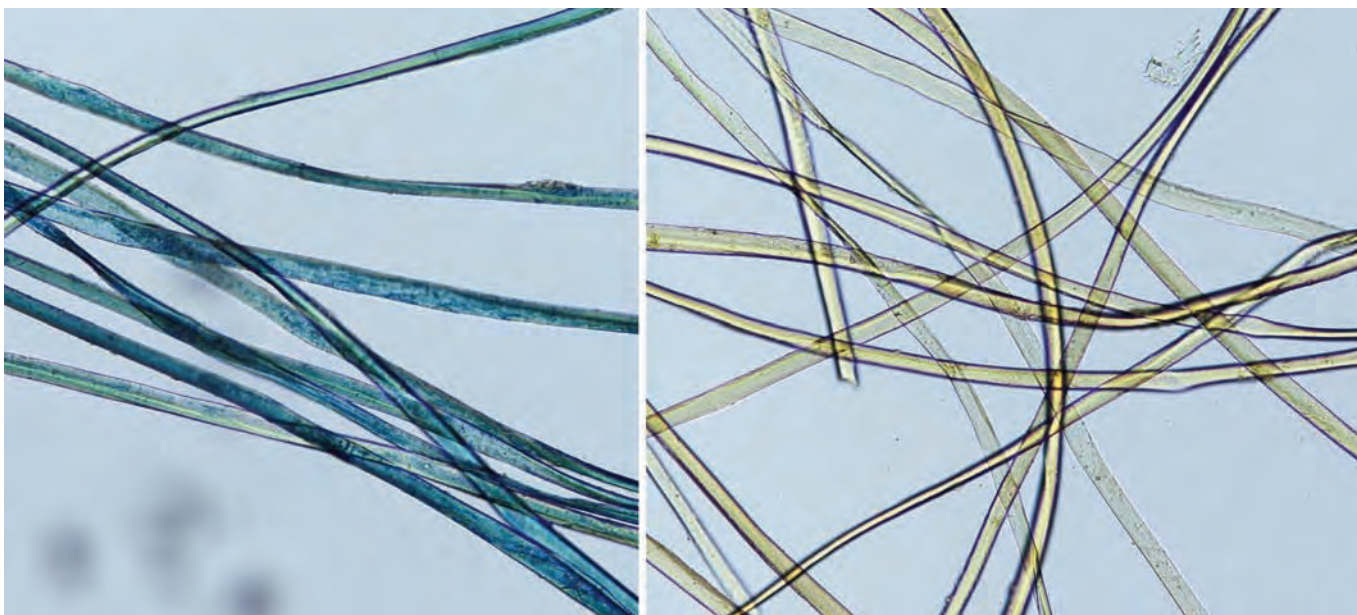


Figura 10. Microfotografía de la muestra verde oliva que esta formada por filamentos azules y amarillos

Longitudinalmente presentan las características morfológicas de los filamentos de la seda, estos son finos uniformes y de estructura interna invisible (*figura 10*).

CROMATOGRAFIA EN CAPA FINA DE ALTA EFICACIA (HPTLC)

Química del color

La química del color se basa en los procesos de la materia colorante los cuales se dividen en dos: Pigmentos y Tintes. Ambos a su vez en inorgánicos y orgánicos y de origen vegetal, animal, mineral o sintético.

Los pigmentos pueden ser minerales o sintéticos y los tintes animales, vegetales o sintéticos. La gran diferencia entre los pigmentos y los tintes es el tamaño de la partícula de la cual están formados ya que la del tinte es pequeña y forma disolución y la del pigmento es más grande y forma suspensiones.

Sorprenden los numerosos productos colorantes que se conocían en la antigüedad y su habilísima manera de prepararlos para darles viveza, realce y hacerlos inalterables. Ya los egipcios conocían una técnica, a través de la cual conseguían teñir un tejido con matices diferentes empleando una misma materia colorante, esto lo conseguían empleando mordientes. Estos compuestos son capaces de unirse a la fibra por una parte y por otra al colorante, de este modo logran fijar en el tejido colorantes que por si solos no lo hacen, consiguiendo también una mayor resistencia a la luz y al agua, así como diferentes tonalidades según el mordiente empleado.

Muchas de estas materias colorantes llegaron a alcanzar una fama imperecedera, como sucedió con la célebre púrpura

de Tiro, que se empleaba por los fenicios ya en 1600 a.C., obtenida a partir de moluscos de la familia murex.

Se utilizaban alrededor de 10 000 moluscos para obtener un gramo de materia colorante.

En este trabajo, después de esta pequeña introducción sobre el color y las materias colorantes nos centraremos en como identificamos los colorantes con los que se ha teñido el tejido del forro de la Arqueta de Leire y aportar un dato más que ayude en la documentación y restauración de la pieza.

Preparación de muestras e identificación de los colorantes

Existen varias técnicas para la identificación de colorantes:

HPLC (cromatografía líquida de alta presión).

TLC (cromatografía en capa fina).

HPTLC (cromatografía en capa fina de alta eficacia).

En el laboratorio del IPHE se ha optado en este caso por HPTLC.

Una pequeña muestra se somete a una hidrólisis ácida y posteriormente se extrae el colorante con un disolvente orgánico. El extracto así obtenido es aplicado sobre una cromato placa de HPTLC con gel de sílice. Los disolventes empleados en la fase móvil para el desarrollo cromatográfico en este caso han sido: tolueno, formiato de etilo y ácido fórmico, el revelador empleado, 2-amino etil difenilborinato en metanol al 1% y la identificación de los colorantes se ha efectuado por la medida de los factores de retención(Rf) de las manchas características de cada uno de ellos y también por el color que presentan a la luz ultravioleta usando también como referencia una serie de patrones de colorantes vegetales y animales según la época del tejido.

Los resultados obtenidos se muestran en la siguiente tabla:

En las fotografías de las cromato placas siguientes se ve la coincidencia de los Rf de las manchas más representativas de las muestras analizadas con las de los patrones, así como la similitud de color que estas manchas presentan bajo la luz ultravioleta.

Conclusiones:

Los colorantes encontrados en esta pieza no contradicen la fecha en que esta está datada (siglo X-XI), ya que tanto la granza, como el índigo y la gualda son los colorantes mas frecuentes usados desde la antigüedad.

MUESTRA	COLOR	DESCRIPCIÓN	COLORANTE	OBSERVACIONES
Nº 1	Rojo claro	trama	granza	figura 122
Nº 2	Rojo oscuro	Nudo del reverso del tejido	granza	El mismo colorante que el anterior pero de tono más intenso
Nº 3	Amarillo	trama	gualda	figura 11
Nº 4	Verde oscuro	trama	índigo y gualda	verde conseguido mezclando fibras amarillas y fibras azules. figura 13
Nº 5	Verde claro	trama	índigo + gualda	En este caso las fibras son verdes, teñidas con amarillo más azul.

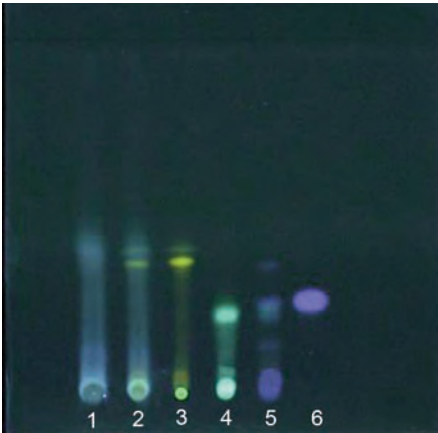


Fig.11. muestra (2) patrón de gualda (3)

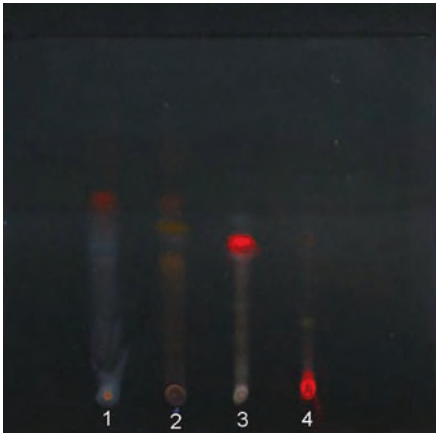


Fig.12. muestra (1), patrón de granza (2)



Fig.13. azul de las muestras (4-5), patrón de índigo (6)

Bibliografía

Urago Galiano, J.E..Arte medieval navarro. Vol.1. Arte Prerrománico. Pamplona, Caja de Ahorros de Navarra, 1971, pp.265-267

Borrego Díaz, P.Gayo, Garcia, M.D. Arteaga Rodríguez, A..“Tejidos Hispanomusulmanes” Revista del Instituto del Patrimonio Histórico Español. Nº 5. 2005

Laporte, J.P y Vial, G.“Le tissu aux faisans nimbés de Jouarre », Bulletin du CIETA 66. pp. 15-33

Thompson, W.G. “Hispano-moresque carpets”, The Bulington magazine V.XIII, nº92. Noviembre, 1910.

Martín i Ros, R.M. Summa Artis: Las artes decorativas en España. Tomo II. Espasa Calpe, S.A. (1999).

Desrosiers, S; Vial, G y de Jongue, D.Cloth of Aresta. A preliminary Study of its Definitions, Classifications, and Method of Weaving. Textile History, 20(2), 199-223,1989

The Textile Institute, Manchester Identification of Textile Materials.

Catling D. and Grayson J. Identification of vegetable fibres. Chapman and Hall Ltd. 1982

Maursberger H. R. Matthews Textile Fibers. Chapman and Hall

Osborne G. G. Text Research,1935 .

Villaveccchia V. Química Analítica Aplicada. Gustavo Gili S.A. 1963.

La Restauración Examen científico aplicado a la conservación de obras de arte. Mª Luisa Gómez. 1998

Cabrera Lafuente, A., “La caracterización de las producciones textiles en al – Andalus siglos XI al XIII” en *Tejer y vestir: de la antigüedad al islam*, Manuela Marín (ed.), Madrid, CSIC, 2001, pp. 395-417.

Cardon, D. y Chatenet, G. du, *Guide des peintures naturelles: plantes, lichens, champignons, mollusques et insects*, Lausanne, Delachaux et Niestlé, 1990.

Dyes in history and archaeology 19: papers presented at the 19th Meeting, held at the Royal Museum, National Museums of Scotland, Edinburgh, october, 2000, Jo Kirby (ed.), London, Archetype, 2003.

Hofenk – de Graff, J. y Roelofs, W., "The análisis of flavonoids in natural yellow dyestuffs occurring in ancient textiles" en ICOM, 5th Triennial Meeting, Zagreb, 1978, pp. 78/9/4/1–15.

Jenny Balfour – Paul, J., "Indigo in the arab world" en HALI 14 n°II, 1992, pp. 98–105.

Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, Vocabulario Científico y Técnico, Madrid, Espasa, 1996.

Schweppe, H., "Indigo and woad", en *Artists' pigments: a handbook of their history and characteristics*, Elizabeth West FitzHugh (ed.), Washington, National Gallery of Art, 1997, vol. 3, pp. 81–107.

Schweppe, H. y Winter, J., "Madder and alizarin", en *Artists' pigments: a handbook of their history and characteristics*, Elizabeth West FitzHugh (ed.), Washington, National Gallery of Art, 1997, vol. 3, pp. 109–142.

Taylor, G. W., "New light on the insect red dyes of the ancient Middle East" en *Textile History*, 18 (2), 1987, pp. 143–146

Wouters, J., "High performance liquid chromatography of anthraquinones: analysis of plant and insect extracts and dyed textiles" en *Studies in Conservation*, 30, 1985, pp. 119–128.

5.2. Identificación de gemas

M^a Victoria López-Acevedo Cornejo

Dpto. de Cristalografía y Mineralogía. Fac. de CC Geológicas. UCM.

206

1. ¿Qué es una gema?

Hay tres cualidades que confieren a los materiales la categoría de gema. Estas son: belleza, durabilidad y rareza.

La BELLEZA está íntimamente ligada a las propiedades ópticas: color, brillo, índice de refracción, birrefringencia, transparencia, ... Por ejemplo, el diamante interesa por su transparencia, las esmeraldas y los rubíes por su color, los ópalos por sus reflejos, etc. En general, colores bonitos o de moda, brillos especiales, ausencia de impurezas, etc, son algunas cualidades ligadas a la belleza.

La DURABILIDAD se refiere a su inalterabilidad frente a diversos agentes. Está determinada por factores como dureza, inatacabilidad, tenacidad, solubilidad, etc. Por ejemplo, si una piedra se araña fácilmente, perderá, también fácilmente, algunas de sus cualidades como el brillo. Se consideran duros los materiales cuya dureza es superior a 7 (según la escala de Mohs), que es la dureza del cuarzo, ya que éste es el mineral más abundante de la corteza continental y como consecuencia, también es muy abundante el polvo de cuarzo, capaz de rayar cualquier material de dureza inferior.

Hay minerales muy bonitos como el granate demantoide (de color verde esmeralda), ciertas ortosas, la blenda, etc, que no tienen interés gemológico pues se rayan y desgastan rápi-

damente. Las perlas son muy blandas y se atacan fácilmente con colonia, sudor ... (aún así constituyen una de las gemas más emblemáticas y cotizadas).

La RAREZA está relacionada directamente con su escasez. Por ejemplo, las joyas elaboradas con turquesas iraníes tienen especial valor, dado que sus yacimientos están agotados en la actualidad. Hay otros factores que también las encarecen como son su demanda en el mercado o las modas. Por ejemplo, los diamantes son relativamente abundantes, pero son caros porque tienen una comercialización muy especial. Las modas también marcan el interés por las gemas. Un ejemplo fueron los rubíes y el azabache en la Inglaterra Victoriana,

En resumen, se consideran materiales gemológicos a todos aquellos, naturales o artificiales, que por poseer las cualidades de belleza, durabilidad y rareza pueden tallarse para elaborar joyas y otros objetos ornamentales, a veces de gran valor económico o artístico.

2. Tipos de gemas

Conociendo los factores que definen a una gema, podemos diferenciar los siguientes tipos de gemas:

GEMAS NATURALES, FINAS O VERDADERAS.- tienen origen natural:

Origen inorgánico.- minerales, mineraloides y rocas.

Origen orgánico.- coral, marfil, ... Perlas naturales o finas (secreción calcárea producida de forma espontánea por un molusco) y perlas orientales (originadas por una ostra perlífera o madreperla).

PERLAS CULTIVADAS.- interviene la mano del hombre para inducir la secreción, al introducir un núcleo en una ostra o molusco específico.

GEMAS SINTÉTICAS y PRODUCTOS ARTIFICIALES.- son materiales fabricados por el hombre, que presentan características de calidad gema. Se distinguen varios tipos:

Gemas sintéticas (reproducciones).- tienen igual composición y propiedades que las naturales.

Gemas simuladas.- son sintéticas pero con una composición algo diferente a la de la gema que imitan.

Gemas artificiales (creadas).- no tienen equivalente natural.

Gemas reconstituídas (sinterizadas).- se fabrican con polvo o trozos de gemas naturales, que se compactan mediante presión y calor.

GEMAS DE IMITACIÓN.- son materiales naturales o artificiales que se parecen a determinadas gemas (aunque su composición química, estructura y propiedades físicas y ópticas, son diferentes a las de éstas) y que se emplean para sustituirlas. Es un término muy vago.

Vidrios.- son las gemas de imitación por excelencia. Presentan orden a corta distancia. Están formados por el enfriamiento de una masa fundida. Hay vidrios naturales (obsidiana y moldavita) aunque, desde el punto de vista gemológico, tiene más interés el vidrio artificial, incorrectamente denominado cristal, por su parecido con el cuarzo, que ha sido ampliamente utilizado en joyería y bisutería para la fabricación de todo tipo de adornos y para la simulación de todo tipo de materiales.

OTROS.- *plásticos, esmaltes, cerámicas ...*

GEMAS TRATADAS.- son materiales de interés gemológico que han sido sometidos a diversos tratamientos (calentamientos, irradiaciones, impregnaciones, tinciones...) con el fin de mejorar su aspecto o sus propiedades.

GEMAS COMPUESTAS.- *dobletes y tripletes.* Están formadas por dos o tres piezas, generalmente de materiales diferentes, que se fabrican para imitar ciertas gemas. Cuando estos ejemplares se observan a través de la tabla (que es la faceta principal de una talla), parecen naturales.

3. Técnicas de identificación

Las técnicas de identificación que se emplean en gemología son técnicas de identificación mineralógica de carácter "no destructivo". Es decir, en ningún caso, deben destruir ni siquiera dañar la piedra. Esta limitación plantea una serie de dificultades a la hora de aplicarlas en el caso de gemas montadas, sobre todo si las piezas exceden de ciertas dimensiones. Además, los datos proporcionados por casi todas estas técnicas son de carácter cualitativo y raramente permiten obtener conclusiones fiables, a raíz de la utilización de una sola técnica o de resultados que no estén suficientemente contrastados con diferentes pruebas. Como contrapartida, tienen la ventaja de ser muy fáciles de aplicar y de estar basadas en principios muy sencillos. A continuación se van a describir las herramientas más importantes, así como la información que proporcionan:

3.1. Importancia del visu

El "visu" juega un papel muy destacado en la identificación de los materiales gemológicos. Si se considera que las técnicas de identificación que se emplean en gemología, se caracterizan porque no deben dañar la piedra, parece obvio que la observación directa, realizada por un ojo experto, puede proporcionar una información muy valiosa. De hecho, casi todas las demás herramientas tradicionales de identificación, se basan en optimizar los resultados de dicha observación directa.

Además, esta técnica no plantea limitaciones de tamaño o derivadas del engarce, por lo que resulta doblemente útil, especialmente cuando se trata de gemas que estén montadas.

3.2. Lupa 10X

Proporciona los primeros datos acerca del material problema, no plantea grandes limitaciones de tamaño o engarce y además, si no se observan inclusiones con esta lupa de 10 aumentos, se considera "comercialmente" que la gema no tiene impurezas.

Por ejemplo, una gema tallada (montada o no) no se puede rayar para determinar su dureza, pero si se puede observar su superficie: si está picada, arañada o sus aristas están redondeadas, será un material blando, ¿más blando que el cuarzo?, ¿un vidrio? (figs. 1 a-c). En este sentido conviene conocer la escala de durezas de Mohs (diamante > corindón > topacio > cuarzo > ortosa > apatito > fluorita > calcita > yeso > talco) y disponer de tablas de dureza de los materiales gemológicos, para establecer comparaciones.

Otras observaciones que se pueden realizar con esta lupa se refieren a la calidad de talla y pulido, distribución del color, inclusiones, etc.

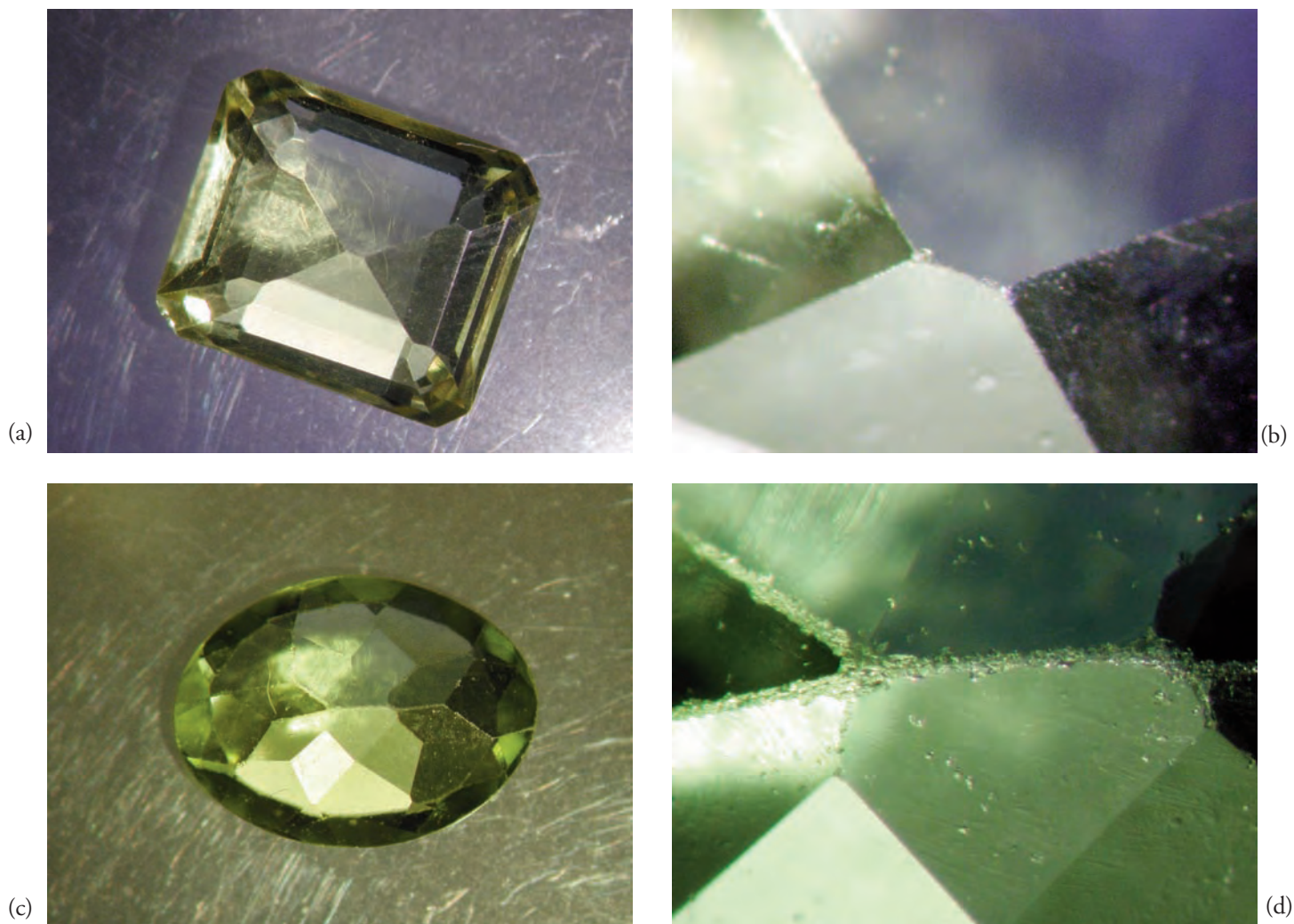


Figura 1. Superficie de dos gemas de diferente dureza; a) cuarzo, dureza 7; b) detalle de las aristas del cuarzo (agudas); c) peridoto, dureza 6,5; d) detalle de las aristas del peridoto (desportilladas).

3.3. Lupa binocular. Inclusiones

Es una herramienta decisiva para estudiar las inclusiones presentes en una gema, ya que permite realizar observaciones a más de 10 aumentos (hasta 40 aumentos). Lo más apropiado es disponer de un sistema de iluminación que permita usar indistintamente luz transmitida, reflejada o ambas. Determinados engarces o piezas de tamaño excesivo, pueden plantear problemas al manipularlos para ser estudiados con esta técnica.

Se consideran inclusiones a todos aquellos materiales, inhomogeneidades ópticas y defectos albergados en una gema. Su identificación puede ayudar a determinar el origen del material (condiciones de formación, procedencia, ...), a diferenciar gemas naturales de sintéticas, a determinar la técnica de cristalización (en su caso), etc. Por ejemplo, casi todos los vidrios presentan burbujas, que llegan a ser muy notables en vidrios antiguos, mientras que las gemas naturales suelen pre-

sentar otras inclusiones mucho mas complejas e irregulares (figs. 2 a, b). Los zafiros naturales presentan zonalidades rectas de color azul mientras que los sintéticos cristalizados por el método de Verneuil, presentan líneas curvas de crecimiento (figs. 3 a, b), etc.

3.4. Polariscopio

El polariscopio es un aparato que consiste básicamente, en una fuente de iluminación que atraviesa dos polarizadores. Éstos son unos materiales que solo permiten pasar a la luz que vibra en una determinada dirección, absorbiendo y eliminando al resto de radiaciones que vibran en direcciones diferentes a ésta. Es decir, cuando la luz atraviesa un polarizador sale de él vibrando en un solo plano, se dice que está “polarizada”. Los más usados actualmente son los “polaroides” que están fabricados con unos plásticos especiales.

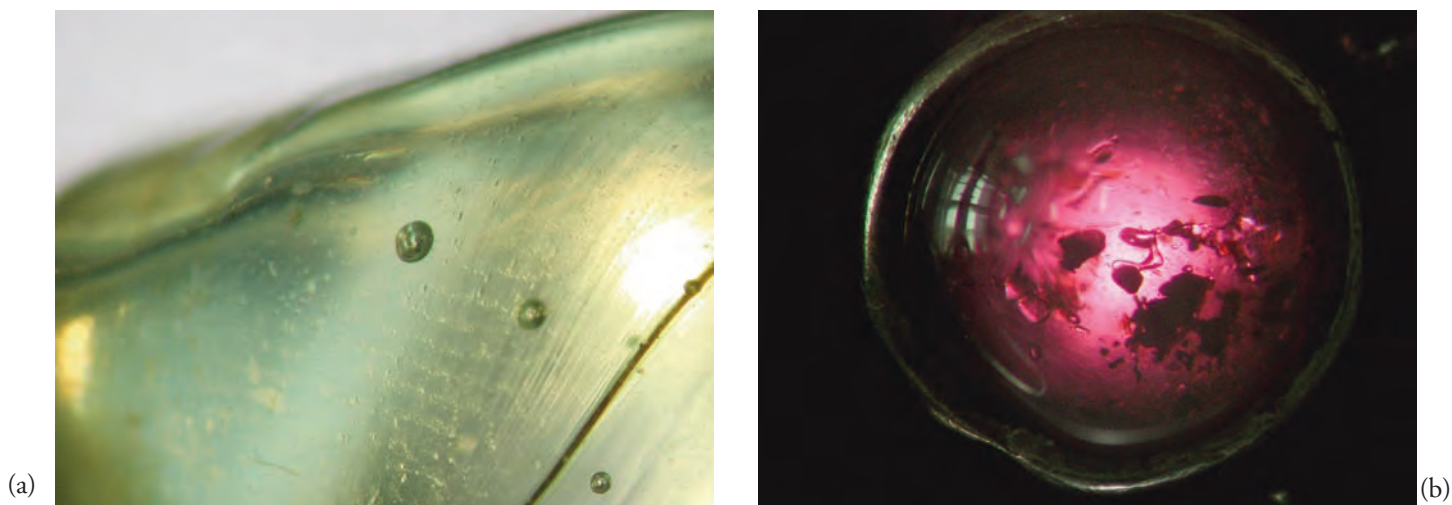


Figura 2. Inclusiones; a) burbujas características del vidrio; b) inclusiones fluidas y sólidas en un granate natural. Un orificio en la parte anterior del pendiente ha permitido observarlas con luz transmitida.

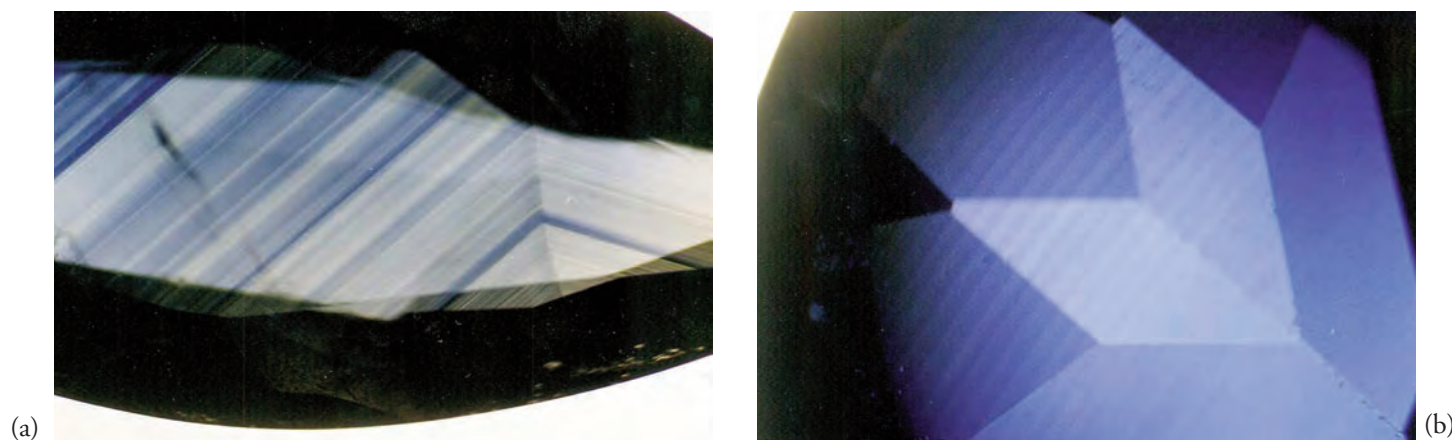


Figura 3. Inclusiones en zafiros; a) ejemplar natural, con bandas rectas de color características; b) ejemplar sintético Verneuil, con líneas de crecimiento curvas, características del proceso de síntesis.

Ambos polarizadores, en el polariscopio, tienen la posibilidad de girar en torno a sí mismos, y además, entre ellos deben dejar espacio suficiente como para colocar una gema (de dimensiones discretas) y estudiar su comportamiento (figs. 4 a, b). También pueden usarse individualmente. Es una técnica muy versátil en cuanto a su uso, ya que solo requiere que la luz pueda atravesar la gema.

Permite observar dos propiedades ópticas de las gemas que ayudan a su identificación: el pleocroismo y los fenómenos de interferencia.

3.4.1. Observaciones con un solo polarizador. Pleocroismo

El pleocroismo es la variación del color natural de la gema, que se produce según la dirección de la luz incidente. Resulta evidente cuando dicha luz incidente está polarizada. Hay gemas pleocroicas y no pleocroicas. Son pleocroicas las

gemas coloreadas y pertenecientes a los sistemas: triclínico, monoclinico, rómbico, tetragonal, hexagonal y trigonal. No son pleocroicas las pertenecientes al cúbico y los materiales no cristalinos (amorfo). Por ejemplo, el granate cúbico nunca es pleocroico y el rubí trigonal sí lo es.

El pleocroismo se observa dejando que la luz procedente de un solo polarizador atraviese la gema (fig. 4b). Al girar la gema 360°, si ésta es coloreada y pleocroica, se verá como varía su color natural.

3.4.2. Observaciones con los dos polarizadores. Fenómenos de interferencia

Estos fenómenos se producen cuando la gema se sitúa entre los dos polaroides del polariscopio (fig. 4 a). Dichos polaroides deben estar girados de manera que sus respectivos planos de polarización formen 90°. Consisten en la aparición de

(a)



(b)



Figura 4. Polariscopio; a) utilización con dos polarizadores; b) utilización con un solo polarizador.

unos colores de interferencia, diferentes del color natural, intercalados con cuatro extinciones, o posiciones de oscuridad, que se producen al girar la gema 360°.

Estos fenómenos de interferencia se producen en cristales pertenecientes a los sistemas: triclínico, monoclínico, rómbico, tetragonal, hexagonal y trigonal. En general se dice que son cristales anisótropos. Recordar que si estos materiales son coloreados, también serán pleocroicos. Los cristales cúbicos, y los sólidos “no cristalinos” como vidrios y plásticos se denominan isotropos. Estos nunca presentan fenómenos de interferencia y se mantienen permanentemente extinguidos en un giro completo de 360°. Recordar que estos materiales nunca son pleocroicos. Por ejemplo, son gemas anisótropas los rubíes, zafiros, esmeraldas, aguamarinas, topacios, cuarzos, etc, y son gemas isotropas los diamantes, granates, espinelas, ámbar, etc.

Hay algunos materiales isotropos que muestran fenómenos de interferencia anómalos, inducidos por tensiones o derivados del proceso de fabricación (en el caso de vidrios y plásticos) que pueden llevar a conclusiones erróneas y que es preciso tener en cuenta. Finalmente, hay que considerar el comportamiento de calcedonias y ágatas, que se mantienen permanentemente iluminadas en un giro completo de 360°, y que se explica por su textura criptocristalina.

3.5. Dicroscopio. Colores del pleocroismo.

Es un complemento del polariscopio que permite ver simultáneamente y de forma individual, los dos colores extremos que configuran el pleocroismo de una gema (con el polariscopio se ven alternativamente uno y otro). También es muy versátil en cuanto a su uso. Solo requiere que la luz pueda atravesar la gema.

3.6. Refractómetro. Índices de refracción

Es la más útil de las herramientas de identificación gemológica ya que es una de las pocas que proporciona datos cuantitativos de manera segura y eficaz. Con el refractómetro se miden los índices de refracción y a partir de estas constantes, que son características de cada gema, se determina la birrefringencia, el carácter óptico e incluso el signo de la gema. Con estos datos se puede acudir a tablas en las que se recogen todas las características ópticas de las gemas.

Requiere que la gema tenga una faceta plana que además pueda ponerse en contacto directo con el aparato (es preciso utilizar un líquido de contacto) (fig. 5). La limitación más importante para su uso depende de la dimensiones de la pieza, que no pueden ser excesivamente grandes (los refractómetros comunes admiten ejemplares de aproximadamente 1,5 x 1,5 x 1,5 cm, como máximo).

3.7. Espectroscopio. Espectro de absorción

Hay elementos químicos que absorben selectivamente ciertas longitudes de onda. Si colocamos en el camino de la luz blanca, a una gema que contenga alguno de estos elementos, la luz saldrá de ella con algunas longitudes de onda de menos (las que han sido absorbidas). Si observamos esta luz mediante un espectroscopio, se verá el espectro de la luz blanca con unas líneas negras en las posiciones de las radiaciones que han sido absorbidas. Este espectro de absorción es característico de cada gema y puede ayudar en su identificación. Por ejemplo, el rubí presenta un espectro muy característico, debido a la presencia de Cr, el vidrio azul teñido por Co, presenta también un espectro característico, debido a la presencia de este elemento, etc.

Esta técnica no plantea grandes limitaciones derivadas del tamaño o del engarce de la pieza.

3.8. Lámpara de luz ultravioleta (corta y larga). Fluorescencia

La fluorescencia es un tipo de luminiscencia, consistente en la emisión de luz visible, por parte de un elemento que ha sido excitado por una radiación, con longitud de onda diferente a la de la luz emitida. La emisión de luz visible desaparece al cesar dicha radiación. La lámpara de luz ultravioleta permite observar la fluorescencia de los materiales gemológicos frente a esta radiación.

Por ejemplo, el Cr produce fluorescencia de color rojo, característica de rubíes y de algunas esmeraldas. La fluorescencia del Co es muy útil para diferenciar gemas sintéticas de naturales ya que estas últimas nunca tienen este elemento en proporción suficiente como para producir el fenómeno. El Ca no da fluorescencia, pero los minerales de Ca suelen llevar elementos raros que sí la producen. Y el Fe es un importante inhibidor de la fluorescencia.

Sin limitaciones de tamaño o engarce. Se suele observar la respuesta frente a dos longitudes de onda de la luz ultravioleta: corta ($\lambda \cup 2537 \text{ \AA}$) y larga ($\lambda \cup 3650 \text{ \AA}$).

3.9. Balanza hidrostática. Peso específico

El peso específico de los materiales es un dato de carácter cuantitativo que ayuda mucho en la identificación (hay tablas en las que figuran los pesos específicos de la mayoría de las gemas). El peso específico de un cuerpo (Pe) es la relación entre su peso en el aire (Paire) y el peso de un volumen igual al de dicho cuerpo, de agua destilada a 4° C (Pagua). Se determina con una balanza hidrostática, que permita realizar ambas medidas y se calcula a partir de la expresión:

$$Pe = Paire / Paire - Pagua$$

Se basa en el Principio de Arquímedes. Este principio dice que “todo cuerpo sumergido en un líquido, experimenta un empuje hacia la superficie que es igual al peso del volumen de líquido que desaloja”.

Esta técnica tiene el inconveniente de que no se puede aplicar en el caso de gemas montadas. Su uso también depende del tamaño de las piezas.

3.10. Estuche de toque. Ley del oro

Sirve para determinar la ley del oro (también de la plata y el platino). Contiene la piedra de toque, la estrella de toque y el agua o ácido de toque. Estos elementos se utilizan de la siguiente forma:



Figura 5. Refractómetro

1º.- Con la pieza problema se hace una raya sobre la piedra de toque, que es un trozo de basalto negro.

2º.- Con la estrella de toque se hace una raya al lado de la anterior. Esta raya puede corresponder a oro de 18 quilates o de la ley que deseemos comparar. La estrella tiene varias puntas formadas por oro de todas las leyes posibles, así que sirve de patrón.

3º.- Se aplican unas gotas de agua de toque en ambas rayas. Este líquido es un reactivo (nítrico, clorhídrico y agua destilada) que disuelve casi todos los metales o los cambia de color:

Si la pieza problema es de oro de 18 quilates no habrá modificaciones y si la ley es más baja, la raya desaparecerá. Para saber la ley exacta se irán combinando rayas de la pieza y de la estrella de toque, hasta que ambas reaccionen igual.

Esta técnica no plantea limitaciones por el tamaño o la montura.

3.11. Conductímetro

Mide la conductividad térmica de los materiales. Se emplea para identificar diamantes, que tienen una conductividad térmica muy alta. Pueden llegar a ser hasta 5 veces más conductores que el cobre, que es uno de los materiales con mayor conductividad térmica que se conocen. Se basa en suministrar calor a la piedra problema, mediante un punzón (o artilugio similar). Si la piedra es buena conductora absorberá rápidamente mucho calor y el aparato tendrá que suministrar mucha energía, para mantener la temperatura del punzón. Si es mala conductora absorberá poco y lo hará muy lentamente, por lo que el sistema tendrá que suministrar poca energía para mantener la temperatura del punzón. El aparato tiene una escala, en la que indica si la energía que está suministrando corresponde a un diamante o a un material menos conductor.

Esta técnica no plantea problemas de tamaño ni de montura.

4. Aplicaciones y posibilidades en el campo de la conservación y restauración de bienes artísticos y culturales.

La identificación de gemas en el campo de la conservación y restauración de bienes artísticos y culturales, tiene una aplicación inmediata en la joyería y la orfebrería en general. Es decir, tanto en piezas destinadas al adorno personal, como en piezas con otras tipologías como cálices, copones, ostensorios, esculturas, etc. Para trabajar con una pieza que lleve gemas engarzadas y evitar que se deterioren como resultado de la operación, es muy importante conocer la naturaleza de éstas: por ejemplo, el ámbar se vuelve opaco con el alcohol, los corales y las perlas se estropean con los ácidos. Estas últimas pierden su oriente y su brillo al ser tratadas con calor (a partir de 400° C). Las diferencias de temperatura pueden provocar fisuras en los materiales cristalinos. Al repulir una pieza es preciso considerar su dureza, para utilizar un abrasivo que no la raye excesivamente. Disolventes y jabones pueden arruinar determinados tratamientos, como los recubrimientos cerosos

que son muy frecuentes en algunas gemas opacas (turquesas, ópalos), o las impregnaciones a base de aceites y otros productos (muy frecuentes en esmeraldas) que podrían alterarse irreversiblemente y estropear la gema, etc.

Las técnicas de identificación gemológica, tienen la ventaja de ser muy sencillas y fáciles de aplicar, además de su carácter “no destructivo”, que las hace especialmente valiosas en el mundo de la conservación y restauración. Sin embargo, también plantean una serie de inconvenientes que es preciso conocer para utilizarlas correctamente y asegurar unos buenos resultados. Entre estos inconvenientes destacan el que pueden ser difíciles o imposibles de aplicar si la gema está montada, especialmente si se trata de piezas de gran tamaño y el que se requiere la utilización de varias técnicas para asegurar el diagnóstico. Es decir, que los datos obtenidos deben ser considerados en su conjunto, a la hora de dictaminar de que material se trata. Una última recomendación para todos los posibles usuarios de estas técnicas, sería disponer de una buena guía de gemas, en la que figuren las variedades más importantes, así como sus características diferenciales y las tablas con sus constantes.

5.3 La escritura como elemento artístico de interés científico

212

Tomás Calderón.
Universidad Autónoma de Madrid.

1. Escritura y tinta.- introducción.

El origen de la escritura está íntimamente unido a la propia historia de la humanidad y en cierto modo al arte en general. Desde un primer momento el hombre ha sentido la necesidad de dejar constancia a las generaciones futuras de su propia existencia, de su experiencia y del saber acumulado, utilizando para ello la palabra escrita y un medio para su transmisión/difusión. Es así, que históricamente sabemos que han existido dos elementos claves para el desarrollo de la escritura:

a) el soporte.

Constituye la base o apoyo sobre el cual se trabaja, deposita un elemento gráfico que constituye la escritura.

En una primera etapa se suelen utilizar como soporte materiales duros y simples, como por ejemplo la piedra, huesos, metales, madera y pieles de animales. Posteriormente se generalizará el empleo de fibras vegetales.

b) La tinta.

Engloba una serie de compuestos tales entre los que destacan un disolvente, un colorante, y al menos un compuesto que sirva para darles cohesión a los anteriores.

La palabra “tinta”, deriva del latín tardío *tinctoria*, participio femenino de *tingere* de donde deriva teñir. Con esto parece evidenciarse el uso que desde tiempos remotos se ha querido hacer de este producto: esto es, poner color sobre algún elemento o superficie de tal forma que resalte del mismo y sea duradero.

Hoy definimos como tinta aquella preparación más o menos fluida que se usa para escribir, dibujar, imprimir o reproducir textos y figuras sobre el papel u otros soportes.

Los ingredientes principales de una tinta son:

- colorante: sustancia constituida por pigmentos de origen natural o sintético que proporciona color característico a la tinta.

- Disolvente: Es el medio en que se diluyen los ingredien-

tes para proporcionarle a la tinta la fluidez adecuada. Los disolventes más habituales son el agua en las tintas de escribir y el aceite en las de imprimir.

- aglutinante: sustancia pegamentosa que tiene como objetivo proporcionar la unión entre las partículas colorantes y el soporte.

- agentes complementarios: Son aquellos que se añaden con algún fin concreto; por ejemplo, espesante (para variar la densidad), humectante (para controlar el secado y flexibilizar la tinta), antiséptico (para inhibir la actividad microbiana), anticongelante (para reducir su punto de congelación), etc.

Desde una perspectiva puramente histórica es fácil entender que las propiedades y cualidades de una buena tinta han variado con el tiempo y sin duda variarán en función del uso a que vaya destinada o en función del soporte donde se fije. Últimamente y a partir de la fabricación de la tinta a base de derivados orgánicos (anilinas) podemos afirmar que las tintas se fabrican al gusto del usuario.

2. Historia de la tinta

No resulta fácil establecer quien o quienes fueron los primeros en “inventar” una tinta. Probablemente fue un proceso natural, casual y simultáneo de varias culturas. Lo que pa-

rece evidenciarse en todas las referencias consultadas es que la escritura y la tinta se desarrollan casi simultáneamente en lugares tan distintos como Mesopotamia, China y Meso-América. Además, investigaciones mas recientes han puesto en evidencia pruebas que hacen pensar que la escritura fue inventada de forma independiente de Mesopotamia en Egipto e India.

En la Tabla VI.1, se presentan, de forma resumida, algunos eventos importantes relacionados con la historia de la tinta.

3. Clasificación de tintas.

La idea del hombre de escribir sobre algún material de manera permanente ha sido constante a lo largo del tiempo, sin embargo y hasta llegar al presente se han utilizado muchos nombres y composiciones de este compuesto.

Existen diversos criterios para clasificar las tintas, aunque suele ser habitual emplear como criterio aquel que contempla la forma en que la tinta es utilizada. Según los procedimientos de aplicación al soporte las tintas se clasifican en caligráficas, si se utilizan para escribir a mano, de imprimir, si se utilizan en imprentas y pictóricas, si se utilizan para dibujar o pintar (Fig.-VI.1).

Tiempo	Comentario
3000-2000 a.C.	Se tiene referencias de la utilización de las primeras tintas por parte de hebreos, egipcios y chinos.
1200 a.C.	Los chinos inventan una tinta, que llamaban “India” (tinta china en España).
1000 a.C.	Se comienza a escribir La Biblia en papiro.
Año 0	Se sabe de la existencia de tintas basadas en compuestos naturales de hierro.
23-79 d.C.	¿PLINIO el Viejo, descubre la tinta ferrogálica?
100- 200 dC	Los Chinos inventan el papel.
500-1000 d.C.	La mayoría de documentos que han llegado a nosotros correspondientes a esta época están escritos con tinta China.
500-600 d.C.	Se empiezan a escribir algunos códices en América central.
1000-1100 d.C	Se escriben los códices Mixtecos
1126 d.C.	Reaparece la Tinta Ferrogálica
1450 d. C.	Occidente “inventa” la imprenta
Siglos XVI y XVII	Aparición de los primeros textos para la fabricación de tintas ferrogálicas.
Siglo XVIII	El gran desarrollo de la Química va permitir la correcta formulación y control de diversos procesos de síntesis de las tintas.
XIX y XX	Mejora de las formulas en tintas, aparición de nuevos colores y entrada en el mercado de tintas “orgánicas”

Tabla VI.1. Eventos importantes en la historia de la tinta

Tintas caligráficas : tiene aspecto fluido y viscosidad variable. Las tintas caligráficas de mayor interés son:

- de sepia. Se prepara a partir del árbol *Sepia officinalis*, cuyo extracto contiene sustancias minerales y orgánicas insolubles en agua. Posteriormente se mezcla este extracto con agua y aglutinante.

- de carbón o negro de humo: Su componente básico es el carbono, por lo tanto es una tinta muy estable. Se obtiene por semicombustión de materias orgánicas que se dispersan en agua y se aglutinan con alguna sustancia pegamentosa. Algunas variantes de esta tinta pueden recibir nombres distintos en función del tiempo y cultura que los utilice, por ejemplo;

Deyo. - Tinta preparada para propósitos ritualistas cuya fórmula permaneció intacta durante más de 2000 años. Era una mezcla simple de carbón triturado u hollín con agua, a la que a veces se añade goma (arábica).

Alchiber. - Da nombre a un método árabe de preparación de tintas.

Esta preparada con negro de humo, mezclado con goma y miel. La tinta se prepara en el momento de escribir diluyendo una pieza (bola) en agua.

Tinta China. - En otros países se le denomina como Tinta India o Sumi.

Fue inventada por los chinos probablemente hacia 1200 AC.

Se obtenía del hollín producido por el humo de madera de pino y aceite de lámparas, mezclado con gelatina animal y musgo (para quitar el mal olor).

- de bistre o pigmento de brum: se obtiene por cocción del hollín y presenta una coloración gris ocre. Es de menor calidad que la tinta negra de carbón, aunque con sus componentes básicos son similares y presentan inestabilidad ante la luz, que la decolora.

- Metaloácidas.

Su coloración es debida a un metal al que se añade un ácido que actúa como mordiente. Entre estas tintas destacan:

Tinta vitriólica verde /azul: Compuesta por kalkan-thum (probablemente sulfato de hierro y cobre), goma arábica y agua.

Tinta ferro- gálica. Quizás la tinta más importante de Occidente. Esta formada por la combinación de una sal de hierro con ácido galo-tánico.

Tinta de Campeche. Que se obtiene por cocción de raíces y ramas de este árbol combinadas con diversas sales metálicas según el color deseado.

Tinta de alizarina. Sal de hierro disuelta en ácidos a la

que se añade una solución de índigo disuelta en ácido sulfúrico.

Tinta de vanadio. Es una tinta en la que el hierro es sustituido por sales de vanadio.

- de anilina.

La anilina es un compuesto orgánico, ligeramente soluble en agua, que se obtiene a partir de la bencina. Los aditivos más comunes que se añaden a estas tintas son agua, alcohol, glicerina, goma arábica, ácido oxálico, sulfúrico, sal común, urea, fosfato sódico, dextrina y aglutinantes.

- Tintas de impresión. :

Tienen como aglutinante un barniz, que actúa como vehículo de aplicación del colorante y que se obtiene por cocción, desengrase y purificación del aceite de lino. La mezcla de este barniz con diferentes solventes, secativos y espesantes proporciona la variedad de tintas que se diferencian por su viscosidad, velocidad de secado, poder de fijación, etc. Estas tintas pueden clasificarse en :

- tipográficas: se usan en los periódicos y grabados. Según su aplicación se utilizan aditivos y materiales de calidad variable, que van desde el negro de humo y el alquitrán de hulla, para las tintas de periódicos, hasta los aceites de linaza y aditivos refinados para las ediciones de calidad.

- Litográficas y zincográficas: usan negro de humo disperso en aceite de lino al que se incorpora una sustancia grasa (ceras, grasa de buey,...) para potenciar la inadherencia sobre la plancha metálica.

- de huecogrado: utilizan como disolvente un hidrocarburo aromático, por ejemplo benzol, aunque puede ser sustituido por agua, alcohol o un aceite vegetal.

- de offset: utilizan un barniz a base de aceite de lino con un secativo muy rápido, que favorece la velocidad de impresión.

- Tintas pictóricas: se utilizan en dibujos y pintura. Hay cuatro grandes grupos: elementos sólidos (grafito, ceras, pasteles, carboncillos...), las aguadas (tintas chinas, acuarelas, témperas, temple...), oleos y acrílicos.



4. Tintas Ferro-gálicas.

Desde la antigüedad hasta el principio del Siglo XX, fue el medio preferido para realizar escrituras y obras artísticas. Plinio el Viejo (23 d.C-79) fue uno de los primeros en usar este medio, aunque desde entonces y hasta nuestros días su utilización ha sido casi constante. La preocupación por sus propiedades corrosivas que afectan al papel, hizo que se la utilizara con menos frecuencia en documentos y dibujos del Siglo XX. Finalmente, la tinta ferrogálica ha perdido su importancia en la escritura debido al desarrollo de varias tintas sintéticas.

¿Que es la tinta ferrogálica?

La tinta ferrogálica es una solución compuesta por cuatro ingredientes básicos: extractos de ácido galo-tánico o tanino, obtenido del árbol de roble, vitriolo (sulfato ferroso/ FeSO_4 / sal de hierro), goma arábica y agua.

a) El termino **tanino** ha sido históricamente usado para describir un conjunto de sustancias capaces de curtir pieles. Existen muchas fuentes que contienen altas concentraciones de taninos y que pueden ser muy útiles a la hora de fabricar tintas. Entre ellas sin dudas las más utilizadas son las nueces de agalla de los robles. Estas agallas que se forman en los robles se crean como resultado de la picadura de insectos, que ponen los huevos en los vástagos de la hoja de los árboles. Después y como reacción, se formara una cápsula en forma de nuez a la que se suele denominar agalla. Cuando las agallas de roble se recogen, se muelen y se sumergen en agua, los ácidos tánicos y gálicos se liberan.

Existen miles de agallas, con contenido en ácidos tánicos variables en función del tipo de árboles donde se desarrolle la correspondiente nuez, que puede ser de roble, de alcornoque, castaño, etc.

El ácido gálico es un ácido procedente del ácido tanogálico (contenido en agallas de roble) mas utilizado para la fabricación de tintas y su concentración es particularmente elevada en algunas plantas.

Son los ácidos contenidos dentro de este grupo genérico (ácido galo-tánico) los que sirven como base para la obtención del ácido gálico, el cual reacciona con el sulfato de hierro para crear un complejo coloreado ferro-gálico (o ferro tánico). La hidrólisis del ácido galo-tanico puede ser favorecida por el uso de un medio ácido o dejando la solución tano-gálica fermentar para producir ácido gálico y agua. Poniendo a ebullición esta solución que contiene hágalas de roble (ácido tano-gálico y agua) se produce también ácido gálico.

b) Vitriolo.

Es el sulfato de Hierro (SO_4Fe). Suelen utilizarse muchos nombres para referirse al mismo compuesto; por ejem-

plo, *vitriolum cyprinum*, *Kalkantum* (sangre de cobre) por los griegos, *attramentum* (negro) por los romanos, *sal martis* etc.

Las sales de hierro y cobre, son productos normales procedentes de alteración en minas de sulfuros por lo que su extracción en principio pudo ser enteramente natural a partir de calcantita ($\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) y melanterita ($\text{Fe SO}_4 \cdot \text{n H}_2\text{O}$). Más tarde se emplearían procedimientos industriales.

c) Goma arábica.

La goma arábica es un aglutinante de origen vegetal obtenida del árbol de la acacia, nativo de Egipto y del Levante. La goma es exudada desde el árbol formando a veces bolas o nueces. Tiene apariencia de ámbar y su color varia desde el amarillo pálido hasta el naranja oscuro.

La goma arábica es soluble en agua. En la tinta actúa como agente que mantiene la suspensión de las partículas de pigmento insolubles. También modifica la viscosidad de la tinta y por lo tanto su fluidez en los instrumentos de escritura. Su presencia sirve para fijar la tinta a la superficie del papel, producir mas brillo y color mas profundo. Este compuesto esta mencionado en textos muy antiguos, aunque específicamente se le menciona en una receta de Cappela (Siglo XV).

d) Agua.

Cuarto componente. Es universal y su presencia favorece muchas reacciones.

4. b Tinta Ferro-gálica: Propiedades

A lo largo de los siglos se confeccionaron centenares de recetas de tintas ferrogálicas con distintas concentraciones de los ingredientes, y no existe ninguna fórmula estándar o normalizada.

Cuando la tinta esta recién preparada no se produce un cambio inmediato en el color de la solución, pero cuando se la aplica sobre el papel y luego es expuesta al aire, se oscurece por la oxidación, formando luego un tanino férrico. Originalmente, los taninos de hierro tienen un color negro-azulado, pero la tinta se torna totalmente negra después de esta oxidación inicial. Con el paso del tiempo, este medio pierde su intensidad y tiende a tomar un tono marrón o marrón grisáceo. Esta variación en el color puede también ser el resultado de la presencia de impurezas (tales como algunos tintes naturales, lignina, índigo, palo Brasil o tintas de anilina). La inestabilidad de esta tinta puede causar un ataque químico sobre el soporte de escritura que se haya utilizado -ya sea papel o pergamino- porque este fluido tiene una alta acidez..

Cuando el estado de corrosión es evidente, las características más significativas de la tinta ferrogálica son su difusión en el papel, pérdida de su nitidez y una apariencia quemada o perforado. Los ácidos que se encuentran en las tintas cau-

san la “migración” de la escritura de una página a otra, o que se transfiera hasta aparecer visiblemente en el reverso del objeto. En este caso, la corrosión puede ser identificada a simple vista, ya que produce una apariencia de manchas borrosas y sombras, pero está comprobado que el proceso de corrosión se inicia mucho antes de que pueda ser visible.

La degradación de la celulosa del papel esta causada por los componentes de la tinta ferrogálica que aceleran fuertemente ciertas reacciones químicas, tales como la hidrólisis ácida causada por el ácido sulfúrico y la oxidación catalizada por los iones(II) de hierro.

Los principales factores que más afectan en el deterioro del papel escrito con tinta ferrogálica son:

Factores internos:

La tinta (composición y cantidad de tinta aplicada)

El papel (composición, apresto y grosor)

Factores externos:

- condiciones del depósito (temperatura, humedad relativa, contaminación del aire, y la iluminación: ya sea de luz solar, luces ultravioleta e infrarrojas).

- manipulación y uso (estudio, exhibición y transporte).

5. Metodos de caracterizacion y analisis de tintas ferrogalicas .

Quizás lo primero que hay que tomar en consideración a la hora de caracterizar una tinta de un documento antiguo es que la misma forma parte de un objeto irrepetible y en la mayoría de los casos de un gran valor histórico –artístico.

Desde el punto de vista científico una tinta supone la existencia de un material sólido (formado por una sal del ácido gálico que contiene hierro, cobre, zinc, etc., al cual puede haberse añadido goma arábiga) soportada en medio frágil (papel).

Los métodos mas utilizados para el estudio y caracterización de una tinta ferrogálica son.

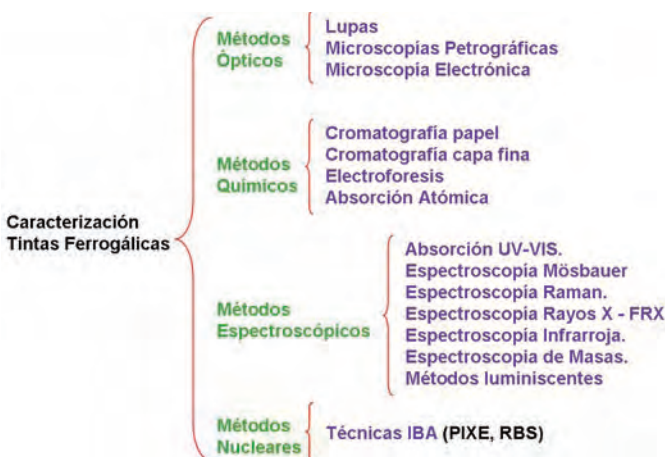


Fig.- VI. 3.Métodos de caracterización de tintas.

1- Métodos Ópticos:

Utilizan microscópicos de petrográficos, lupas y hasta Microscopia Electrónica. Básicamente lo que se pretende es caracterizar la tinta (o su soporte) morfológicamente.

Todas las técnicas de microscopia electrónica (Scanning Electrón Microscopy SEM, Electrón Microscopy Microanalysis EMMA) permiten caracterizar químicamente aquello que es observado a escala de la micra , el único problema es que se necesita una toma de muestra de la tinta ,lo cual en algunos casos no es posible.

2- Métodos espectroscópicos.

Comprende un conjunto muy amplio de técnicas que tiene en común que el desarrollo de la misma y su aplicación esta basado en fenómenos que podemos medir en una zona determinada del espectro electromagnético, resultado de una interacción de energía (absorción o emisión) que tiene lugar a escala electrónica o del núcleo atómico. Esto es, bajo ciertas condiciones los materiales son capaces absorber o emitir energía.

- Métodos absorción UV. Visible.
- Espectroscopia Mösbauer.
- Espectroscopia Micro-Raman.
- Espectroscopia XANES (X Absorption Near Edge spectroscopy).
- Espectroscopia Infrarroja .
- Espectroscopia de Masas.
- Espectroscopia de rayos X.
- Métodos luminiscentes.
- Espectroscopia de electrones Auger (AES)
- Microespectrometría

a) Métodos de absorción Visible –UV.

Esta formada por una serie de técnicas que trabajan en la zona entre 100-450 nm (UV) y 450 –800 nm (visible). Las muestras son tratadas con fotones de esta energía, donde tiene lugar fundamentalmente transiciones de las capas externas de los átomos. Se utiliza fundamentalmente con criterios de identificación de algún elemento químico, que forma parte de la composición de las tintas, presente en disolución .

b) Espectroscopia Mösbauer.

Esta técnica está muy proxima a NMR (Nuclear Magnetic Resonance); detecta cambios en la configuración de spin electrónica en presencia de un campo magnetico. Dicho de otra forma, aquellas muestras con electrones desapareados y cuyos electrones están en niveles energéticos degenerados pueden

ver alterado su espectro (y estado) por la acción de un campo magnético externo que provocara *absorciones resonantes* (EPR).

Fundamentalmente se ha venido utilizando para detectar la presencia de Fe^{2+} y Fe^{3+} en tintas antiguas (Wunderlich,1991,1994; Roullon-Quillet et al.,2004). Este criterio de envejecimiento de tintas, relacionado con la presencia de los iones $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, así como la medida del desplazamiento lateral de las tintas en el papel, ha sido utilizado por algunos investigadores como hipótesis para la datación de documentos.

g) Espectroscopias de rayos X.

La región de rayos X del espectro electromagnético es probablemente una de los útiles para estudios de analisis, caracterización y determinación estructural de materiales. Entre las técnicas de uso rutinario que se utilizan para la caracterización de tintas se encuentran:

a) En las técnicas de difracción se utiliza un haz monocromático de radiación X para incidir con él a la muestra y conseguir su difracción. Las técnicas que se utilizan permiten una determinación estructural de los compuestos cristalinos y una identificación de las fases correspondientes.

b) Las técnicas de emisión utilizan el espectro de emisión típico de rayos X de cada elemento que es generado mediante un bombardeo de, por ejemplo, electrones de alta energía, protones. etc. El espectro se puede utilizar a distintos niveles: a) nivel macroscópico (XRF.- Fluorescencia de rayos X), b) nivel microscópico (EPMA, Energy Probe Microanálisis... etc.).

Dentro de las técnicas de emisión la correspondiente a la fluorescencia ocupa hoy en día un lugar muy importante dentro de los estudios arqueométricos.. Esta técnica de analisis proporciona información de los elementos químicos presentes en la zona analizada, cuyo número atómico sea mayor que el del silicio, lo que limita la técnica a un analisis de compuestos inorgánicos.

Este método ha sido utilizado para determinar la presencia de hierro y cobre en tintas ferrogálicas y para el analisis preliminar de diferentes objetos, tales como, libros, códices etc (González Tirado,1998,Martín de la Hijas et al., 2004).

c) Espectroscopia Raman.

Especialmente indicado para este problema ya que trata de una técnica no destructiva.

La técnica se basa en la posibilidad de hacer incidir un haz de radiación monocromática (Láser de Argón, Láser de He,...etc) sobre una muestra problema objeto de estudio. Como consecuencia de esta interacción se producirá una res-

puesta de la muestra a una longitud de onda distinta que aquella incidente, esta energía es conocida como vibración Raman y es característica de cada compuesto.

Todos los compuestos conocidos y especialmente aquellos de origen natural tienen un espectro Raman característico que, guardado en la correspondiente base de datos, sirve para identificar uno análogo. En este sentido, sabemos que muchos de los pigmentos que han sido utilizados, sobre todo en textos antiguos y medievales, son minerales y por lo tanto son fácilmente identificables por Raman.

La técnica Raman ha sido utilizada para analizar, por ejemplo, el mapa de Vinland. En este mapa supuestamente perteneciente al siglo XV (1440) puede verse el continente americano. El mapa contiene dos tipos de líneas, una amarilla que se adhiere al pergamino y otra negra, con el que se dibujaron contornos de los continentes. La composición de las líneas amarillas muestra la presencia de TiO_2 (anatasa), aunque la misma no se sintetizó hasta 1923. Esto pone de manifiesto la falsedad de dicho documento. La otra línea negra esta compuesta de carbón con algún aglutinante.

h) Métodos luminiscentes.

Su utilización parece ir mas enfocada, de momento, como método forense en la autenticación de documentos o para dilucidar la posible existencia de diferentes tipos de tintas en un documento. (Hardcastle, 1978, Sensi et al, 1982;) Los textos son iluminados con radiación ultravioleta recogiendo la radiación infrarroja procedente de las impurezas de la tinta. Este tipo de emisiones suele plantear algún problema sobre todo por su intensidad dado que suelen ser emisiones débiles a temperatura ambiente. Algunas variaciones al metodo consisten en la obtención de espectros a baja temperatura o el empleo de fotomultiplicadores más idóneos.

i) Espectroscopia de electrones Auger (AES).

En esta técnica supone la detección de electrones secundarios que son emitidos por los correspondientes a la emisión de átomos ionizados de estados excitados a niveles de energía más estables.

La energía puede ser emitida como radiación electromagnética; esto es, en efecto, la forma normal en que se generan los rayos X, aunque en átomos ligeros la radiación que se genera normalmente es radiación UV. Alternativamente a este mecanismo, la energía puede ser transferida a otro electrón que se encuentra en un nivel más externo del mismo átomo, el cual será entonces expulsado del mismo. Este tipo de electrones secundarios se denomina Auger y son característicos del elemento del cual proceden.

La espectroscopia de electrones Auger se utiliza principalmente para determinar la composición elemental de una su-

perficie, pudiéndose obtener líneas Auger para todos los elementos excepto el Hidrógeno y Helio.

Esta técnica aunque puede utilizarse sobre un documento sin necesidad de extraer una muestra de tinta, tiene el inconveniente de que el documento tiene que aguantar condiciones de vacío, lo que puede afectar a su conservación. Es una técnica de análisis semicuantitativo que tiene la capacidad de caracterizar la superficie de la tinta, siendo particularmente sensible a la presencia de hierro. Se ha utilizado para determinar la migración de iones secundarios en tintas ferrogálicas, así como para datar documentos escritos, basándose en el alcance de esta migración que es proporcional al envejecimiento.

j) Microespectrometría.

Dado el fino espesor del papel, es posible en ocasiones obtener el espectro tanto de reflexión como transmisión de una tinta. Las medidas suelen estar muy influenciadas por errores experimentales y la reproductividad suele ser baja. (Zeichner & Glattstein, 1992)

3. Métodos químicos.

Representan un conjunto de métodos clásicos en Química (Absorción Atómica, Cromatografía...etc.), agresivos desde el punto de vista de la conservación. Necesita una toma de muestra.

Algunas de estas técnicas (electroforesis) ha sido utilizada con éxito recientemente en la identificación de los colorantes empleados en una tinta (Crown et al, 1961) o para distinción de proteínas de origen animal o vegetal (cromatografía) presentes en el soporte de documentos del Sigo XV-XVI, (Fernández, et al 2004)

4. Métodos Nucleares . Técnicas I.B.A.

Representan un conjunto de técnicas que tienen en común la utilización de un equipo para la aceleración de partículas y hacerlas incidir sobre el material de estudio para provocar en él una serie de fenómenos que dan lugar al desarrollo de una serie de técnicas conocidas con el nombre de Técnicas IBA (Ion Beam Analysis). De todas las técnicas IBA, la mas utilizada para el análisis de documentos y tintas es sin duda el PIXE. Esta técnica, como ha sido comentado anteriormente, puede utilizarse en dos versiones: a) estándar o en cámara de vacío y b) con haz externo. En este caso la muestra no tiene que adecuarse a ningún formato dado que el haz de iones se hace incidir directamente sobre ella.

La técnica PIXE externo ofrece muchas ventajas, sin duda el hecho de no necesitar toma de muestra(no destructiva) y la facilidad para la realización de análisis sobre cualquier tamaño o tipo de muestra, la hacen muy apetecible a la hora de su uti-

lización en problemas de caracterización de obras de arte.

Entre los ejemplos más famosos que han sido estudiados por esta técnica están los primeros ejemplares de la Biblia estampada por Gutemberg (Kusko, 1984). Según este autor y mediante el análisis de la tinta de los ejemplares, así como de la pasta de papel donde se imprimió, este ejemplar fue impreso y encuadernado en módulos de seis secciones.

También se han llevado a cabo interesantes análisis sobre notas de Galileo Galilei para determinar la evolución del pensamiento en la escritura del libro "Diálogos sobre dos Nuevas Ciencias", libro de gran importancia para la evolución y nacimiento de las ciencias exactas (Mando, 1977). Se ha podido establecer una cronología absoluta al comparar con la composición de las tintas de cartas fechadas enviadas por Galileo, así como cronologías relativas al comparar diversos párrafos y notas numeradas. Se ha determinado que la secuencia temporal de los párrafos no sigue necesariamente el orden señalado y se han relacionado, a partir de la composición de las tintas, párrafos de diferentes secuencias, lo cual implica que estas notas fueron agregadas a las precedentes en los mismos momentos.

6. Análisis de Tintas: Ejemplos de aplicación.

a) Códices Americanos

Se llaman códices, (del latín: "codeex" que significa "libro" o manuscrito), a los documentos pictóricos o de imágenes realizadas por grandes civilizaciones maya, azteca, mixteca, zapoteca,... etc., que surgieron y se desarrollaron en Mesoamérica.

Los códices están formados por un soporte y una imagen o pintura. Muchos códices tienen una base de preparación blanca entre la pintura y el soporte, y algunos de ellos tienen un soporte secundario, como madera o carbón, adherido a la parte posterior del soporte principal.

El material del soporte puede ser papel de amate, papel de maguey, papel europeo, tela o piel. El papel de amate se elabora con la corteza interna de los árboles del género *Ficus* y *Morus*. El papel de maguey se elabora con fibras de *Agave americana*. El papel europeo se hacia de trapos de algodón o lino. Así pues, los principales soportes para los códices americanos pueden ser:

Para los prehispánicos ,el soporte puede ser :

- a) papel de amate.
- b) Piel de venado, conejo, jaguar, perro.
- c) Tela de algodón.
- d) Papel de maguey.

Para los coloniales :

- a) papel de lino, cáñamo o algodón.
- b) Pergamino(vaca, cordero, cabra)
- c) Papel industrial.

La imagen de los códices generalmente esta constituida por dibujos y signos, todos ellos constituidos por un aglutinante y un colorante, aunque puede también contener otros aditivos. Todas las pinturas de códices estudiadas hasta la fecha contienen aglutinante acuoso. Los materiales que dan color a una pintura suelen ser; la mayoría extractos de plantas, con excepción de la cochinilla, que se extrae de un insecto, y de un colorante púrpura que se puede extraer de caracoles.

Para que un colorante pueda ser utilizado es necesario fijarlo sobre una base blanca o incolora, que deberá ser insoluble en el medio aglutinante o bien, transformarlo en un sólido insoluble. En relación a los colorantes no existe mucha información sobre este tema aunque esta siendo investigado en la actualidad por algunos grupos. La información disponible hasta la fecha esta referida a códices mayas y fueron estudiados por González Tirado (1998). Este autor, con relación a los pigmentos afirma:

“Los aztecas usaban principalmente pigmentos inorgánicos de colores apagados, como tierras blancas, amarillas, ocre, café y negras. La falta de colores vivos y brillantes de la gama inorgánica, se compensaba con el uso de colorantes obtenidos a partir de una gran variedad de plantas.”

De lo dicho anteriormente se pone en evidencia que los escritos mesoamericanos vienen caracterizados por tintas donde la presencia de colorantes de tipo orgánico se hace evidente.

Como ejemplo, se presenta, en la Tabla VI.III, algunos resultados obtenidos mediante la técnica PIXE, Florescencia de

Pigmento Color	Material
Blanco	Normalmente yeso, ocasionalmente arcillas o carbonato de calcio, raramente carbonato de plomo. Suele formar parte del sustrato de preparación sobre el cual vienen fijado el colorante.
Azul	.- Suelen ser mezclas de arcilla con colorantes orgánicos (índigo). “Azul Maya”
Rojo	.- Colorantes orgánicos (cochinilla) .- Minio Pb_3O_4 , raramente .- Se ha identificado en alguna letra, cinabrio HgS.
Amarillo	.- Colorante o ocre de baja calidad y colorantes de origen vegetal.
Negro	Negro de humo.
Verde	Se mezclan pigmentos azules y amarillos

Tabla.- VI.III. Pigmentos identificados en códices mexicanos. (González Tirado 1998)

rayos X(FRX) y Difracción de rayos X (DRX) por este autor relativos a la composición de algunos colorantes (y pigmentos) utilizados en códices mexicanos. Esta información es el resultado del análisis de medio centenar de piezas originales analizadas en México.

Como puede observarse en la Tabla VI.III , la mayoría de los colores analizados en estos códices deben su color a la presencia de algún componente orgánico (normalmente extraído de alguna planta). Este hecho parece ser algo característico de los códices mesoamericanos, a diferencia de miniaturas o códices europeos, donde el color esta relacionado con la presencia de pigmento de rígen inorgánico (cerusita, malaquita, azurita, etc.).

En resumen:

Las tintas utilizadas en códices mesoamericanos suelen tener colorantes orgánicos de origen vegetal.

b) Papiros.

En Egipto el soporte de la escritura fue la planta de papiro que crecía en el valle del Nilo. El *Cyperus papyrus*, de la familia de las ciperáceas, esta considerada como una de las plantas mas importantes en la historia del libro.

La escritura se trazaba paralelamente a las fibras horizontales por lo general solo en una de las caras de la hoja, formando columnas estrechas que se numeraban progresivamente

La longitud del rollo variaba según la necesidad, la escritura utilizada en los papiros no era igual a la de los jeroglíficos de las inscripciones, sino que más bien presentaba una forma más rápida y fácil de comprender, se llamaba hierática (sacerdotal). Solo en épocas sucesivas se utilizó una escritura más cursiva llamada demótica (popular). Para escribir, los escribas egipcios utilizaban una varilla de bambú cortada transversalmente que, girada en diferentes sentidos, podía formar trazos gruesos o finos.

La tinta se preparaba con hollín o carbón vegetal, extraído de los utensilios de cocina y tratado con una ligera solución de cola (tintas negro de humo).

Los resultados obtenidos cuando se analizan algunos documentos con técnicas más adecuadas y no destructivas ponen de manifiesto que los conocimientos que los antiguos egipcios tenían sobre la preparación de tintas y pigmentos eran más complejos que lo que a primera vista parece. Baste sino observar la Tabla VI.-IV, donde se presentan algunos resultados obtenidos con PIXE por Olsson y col (2001) sobre una muestra papiro egipcio perteneciente al libro de los muertos (1295-1186 A.C.

Los colores rojos y naranjas tienen una composición for-

Tabla VI.-IV- Resultados de análisis PIXE de un Manuscrito perteneciente al libro de los Muertos (Olsson et al, 2001).El texto analizado estaría fechado hacia el 1200 A.C.

Estos resultados parecen poner en evidencia que independientemente de la utilización de tintas sencillas como aquellas del tipo negro de humo, los egipcios podrían fabricar tintas más complejas para aquellos fines considerados como más elevados o aquellos de tipo religioso.

Los resultados de PIXE para la tinta de la firma ponen de manifiesto la presencia de elementos metálicos Fe, Pb, Zn y Mn, típicos de una tinta ferrogálica. RBS, por su aparte detecta la presencia de Fe, Pb, C y O (mas Fe y Pb que para la tinta de impresión).

La tinta con la cual esta impreso el libro muestra la presencia de elementos metálicos, principalmente Fe, Pb, Zn y Mn (tinta ferrogálica) aunque se observa menos Fe y mas Mn que la tinta de la firma, junto con impurezas de Ca, Si, K. Los resultados de RBS ponen de manifiesto la presencia de Fe, C (materia orgánica), y O (oxígenos de las sales metálicas).

Finalmente el papel muestra la presencia de elementos ta-

Los papiros egipcios utilizan normalmente tintas negro de humo.

Aquellos textos más importantes vendrán decorados con pigmentos mas escasos (de más valor), de síntesis, o aquellos que por su color pueden tener un significado especial en función del tema o de la persona a la que vaya dirigida.

c) Siglos XV-XVII.

Como ejemplo de aplicación de tinta en este periodo hemos seleccionado un libro “El *devoto peregrino y viaje a Tierra Santa*“, editado en París en el año 1666 (J.L. Ruvalcaba). Las técnicas seleccionadas para analizar la composición de este tipo de tintas han sido PIXE y RBS. Como sabemos, en esta época el uso de la tinta ferrogálica en cualquier texto es ya un hecho y por lo tanto este ejemplo puede ilustrarnos el tipo de información que se puede obtener con dichas técnicas.

En la Figura VI.4. ,podemos observar los espectros obtenidos para diversas partes este libro con la técnicas PIXE (a la izquierda del recuadro b) y RBS (a la derecha del recuadro b). En este caso se han analizado el papel, la tinta de impresión, la tinta de la firma que aparece en el libro y una tinta roja.

Para el caso de la tinta roja los resultados de PIXE ponen de

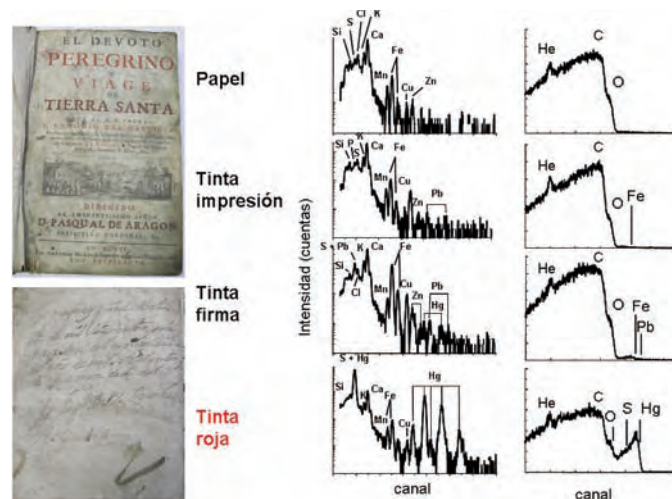


Fig. VI.4. Análisis PIXE y RBS realizado en la UNAM (México) del libro *El devoto peregrino y viaje a Tierra Santa*, escrito por el padre F. Antonio del Castillo e impreso en París en el año 1666. A la izquierda detalles de la portada y tipo de escritura; a la derecha resultados del análisis correspondiente al papel, tinta de impresión, tinta de la firma y tinta roja.

les como S (azufre), Silicio (Si), Calcio (Ca), Cloro (Cl) y Potasio (K) en su análisis P.I.X.E. y C y O por R.B.S.

Otro ejemplo de aplicación, en este caso para un pergamino escrito con varias tintas de color, se muestra en la Figura VI.5. En la figura puede observarse las partes donde se realizaron los análisis (recuadros blancos dibujados sobre una página del texto). A la derecha de esta página se muestra solamente los resultados más significativos obtenidos mediante PIXE, (aunque se realizaron experiencias PIXE y RBS simultáneamente).

Estos resultados evidencian que:

la tinta de color azul esta fabricada a base de azurita (carbonato rico en Cu)

la tinta roja esta realizada a base de cinabrio (SHg).

El color bermellón tiene como base la presencia de minio (Pb_3O_4)

En resumen,

Los textos y manuscritos escritos en Europa a partir del siglo XIII muestran la presencia de tintas negras ferrogálicas.

Los colores que aparecen en estos escritos van ligados, en la mayoría de los casos, a pigmentos inorgánicos de origen mineral (cinabrio, malaquita, azurita, lapislázuli, etc.

PIXE externo se muestra como una técnica especialmente útil

Bibliografía

Direcciones web de tinta.

Información sobre fórmulas, química, e historia de la tinta occidental y asiática: Gato C. Thompson. *Tintas Del Manuscrito*. Portland, Oregon. La Prensa De Caber. 1996.. <http://www.teleport.com/~tcl/mi.htm>

-Información en Internet sobre la tinta ferrogálica - Iron-gall ink website:

HYPERLINK “<http://www.knaw.nl/ecpa/ink>”
www.knaw.nl/ecpa/ink

La Corrosión De la Tinta Ferrogálica. Cubre todos los aspectos de la corrosión de la tinta. Las páginas tópicas incluyen: Introducción, Tinta Ferrogálica, Corrosión De la Tinta, Investigación, Conservación, Acontecimientos, bibliografía. <http://www.knaw.nl/ecpa/ink/index.html>

Proyecto InkCor sobre la estabilización de la tinta ferrogálica: HYPERLINK
<http://www.infosrvr.nuk.unilj.si/jana/InkCor/index.htm>.

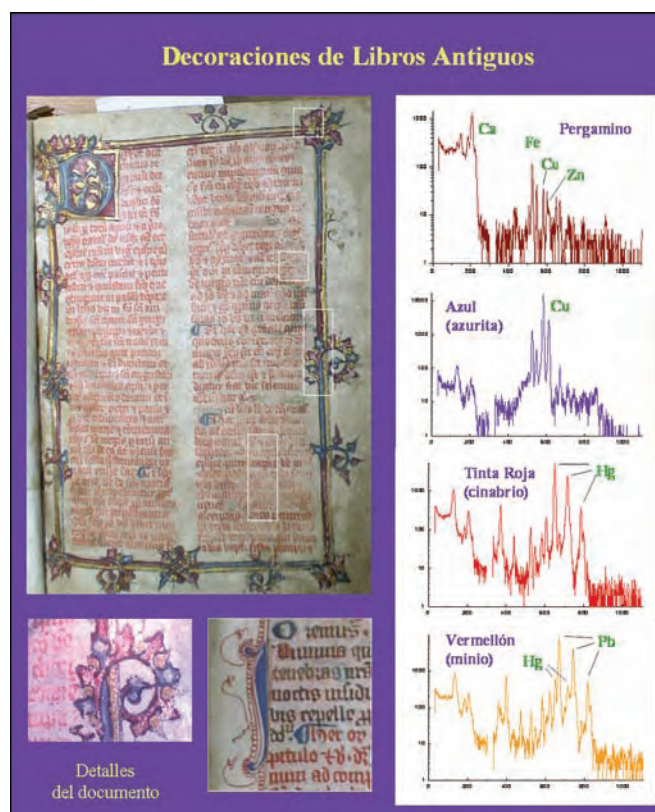


Fig.VI.5.- Análisis de un texto ilustrado realizado en la UNAM de México con la técnica de Haces de Iones (PIXE).Fotografía .J.L. Ruvalcaba.

HYPERLINK “<http://www.infosrvr.nuk.unilj.si/jana/InkCor/index.htm>”
www.infosrvr.nuk.unilj.si/jana/InkCor/index.htm.

Referencias.

- Brown, Michelle P.,
Understanding Manuscripts – A Guide to Technical Terms,
The J. Paul Getty Museum in Association with the British Library: Los Angeles, 1994.
Crown,D. Conway,J.; Kirk,P. (1961).
Differentiation of blue ballpoints inks using chemical spot test.
Journal of Criminal Law. 52,338-343.
Couptry,C.L.(2000).
Application of Raman microspectrometry to art objects.
Analysis.,28,1,39-46.

Fernandez, M.C. ,Martín de Hijas ,C.; Valentin,N.; Mazo, J (2004)

Analisis del contenido proteico y gelatina, en papel como soporte de los documentos del Monasterio de Nuestra Señora de Guadalupe.

Bienes Culturales. Rev. Insto del Patrimonio Hist. Español. 4. 103-108.

Griffin,R.; Kee,T.; Adams,R. (1988)

High performance liquid chromatographic system for the separation of basic dyes.

Jour.Chromatography.445,441-448.

-Iron-Gall Ink Corrosion, Proceedings European Workshop on Iron-gall Ink Corrosion, Museum Boijmans van Beuningen Rotterdam y Netherlands Institute for Cultural Heritage Amsterdam, 1997.

Krekel, C., *Chemische Untersuchungen an Eisengallustinten und Anwendung der Ergebnisse bei der Begutachtung mittelalterlicher Handschriften*, thesis, Institut für Anorganische Chemie der Georg August Universität Göttingen (1990).

Kuskó,B.H.; Cahill,T.A.; Elchel,R.A.; Schawab,R.N. (1984)

Proton miliprobe analysis of the Gutenberg Bible.

Nucl. Instr.Method.Phys.Research.,13,689.

Laing,D.; Isaacs,M. (1983)

The comparison of nanogram quantities of ink using visible microspectrometry.

Journal of Forensic Sciences. 23,147-154.

Mandó,P.A.. (1997).

IBA Applications to materials in manuscripts.

Univ Sevilla.1997

Martin de la Hijas,C.; Juanes,D.; Garcia,M.A. (2004).

Analisis de documentos autógrafos de Isabel I pertenecientes al fondo documental del Monasterio de Nuestra Señora de Guadalupe.

Bienes Culturales. Rev. Insto del Patrimonio Hist. Español. 4. 81-103.

-Olsson,A.; Calligaro,T.; Colinart,S.; Dran,J.C.; Lovestam,N.; Moignard,B.; Salomon,J. (20019

Micro-PIXE analysis of an ancient Egyptian papyrus: Identification of pigments used for the book of the Dead.

Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 181,707-714.

-Reissland, Birgit y Judith Hofenk de Graaff. Condition Rating for Paper Objects with Iron-Gall Ink, Netherlands

Institute for Cultural Heritage: Amsterdam, The Netherlands, 2000.

-Reissland, Birgit. Visible Progress of Paper Degradation Caused by Iron-Gall Inks, The Ink Corrosion Meeting: University of Northumbria Newcastle upon Tyne, UK, 2000.

-Watrous, James. The Craft of Old-Master Drawings, The University of Wisconsin Press, Ltd.: Madison Wisconsin, 1972.

'Scanning Electron Microscopy and Energie Dispersive X-ray Microanalysis Applied to Metallogallic Inks' in: ICOM Committee for Conservation, 9th Triennial Meeting, 26-31 August 1990, Preprints Vol. II

Rouillon-Quillet,V.;

Remazeilles,C.;Bernard,J.;Wattiaux,A.; Fournes,L. (2004)

The impact of galic acid on iron gall ink corrosion.

Appl.Phys.A79,389-392.

Sistach Anguera, M.C.

Dresden International Council of Museums 1990

'The Examination and Identification of Inks' in:

Methods of Forensic Science

Witte, A.H. Lundquist, F.(ed)

London /New York Interscience Publishers John Wiley & Sons

1985

Hardcastle,R.; Hall,M.A. (1978)

A technique for the enhancement of the infrared luminescence of inks.

Journal of Forensic Science Society. 18,53-55.

Sensi,C.; Cantu,A. (1982)

Infrared luminescence:it is a valid method to differentiate among inks?.

Journal of Forensic Sciences.27,169-199.

Zeichner,A.; Glattstein,B. (1992)

Some special observations regarding visible transmission spectra of inks and improved method for discrimination by microspectrophotometry.

Journal of Forensic Sciences. 37,3,738-749.

Wunderlich ,C.H. (1991)

Über Eisengallustinte

Zitung der Anorganischen Allgemeinen Chemie.558/559,371-376.

Wunderlich ,C.H. (1994)

Geschichte und Chemie der Eisengallustinte.

Restauro.100,414-421.

5.4 Cerámica y su caracterización

Raquel Vigil de la Villa Mencía y Rosario García Giménez
Departamento de Geología y Geoquímica
Facultad de Ciencias. Universidad Autónoma de Madrid

Resumen

La perdurabilidad de las cerámicas las convierte en materiales idóneos para los estudios arqueométricos en los cuales se emplean como geotermómetros tecnológicos y delatores del entorno de donde ha sido extraída su materia prima.

Las diferentes técnicas de análisis físico-químicos y mineralógicos se desglosan en este texto, dirigidas a la obtención de datos sobre su procedencia y elaboración y aplicándose al estudio concreto de lucernas recogidas en Herrera de Pisuergra (Palencia) y Córdoba.

Recorrido histórico a través de la cerámica hispánica

El origen de la cerámica se remonta al principio de la civilización; los mitos y leyendas establecen como material primigenio la arcilla que por deseo del Sumo Hacedor se convierte en cerámica y así se genera el hombre (‘Modeló Yahvé-Dios al hombre de la arcilla y le inspiró en el rostro aliento de vida y fue así el hombre ser animado’, *Génesis*, 2, 7). Las materias primas que la componen (arena y arcilla) han sido siempre abundantes y de este modo la cerámica pasó a ser el primer producto artificial. En la cultura mediterránea apareció hacia el año 7000 a.C. (Wallner, 1997) y desde entonces la industria ha perfeccionado la producción, aunque los princi-

pios básicos siguen siendo los mismos. Hoy, la cerámica pervive con un papel muy importante en la sociedad, siendo habitual su utilización en las más avanzadas tecnologías, así por ejemplo, se emplean elementos cerámicos en la construcción de naves espaciales, como las del proyecto Columbia. Como resumen de las diferentes etapas y restos peninsulares se proporciona la Tabla 1.

Se deben distinguir dos periodos en la historia de la cerámica, uno preliminar o de la **protocerámica**, en el que el hombre modela el barro y no lo cuece, y el **cerámico**, que comienza en el Mesolítico o Neolítico, en el cual los objetos de arcilla se someten al fuego, siendo a partir de este momento cuando se puede hablar, propiamente, de cerámica.

Los primeros vestigios alfareros en la Península Ibérica datan del 6000 a.C., con una cerámica lisa y atípica (Verdelpino, Cuenca). Durante el Neolítico se hace más compleja la elaboración de las piezas ya que antes de someter las mismas a la cocción se adornaban las superficies unas veces con improntas de borde dentado empleando conchas marinas (*cardium edule*) (Figura 1) o un objeto similar; en otras ocasiones se obtenían efectos parecidos mediante incisiones continuas hechas a punta de punzón, rellenadas de pasta blanca a modo de decoración (Figura 2).

Hacia el tercer milenio a.C. en la Península Ibérica comienza una importante evolución de las formas con la aparición de un nuevo tipo de vaso, similar a una campa-



Figura 1. Cuenco de “La cueva chica de Santiago” (Cazalla de la Sierra, Sevilla).



Figura 2. Cazuela campaniforme de Ciempozuelos (Madrid). Museo Arqueológico Nacional. Madrid.

na (campaniforme). Esta forma se extiende por el Mediterráneo occidental e incluso por Europa Central. De esta misma época data también un importante avance industrial, el torno del alfarero, introducido por los fenicios en la etapa del Bronce final, permitiendo conseguir una diversidad de formas y tamaños (Blánquez, 2003), así

como diversas decoraciones. La coloración se limita a la obtenida con óxidos metálicos de fácil empleo, como manganeso (negro), hierro (rojo), plomo y estaño (blanco) (Figura 3).
Entre el tercer y el segundo milenio a.C., aparece la cultura del Argar en la que se producen grandes tinajas de color os-

ETAPA	EDAD APROXIMADA ESPAÑOLES	EJEMPLO DE YACIMIENTOS	AVANCE CERÁMICO MÁS DESTACADO
PALEOLÍTICO	>7000 a.C.	Atapuerca (Burgos)	No hay
NEOLÍTICO	6000 a.C.	Verdelpino (Cuenca)	Horno Cerámica cardial
EDAD DEL COBRE	5000 aC	Ciempozuelos (Madrid)	Elaboración de crisol
EDAD DEL BRONCE	4000 a.C.	Cueva de los Murciélagos, Albuñol (Granada)	Torno introducido por fenicios hacia 900 a.C. Cerámica Bruñida
TARTESSOS	1200 a.C.	El Carambolo (Sevilla)/Huelva	Decoración impresa
FENICIOS	900 a.C.	Doña Blanca (Cádiz)/Gadir	Barniz rojo Pintura orientalizante
EDAD DEL HIERRO	850 a.C.	Pinos Puente (Granada)	Decoración incisa
TURDETANOS	600 a.C.	Asta (Jerez)	Cerámica de barniz rojo estampillada
IBEROS	600 a.C.	Vaso de Liria, vaso de Archena (Murcia)	Cerámica pintada
PÚNICOS	500 a.C.	Carteia (Cádiz)	Desarrollo de ánforas
GRIEGOS	700 a.C.	Ampurias	Figuras rojas/Figuras negras
ROMANOS	300 a.C.	Mérida	<i>Terra sigillata</i>
VISIGODOS	500 d.C.	Piña de Esgueva (Valladolid)	–
INVASIÓN ÁRABE	711	Córdoba	Vidrio al plomo
ALMORAVIDES	1050	Almería	Cuerda seca
ALMOHADES	1100	Torre del oro (Sevilla)	Esgrafiado, vedrío al estaño
REINO NAZARÍ	1238	Jarrones de la Alhambra: Málaga	Vidriado a la sal
RENACIMIENTO	~ 1500	Talavera de la Reina	Decoración bajo vidriado
BARROCO	< 1700	Alcora (Toledo)	Gres. Porcelana dura
ILUSTRACIÓN	< 1800	Buen Retiro (Madrid)	Calcomanías
1ª. REV. INDUSTRIAL	< 1900	Sargadelos (La Coruña)	Piezas en serie
2ª. REV. INDUSTRIAL	1950	–	Medida precisa de la temperatura. Horno de tambor
3ª REV. INDUSTRIAL	1960	–	Cerámicas avanzadas.

Tabla 1. Tabla cronológica de las diferentes etapas de la cerámica en la Península Ibérica.



Figura 3. Urna orientalizante. Museo Municipal de Cabra (Córdoba).

curo, empleadas como sarcófagos y halladas en las necrópolis argáricas, con decoración en relieve y superficie bruñida. Con el final del II milenio a.C. se inicia la etapa de tránsito entre la Edad de Bronce y la cultura Ibérica. Hay en tierras valencianas dos yacimientos notables, los poblados de la Peña Negra de Crevillente y de la Mola d'Agres, con moldes de fundición para fabricar útiles del denominado Bronce Atlántico, lo que lleva a pensar en una actividad comercial intensa. En la Edad del Bronce en el Cerro de la Mora y en el Cerro de los Infantes en Pinos Puente (Granada) se data el torno rápido (Norton, 1988).

La civilización tartésica puede que existiera, al menos, desde 1200 a.C., con una cerámica a mano y decoración impresa, cuyo yacimiento más conocido es "El Carambolo" (Sevilla).

La llegada de los fenicios, según fuentes escritas, se sitúa en la fundación de Gadir (1145 a.C.), aunque los restos más antiguos son los del yacimiento del Castillo de Doña Blanca (Puerto de Santa María, Cádiz) del siglo IX a.C. Su cerámica es de barnices rojos, aplicados a formas como jarros con boca de seta y trilobulados; en La Quéjola (Albacete) se han encontrado grandes ánforas destinadas al almacenamiento de vino (Petit Domínguez et al., 2003) (Figura 4). Los turdetanos constituyen una cultura clara que tras la interacción con los fenicios generan un modo de vida muy influenciado por los cartagineses; dentro de sus cerámicas las imitaciones griegas

pero con estampillas, y los barnices rojos que copian el antiguo barniz rojo fenicio, son las notas distintivas.

En Grecia, durante la Edad del Bronce se utilizaban hornos que permitían variar el grado de oxigenación para conseguir una barbotina negra y brillante sobre la pasta de color crema, marrón o naranja. Las formas eran variables; al principio, los motivos decorativos fueron abstractos, luego comenzaron a usar formas estilizadas tomadas de la naturaleza. A finales de la época micénica, los alfareros copiando a los cretenses, ya pintaban plantas, animales marinos y seres fantásticos en vasijas de formas muy logradas. La producción cerámica comienza a tener relativo peso hacia el año 1300 a.C., pero adquiere esplendor hacia el siglo VI a.C. Su importancia radica en la perfección, cuidado en la elaboración y la enorme producción. La decoración figurativa representa interesantes escenas mitológicas, costumbres públicas y privadas, que confirman los textos clásicos, incluso escenas mitológicas, o juegos atléticos. Existía una gran variedad de formas que se consiguen con torno de alfarero, excepto las asas que se realizan con molde. Esta cerámica se extiende por todo el ámbito mediterráneo y en la Península Ibérica se han encontrado numerosos ejemplares de vasos griegos (Figura 5), que aún se fa-



Figura 4. Ánfora de grandes dimensiones del yacimiento de La Quéjola (Albacete). Por deferencia del Prof. Dr. Don Juan José Blánquez Pérez.



Figura 5. Crátera griega (Huelva).

brican tres siglos después, para ir luego decayendo al aparecer las producciones italogriegas del periodo helenístico.

La cerámica ática introdujo las figuras negras a comienzos del siglo VI; se pintaban en negro sobre el fondo rojo de la arcilla. Los detalles se conseguían con líneas incisas sobre el negro y se añadían toques en blanco y rojo purpúreo para los vestidos y la piel. Las figuras rojas aparecieron alrededor del 530 a.C., el fondo se rellenaba con pintura negra y las figuras quedaban silueteadas en la superficie roja original del fondo, mientras que los detalles se pintaban en negro.

Los romanos sentían gran admiración por la loza pulida esmaltada en rojo, tal vez como reacción ante la cerámica negra griega y helenística. La técnica del esmaltado rojo se desarrolló en el Mediterráneo oriental a finales de la época helenística y consistía en sumergir la pieza en una suspensión coloidal de arcilla con alto contenido en sílice y cocerla en un horno con mucha oxigenación.

Aparecen copias de elaboraciones helenísticas, lo que hace que se adaptasen los cánones a la nueva civilización y la cerámica pierde esplendor, no obstante, la producción romana más conocida es la *terra sigillata* de coloración monocroma, en tonos anaranjados y con acabado bruñido, suave y compacto. La decoración en relieve se consigue mediante el grabado de un molde y suele estar dividido en bandas horizontales en las que, los temas, se representan aislados con figuras antropomorfas y zoomorfas, separadas por elementos verticales. La expansión del Imperio Romano traslada la *sigillata* y de esta manera, en las distintas provincias, se van dando improntas locales; así en la Hispania del siglo I de nuestra era, se ve influida por la cerámica ibérica, olvidando la decoración antropomórfica que deriva en trazos geométricos evitándose los temas florales. Ahora las tonalidades son variables desde el gris claro al amarillo rojizo, pasando por el rojo. Con el tiempo la perfección y el cuidado se van perdiendo, hasta llegar al siglo V, donde ya solo queda el recuerdo y la influencia de la *sigillata*.

La futura cerámica se verá condicionada por dos hechos históricos:

- la división del Imperio Romano en Imperio Romano de Occidente, con capital en Roma, e Imperio Romano de Oriente, con capital en Bizancio, que recoge la cultura griega. En la Península Ibérica, además influye la situación geográfica al actuar como frontera natural entre las dos partes del Imperio y donde van a coincidir ambas culturas
- la aparición del Islam (632), que llegará a Hispania en el año 711, sufriendo la cerámica una gran evolución debido a la asimilación de las tradiciones culturales persas, egipcias, griegas, romanas y tártaras.

En la Península Ibérica, en la etapa inmediatamente anterior a la llegada del Islam, se desarrolla la cultura visigoda en la que se produce una cierta unificación en la producción cerámica con elaboraciones bastante pobres y burdas relacionadas con etapas anteriores.

Los primeros alfareros musulmanes (dinastía Omeya entre 661 y 750) heredan las tradiciones de Oriente próximo: la de la fritura con barniz de cuarzo verde y azul, conocida en Egipto desde la época de los romanos; la de barniz alcalino de Siria, Mesopotamia y Persia, realizada por los aqueménidas (siglos VI al IV a.C.) y la de barniz de plomo romana que continuaron los alfares bizantinos, además de influencias chinas. Luego, los artesanos desarrollaron estilos propios: primero hicieron una cerámica sin vidriar decorada por moldeado, estampado o aplicación de relieves; después, con diseño bajo cubierta y cuencos en barniz de plomo en blanco opaco con flores e inscripciones pintadas y más tarde, la de reflejo metálico. La loza dorada se obtiene aplicando un barniz al estaño (blanco opaco) que, una vez cocido, se pinta con pigmentos

metálicos y se vuelve a cocer en un horno con atmósfera reductora, lo que da a los reflejos dorados colores rojo, bronce, verde y amarillo.

Estos descubrimientos y la evolución de la cerámica son aportados por los musulmanes que se instalan en el sur de la Península Ibérica en la zona conocida como Al-Ándalus. La cerámica califal destaca por su simplicidad aunque se advierte una pervivencia de cerámicas de épocas anteriores como la visigoda y la tardorromana. Lo verdaderamente sobresaliente es la utilización del vidrío o vidriado. Para ello se usa sal común en el vidriado transparente de los barro; el plomo para el color melado; el cobre para el verdoso; el antimonio para el amarillo y el manganeso para el violeta. El blanco de los fondos se obtiene mediante una engalba o engobe, aplicado al agua, sobre el que se decora con cobre y manganeso, y a veces, antimonio y sobre ello se consolida el vidrío de plomo.

A medida que avanza el tiempo la cerámica califal irá complicando las formas y las decoraciones. La más frecuente es la denominada en verde y manganeso (Figura 6). Este sistema decorativo va a perdurar durante toda la Edad Media tanto en la España musulmana como en la cristiana. El manganeso siluetea el dibujo, el verde cobre es para el relleno y el blanco para el fondo.

Una importante técnica decorativa muy característica es la llamada de “cuerda seca” que consiste en la decoración con esmaltes en relieve formando un dibujo; los colores van separados unos de otros mediante líneas de manganeso (cuerda seca).

Esta decoración continúa durante la Edad Media en la España musulmana, con la excepción de Toledo, en cuyos alfares, ya cristianos, también se elabora hasta el siglo XV. Con la llegada de almorávides y almohades (beréberes del desierto) las técnicas decorativas perduran pero aparece una nueva, sin brillo ni esmalte, se trata de la decoración esgrafiada, producida a finales del siglo XII y primera mitad del siglo XIII, propia de la dominación almohade. Consiste esta técnica en un engobe blanco, combinado con otro negro de manganeso, el cual configura el dibujo con finos trazos. Todo esto se esgrafa o rasca con un punzón de forma que deja ver el color del engobe blanco, unas veces o el del barro, según sea la intención decorativa. No obstante, se conserva el refinamiento de las creaciones hispanomusulmanas (Figura 7).

En la Península Ibérica la cerámica alcanzó su punto culminante en la época mudéjar (árabes que trabajaron en territorio cristiano entre los siglos XI y XVII). Los alfares mudéjares van evolucionando hacia el gótico y hasta el siglo XV no se van a producir cambios en la cerámica. Durante el siglo XIV habrá brocales de pozos y grandes tinajas, ambos decorados en relieve, unas veces esmaltadas en verde y otras dejando ver el barro cocido. También en este siglo se realizarán azulejos que se alternan con piezas



Figura 6. Ataífor en cerámica vidriada con decoración en verde y manganeso. Museo Arqueológico Nacional. Madrid.

de barro cocido, formando composiciones geométricas, sobre todo en Toledo.

En el reino nazarí o granadino (1238-1490) la cerámica es una prolongación de la islámica española, enriquecida con algunas aportaciones orientales (Morley-Fletcher, 1996). Las formas tienen desproporción entre el gollote y el cuerpo de la vasija. Hay tinajas de grandes tamaños, como las de la Alhambra, con altos gollotes y asa de aleta.



Figura 7. Ataífor en cerámica de reflejo metálico con decoración esgrafiada. Archivo Municipal de Tudela. Navarra.



Figura 8. Plato en cerámica de Paterna (Valencia).

En la Corona de Aragón destaca la producción decorada sobre loza en verde y manganeso (Figura 8) de Paterna y Manises (Valencia) pero desde principios del siglo XIV, esta última población evoluciona de forma independiente. Su serie azul tiene una decoración más rica y va a ser propia de la loza dorada, unas veces en azul y otras en reflejo dorado. Durante el siglo XIV se elabora loza verde y morada en los alfares mudéjares de Teruel. Aquí adquiere esta cerámica características propias, guarda relación con la de Paterna, pero el verde en Teruel es de color oliváceo, el manganeso es menos nítido y el aspecto general es más burdo. La azulejería se emplea para decorar fachadas en los campanarios de las iglesias como San Martín, El Salvador y San Pedro, en Teruel y otras de Calatayud y Zaragoza, donde se alternan azulejos blancos, azules, verde, manganeso y melados.

A finales del siglo XV, Italia muestra un fantástico despertar en el arte de la cerámica, empieza el gusto por lo italiano y luego por lo francés. Surge entonces la cerámica más característica de este periodo, la de Talavera (Toledo), dedicada, sobre todo, al azulejo, y la de Triana (Sevilla); más tarde, en el siglo XVI toma vitalidad la cerámica vidriada catalana para la fabricación de botes de farmacia. El declive de la cerámica de Talavera empieza en el siglo XVIII, dejando paso a la de Alcora (Valencia) de estilo afrancesado, bella y refinada (Figura 9).

Carlos III fundó la fábrica de Capodimonte, en Italia, trasladada más tarde a Madrid, en 1760, donde recibió el nombre de Real Fábrica del Buen Retiro. Esta fábrica, típicamente ilustrada, en la que no se reparó en gastos, estuvo al servicio exclusivo de la Corona, decayendo su producción en época posterior y finalizando con el saqueo de las tropas francesas, en 1808.



Figura 9. Fuente de loza de Alcora (Valencia). Museo de Alcora.

En el siglo XVIII se elabora en España una cerámica que recurre a la imitación de temas antiguos y mitológicos es la de Sargadelos (La Coruña), fundada en 1791 y que produjo loza fina estampada y porcelana, así como La Cartuja de Sevilla, que bajo la dirección de maestros ingleses, se especializó también en loza estampada.

Cuando se restableció la monarquía borbónica en España después de la guerra de la Independencia, la esposa de Fernando VII, Isabel de Braganza, promovió la reapertura de la antigua fábrica de porcelana, creándose la Real Fábrica de la Moncloa (1817), para manufacturar productos propiedad de la Corona y que sufrió diferentes reveses a través de su historia. A finales del siglo XIX aparece la loza de Valdemorillo, pueblo situado en las cercanías de San Lorenzo de El Escorial (Madrid) y que se dedicó a realizar encargos para la Casa Real, consistentes en sencillas piezas, platos, etc.

Más tarde, se trabajó en cerámica industrial de gran calidad, destacando, como ejemplo la obra de Llorens Artigas y Juan Miró, entre otros.

Concepto de cerámica

Se denomina cerámica a todo material arcilloso que se modela y se somete a cocción por medio del fuego (Cerámica etimológicamente procede del griego *keramos* y designa la arcilla del alfarero; en la actualidad se refiere a todo producto fabricado con arcilla y endurecido por cocción). Se trata de un producto destinado al uso cotidiano, a prácticas rituales y a la representación de símbolos culturales.

La pasta cerámica una vez cocida se puede considerar como una roca sedimentaria, es decir, como un conglomerado artificial cuyos clastos son los denominados desgrasantes, o cristales de gran tamaño, generalmente, cuarzo, feldespatos, fragmentos de roca o chamota, dispersos en una matriz compuesta por minerales de la fracción arcilla y cuyo tamaño es inferior a dos micras.

Son diversas las clasificaciones de las pastas cerámicas en función de sus barro originales, así se puede hablar de grasas, las de grano fino apropiadas para el torneado y modelado, rica en elementos plásticos (minerales de la arcilla) y magras, de grano grueso y poco plásticas, con refractarios y fundentes (Varela et al., 1993). La clasificación de Seger se basa en la composición química y se relaciona con las temperaturas de fusión, distinguiendo pastas silíceas, carbonatadas, ferruginosas, orgánicas. También, atendiendo a la porosidad después de cocidas se habla de pastas porosas y vitrificadas.

Técnicas de análisis en cerámicas históricas

Las técnicas empleadas en el estudio de las cerámicas tratan de resolver dos tipos de problemas, 1) los relativos a la naturaleza de las materias primas utilizadas en la manufactura y 2) aquellos, relacionados con la procedencia de dichas materias primas. La elección de la técnica o técnicas de análisis debe estar condicionada por el tipo de cuestiones que se pretenden resolver.

El gran problema que presenta una cerámica histórica es su valor y por tanto, su integridad debe ser conservada. Es por esta razón por la que se sugieren una serie de análisis no destructivos o en su defecto, otros destructivos (Tabla 2). Los primeros proporcionarán datos superficiales que, en algunas ocasiones, serán suficientes. No obstante, en muchos supuestos se precisa pulverizar la muestra que, evidentemente, no se podrá recomponer.

Los análisis directos, y por tanto no destructivos en el caso de las cerámicas, sólo sirven a modo de técnicas orientativas. La lupa binocular dejará vislumbrar las relaciones entre los desgrasantes y la matriz, quizá llegando a identificar los primeros, aunque de manera rudimentaria, dado el poco aumento de la observación. Junto a este análisis preliminar los métodos radiográficos permiten la detección de defectos en la estructura interna (grietas, poros) pero no dan información ni de los componentes mineralógicos ni de los químicos de la pasta cerámica, no obstante será de gran utilidad para identificar formas en los contenidos, es decir, es muy útil para recabar el contorno de osamentas enterradas en algunos recipientes votivos, lo que dará idea de su depósito y de los ritos seguidos. La xeroradiografía es útil es el estudio de macroestructuras ya que agudiza la imagen de los poros y de las inclusiones, magnificando las uniones entre la arcilla y por tanto

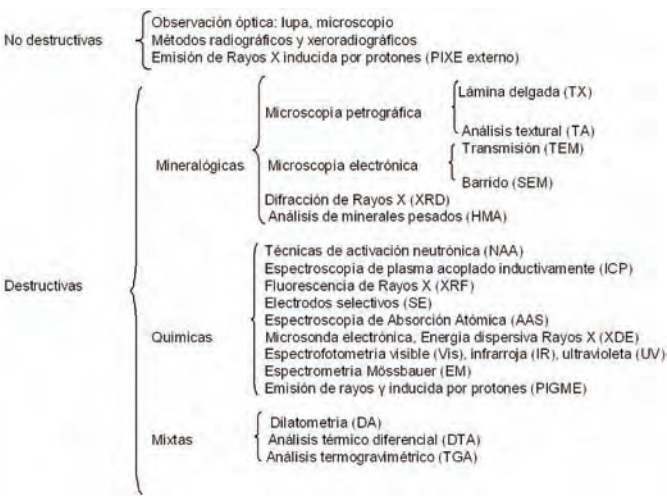


Tabla 2. Técnicas para la caracterización de cerámicas históricas.

informa sobre la tecnología de la muestra Por su parte, la emisión de Rayos X inducida por protones (PIXE externo) es una técnica multielemental basada en la detección de rayos X producida por la reorganización de los electrones de los átomos del blanco después del bombardeo protónico, que aporta un análisis suficiente sobre el problema aunque con una precisión entorno al 10%.

Las técnicas más empleadas son las de carácter destructivo proporcionando datos de manera indirecta mediante variables mensurables con análisis cuali y cuantitativos. Básicamente hay dos tipos de técnicas de análisis indirecto: las mineralógicas y las geoquímicas. Las primeras identifican los componentes minerales en la pasta cerámica al considerarla como una roca, es por esto que se aplicarán al estudio, las técnicas petrográficas como, por ejemplo, la lámina delgada, que mediante la observación microscópica permite la identificación de los minerales de mayor tamaño (pero no los minerales de la arcilla que suelen ser los más abundantes en la matriz), así como de su textura, defectos y recubrimientos en la cerámica (engobes, barnices), incluso características del tono por su coloración.

La microscopía electrónica se reserva para temas puntuales, ya que al utilizar haces de electrones lanzados a gran velocidad sobre el fragmento analizado (barrido, SEM) o sobre la preparación pulverizada y diluida del mismo (transmisión, TEM) se pueden llegar a observar superficies con un gran aumento (superior a 100.000). Por este motivo resulta útil para el reconocimiento morfológico de microestructuras minerales, principalmente presentes en el componente arcilloso o determinables en pigmentos, barnices o vidriados, al llevar acoplado el microscopio, un analizador puntual (EDX).

Por otro lado, con la difracción de rayos X se reconocen los componentes mineralógicos cristalinos de la pasta, bombardeando la muestra, previamente reducida a polvo, con un haz de rayos X monocromático, y así llegar, incluso, a un aná-

lisis semicuantitativo. Por último, el análisis de minerales pesados se utiliza para determinar ópticamente aquellos cuyo peso específico es superior o inferior a 2.89, valor que ostenta el bromoformo y en el cual se suspenden los granos.

Con todo ello se podrán obtener datos de gran interés tanto desde un punto de vista tecnológico (selección de materiales, temperatura de cocción, composición de pigmentos o barnices, etc) como de procedencia de materias primas, aunque en este segundo aspecto la precisión en la localización de un punto concreto en la producción, a partir de una determinada composición mineralógica estimada en un conjunto cerámico, es directamente proporcional a la diversidad geológica que presenta la zona de estudio. El conocimiento de las fuentes potenciales de materia prima de la zona, puede ser de gran ayuda.

El segundo grupo de técnicas destructivas son las geoquímicas que comenzaron a utilizarse posteriormente en los estudios de caracterización ya que los avances tecnológicos en instrumentación se van produciendo despacio. No siempre se han empleado como complemento a la información obtenida con técnicas mineralógicas, aunque puede afirmarse que, en la actualidad, dichos métodos son de uso común. Con ellos se determina la composición química del fragmento material analizado en elementos mayores (concentraciones superiores al 1%), menores (entre 0.2 y 1%) y trazas (inferiores a 1000 ppm = 0.1%). En los estudios de procedencia los análisis se centran en las determinaciones de los oligoelementos, ya que son los que contribuyen a la discriminación de grupos geoquímicos característicos, partiendo del supuesto de que su presencia en una cerámica es única e irrepetible dependiendo de la génesis y origen de su material originario.

Las técnicas geoquímicas se dirigen a lograr análisis representativos de cada muestra. El método dependerá del fin deseado, de la cantidad disponible del problema y del elemento o elementos químicos que se vayan a analizar, así como de la técnica disponible y del monto del análisis.

Algunas técnicas precisan de la puesta en solución del material o de una preparación previa para adecuarla al sistema de medida. Así mismo, unas son multielementales y otras proporcionan datos elemento a elemento. Las más utilizadas son la activación neutrónica (González Vilches et al., 1985), la espectroscopía de Absorción Atómica, la fluorescencia de Rayos X (Estévez Morales, 1997) y la espectroscopía de plasma acoplado inductivamente (Flores et al., 1997).

Otras técnicas que se emplean para resolver problemas puntuales son la espectrofotometría infrarroja (IR) que determina la energía de vibración de ciertos grupos atómicos presentes en la muestra (Genestar et al., 2006) o la espectrometría Mössbauer (MS) (Molera et al., 1998), cuya determinación se centra en conocer los estados de oxidación y el entorno cristalino de los átomos de hierro. El análisis térmico y la dilatometría informarán sobre procesos térmicos acaecidos

durante la cocción, es decir, en el proceso de manufactura (García et al., 1997).

Los objetivos a la hora de analizar la composición de un conjunto de fragmentos cerámicos se orientarán hacia la determinación de clases que se distingan unas de otras para después asignar cerámicas de origen desconocido a un grupo de origen conocido, o lo que es lo mismo, buscar un significado arqueológico a las agrupaciones efectuadas por composición. Por ello se suele recurrir a técnicas estadísticas de análisis donde se evalúan las similitudes o diferencias, en un espacio de n dimensiones cuyos atributos son los elementos químicos cuantificados. Entre las más utilizadas como técnicas de agrupamiento jerárquico destaca el análisis Cluster y como método multivariante uno de ordenación como es el análisis de componentes principales y otro de clasificación y reducción, o análisis discriminante, con programas SSPS o BMDP, entre otros.

Ejemplo de aplicación

Para clarificar lo expuesto hasta ahora se va a estudiar un conjunto de fragmentos de lucernas romanas (Figura 10) recogidas en excavaciones arqueológicas de Córdoba y Herrera de Pisuerga (Palencia) ya que la Península Ibérica constituye una reserva de grandes dimensiones en cuanto a materiales de origen romano, ampliamente estudiados (Morillo, 1992; Bernal, 1990) y cuyo interés viene de lejos (Dressel, 1899; Haken, 1958) tratando de determinar:

- Su cronología, ya que la evolución morfológica sitúa las épocas con gran precisión
- El origen geográfico de la pasta cerámica y los procesos tecnológicos ocurridos en su manufactura, y
- La localización de los centros de producción y las rutas comerciales entre los diferentes puntos del Imperio Romano.

El yacimiento de Herrera de Pisuerga albergó el campamento militar de la Tercera Legión Macedónica, que permaneció en esa ubicación desde los años 20 - 15 a.C. hasta el 39 d.C., durante los reinados de Augusto y Tiberio. Allí han aparecido un gran número de lucernas del tipo *Vogelkopflamper* o Dressel 4 (también llamadas de cabeza de ave) (Morillo, 1999), no obstante dado que se trata de un asentamiento de la legión y que en su dotación inicial los legionarios aportaban material desde Italia, para más tarde fabricarlo *in situ*, se debería distinguir entre un tipo u otro de lucernas: las importadas y las locales. A la vez se realizó una comparación fisicoquímica con lucernas de Córdoba (Bernal y García Giménez, 1995).

Se ha dispuesto de 54 fragmentos de lucernas de Palencia y Córdoba: 32 proceden de las excavaciones arqueológicas de Herrera de Pisuerga (Palencia) y se fechan entre el año 10 a.C.



Figura 10. Lucerna romana procedente de Herrera de Pisuerga (Palencia). Por deferencia del Prof. Dr. D. Ángel Morillo Cerdán.

y el 40 d.C. (García Bellido et al., 1962) y 22 de una excavación cordobesa donde, además, aparecen fragmentos de *terra sigillata* hispánica y, por tanto, datadas en el periodo Julio - Claudio. Todas las muestras son tardorrepúblicas.

El estudio se inició con el análisis mineralógico, concretamente con la separación de minerales ligeros y pesados de la muestra, por inmersión en bromoformo. Los granos se identifican mediante microscopio óptico (Jones y Fleming, 1965). De la observación se deduce que la fracción ligera es la más abundante (84% en las muestras de Palencia y 94% en las de Córdoba), y que está constituida por filosilicatos, cuarzo y calcita, con importantes cantidades de dolomita y feldespatos en algunos ejemplares. También se advierte la presencia de otras fases cristalinas, como wollastonita y gehlenita, únicamente detectadas en cuatro muestras de origen itálico, así como importantes cantidades de anortita. Es muy interesante detectar la presencia de piroxeno, mineral asociado a rocas volcánicas, en muestras de Córdoba e Italia. Esta inclusión es muy frecuente en producciones cerámicas del área campano-lacial, zona conocida por su vulcanismo (García Giménez et al., 2006).

La composición mineralógica de las muestras originales se determinó mediante difracción de Rayos X (DRX), con el método de polvo (Moore y Reynolds, 1989) usando un di-

fractómetro Siemens D-5000, trabajando con radiación Cu K α y filtro de Ni. Cuarzo, filosilicatos, feldespatos, calcita y dolomita son los constituyentes mayoritarios. En general, las muestras de Córdoba tienen una baja proporción de feldespatos y cuarzo y están enriquecidas en calcita. Por su parte, cuatro muestras de la excavación arqueológica de Herrera de Pisuerga presentan calcita y gehlenita, además de wollastonita, anortita y diópsido.

Se han preparado láminas delgadas de las muestras consolidadas con resina. Los componentes minerales y la textura de la pasta se estudiaron observando la preparación con un microscopio petrográfico de Polarización Orto Plan Pol Leitz. Un buen número de lucernas de Palencia presenta defectos generados en el proceso de manufactura. Cada vez los motivos decorativos son menos precisos y repetitivos como consecuencia del reducido número de moldes empleados y de su desgaste al aplicar la técnica de sobremolde. El principal objetivo del taller de Palencia era cubrir las necesidades de las tropas en sus desplazamientos y por lo tanto la demanda de los usuarios no era muy exquisita, sino de carácter funcional. No obstante, las lucernas consideradas de origen itálico son diferentes en cuanto a engobe y calidad.

Observaciones de láminas delgadas con el microscopio óptico de polarización permiten diferenciar tipos de texturas y minerales pudiendo clasificar las pastas como microconglomerados artificiales formados por pastas arcilloso-carbonatadas. Algunas microfotografías como las de elaboración local de Palencia, consisten en finos granos de cuarzo y feldespatos, andalucita y distena; otro también del mismo lugar, es una muestra considerada de origen itálico, donde la asociación de circón, granate, rutilo, sillimanita y turmalina se ha identificado, además de cristales de cuarzo, fragmentos de rocas metamórficas y algún fósil, lo que corrobora la procedencia no local de esta lucerna (Figura 11).

Además se han estudiado fragmentos de la cerámica de 1 μ m, pulidos con diamante, en microscopía electrónica de barrido (SEM) con un microscopio Carl Zeiss 500E y cuan-

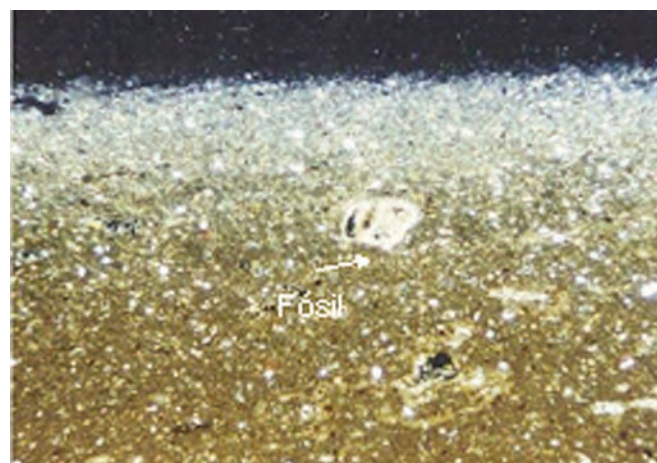


Figura 11. Microfotografía de un fragmento de lucerna de Herrera de Pisuerga (Palencia). Nícoles cruzados (x160). Se observa un fósil.

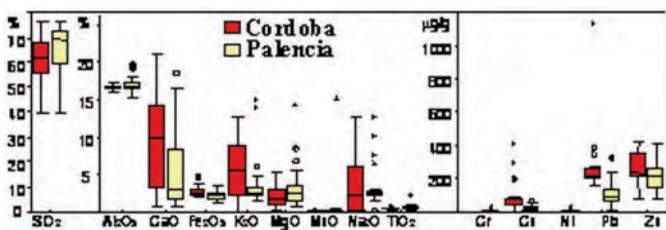


Figura 12. Diagrama de Box & Whisker para los elementos químicos analizados

tificando algunos elementos con un analizador de energías dispersivas de Rayos X (EDX). Se ha demostrado que todas tienen gran porosidad, debido a los procesos de decarbonatación, seguidos de eliminación de CO_2 , así como una distribución irregular de los componentes. La presencia de wollastonita y de anortita, de origen secundario, puede observarse en estas muestras, así como granos de carbonato cálcico.

Por último, se han estudiado muestras dilatométricamente usando un dilatómetro Adamel-Lhomargy. La dilatación total se ha observado en el rango de temperatura entre 25°C a 1000°C aunque no supera el 1%, lo que representa un mínimo en el efecto de contracción-expansión comparable a otros obtenidos en materiales de origen romano similares (Vigil de la Villa et al., 1998). Este tipo de curvas de dilatación-contracción presentan dos picos en el rango de 550 a 650°C y 650 - 700°C , respectivamente. El efecto expansivo próximo a 600°C se puede atribuir a la transformación polimórfica del cuarzo. El material contrae hacia 750°C y en ese momento la sinterización se detiene. La presencia de carbonato cálcico causa un segundo efecto expansivo cercano a 700°C , debido a la formación de CO_2 .

Para el análisis químico la técnica elegida es la Espectroscopía de Absorción Atómica (FAAS), usando un espectrómetro Perkin-Elmer 503, determinando elementos mayores y menores, incluyendo Al, Ca, Cu, Cr, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Ti y Zn. Potasio y sodio se miden usando el mismo instrumento en el modo de emisión en llama y el silicio se determina por diferencia. Previamente la muestra fue disuelta con ácido fluorhídrico en vaso abierto y calentando hasta sequedad, para luego adicionar agua regia. El residuo se disolvió con ácido clorhídrico concentrado.

Los resultados se han representado en la Figura 12, donde cada caja incluye una media del 50%, con el valor medio representado en la línea horizontal dentro de la misma. Las líneas verticales extendidas en cada extremo de la caja (llamadas whiskers) incluyen los rangos de los datos de los cuartiles 1.5. Los contenidos de SiO_2 se representan en la parte derecha del diagrama, y las muestras de los talleres de Córdoba y Palencia, manifiestan una dispersión similar con asimetría negativa. Los elementos mayoritarios se dibujan en la parte central, detectándose gran variabilidad en el contenido en CaO, posiblemente por los engobes. La dispersión y la media de los

valores es alta en muestras de Córdoba y algunas de Palencia, ambas con asimetría positiva. Los elementos minoritarios seleccionados como indicadores del material originario, se representan en la parte derecha del dibujo. En este sentido concentraciones de Cu, Pb y Zn son más altas en las muestras de Córdoba que en las de Palencia. Cr y Ni no se detectan excepto en cuatro muestras aisladas de Palencia, supuestamente, las de origen itálico.

Después de realizar todos los análisis químicos y mineralógicos se procedió a un estudio estadístico usando el programa SPSS, versión 11.5 para Windows. Se efectuó un análisis de discriminación lineal al objeto de establecer conexiones entre los grupos de muestras y variables (García Giménez et al., 2005). Este procedimiento se usa para clarificar los grupos de lucernas según su origen.

A partir de la composición mineralógica se han deducido funciones canónicas discriminantes (cuarzo, calcita, dolomita, feldespatos, filosilicatos, anortita, wollastonita, gehlenita y piroxeno). F1 representa el 99.8% del total de la varianza y afecta a la presencia de gehlenita y wollastonita. También destaca la asociación de filosilicatos, calcita, dolomita, feldespatos y cuarzo, minerales con diferente origen respecto a gehlenita y wollastonita. F1 permite distinguir un grupo de cuatro muestras encontradas en el yacimiento de Palencia con una composición mineralógica claramente diferente del resto (Figura 13).

Algo similar ocurre con las funciones discriminantes canónicas para la composición química. Tres diferentes categorías se han seleccionado según sus orígenes (Córdoba, Palencia e Italia). Algunas muestras, posiblemente de origen itálico, se alejan de los valores medios, debido a las elevadas concentraciones de Ni y Na_2O , comparado con muestras de Córdoba y Palencia. Otras muestras (4) de Córdoba se separan de las de Palencia, como consecuencia de la alta dispersión en las concentraciones de K_2O y de Na_2O antes mencionadas.

Los resultados analíticos estudiados en un análisis estadístico según sus correspondientes resultados ponen en eviden-

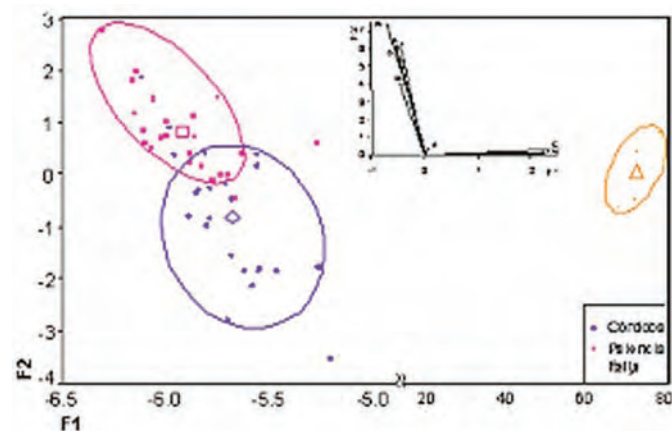


Figura 13. Análisis discriminante lineal de los componentes mineralógicos

cia los especímenes importados y las diferencias de composición entre las lucernas locales, al emplear diferentes tipos de arcillas en su mezcla, o por adición de diferentes componentes, sobre todo, cuando el lapso temporal de uso se dilata. Sólo cuatro muestras se desplazan mucho indicando que se trata de productos importados en los que la composición es diferente.

Los minerales pesados caracterizan el material originario empleado en la manufactura de lucernas. Un aumento de granate en las muestras de Córdoba, rutilo y andalucita en las de Palencia y diópsido en cuatro muestras de Italia, son los minerales discriminantes según esta técnica.

Por tanto, una combinación de técnicas de análisis físico-químico y químico aplicadas sobre lucernas, proporcionan información de la textura, inclusiones y composición química y mineralógica. Todos estos análisis han ayudado a establecer los materiales de partida usados en la manufactura de las lucernas, y su temperatura de cocción. Los análisis morfoló-

gicos, fisicoquímicos y químicos indican una clara diferencia según la localidad de origen. La diferencia en los contenidos de CaO, K₂O y Na₂O separa las de Córdoba y las de Palencia, además se reconocen valores extremos para las de Palencia pero de procedencia itálica. Las concentraciones de los elementos minoritarios como Cu, Pb y Zn son más altos en las de Córdoba que en las de Palencia y Cr y Ni no se han detectado en todos los casos excepto en cuatro de Palencia supuestamente itálicas. Las lucernas de origen itálico presentan un aspecto sospechoso, pero la pasta, es similar en cuanto a color, además tienen engobe y bonitas figuras decorativas, esto permite establecer diferencia de tecnología en su fabricación. Minerales como gehlenita y wollastonita, no se han detectado en lucernas de Palencia y Córdoba, lo que indica que han sido cocidas a menor temperatura que las de Italia. También es interesante comentar la presencia de piroxeno, un mineral asociado a rocas volcánicas, en las de Córdoba e Italia lo que indica una evidencia de su procedencia.

Bibliografía

Bernal, D. (1990). *Figuli Hispani*: testimonios materiales de manufactura peninsular de lucernas en época romana. *Opus*, 9-10, 147-160.

Bernal, D. y García Giménez, R. (1995). Talleres de lucernas en Colonia *Patricia Corduba* en época bajoimperial: Evidencias arqueológicas y primeros resultados de la caracterización geoquímica de las pastas, *Anales de Arqueología Cordobesa*, 6, 175 - 216.

Blánquez, J.J. (Ed.) (2003). *Cerámicas Orientalizantes del Museo de Cabra*, Ayuntamiento de Cabra (Córdoba), 255 páginas.

Dressel, H. (1899). *Lucernae formae*, CILXV, II1 (Inscriptiones Urbis Romae Latinae. Instrumentum Domesticum), lam. III, Berlin.

Estévez Morales, J.A. (1997). Caracterización de cerámicas comunes romanas de Extremadura, *Caesaraugusta*, 73, 67-76.

Flores Alés, V., Guiraud Pérez, A. y Barrios Sevilla, J. (1997). Estudio de una selección de ladrillos y téglas del yacimiento de Urso (Sevilla), *Caesaraugusta*, 73, 125-129.

García Bellido, A., Fernández de Aviles, A., Balil, A. y Vigil, M. (1962). *Herrera de Pisuergra. 1ª campaña* (Excavaciones Arqueológicas en España, 2), Madrid.

García, R., Cuevas, J., Vigil, R. y Garcés, A.M. (1997). Clay materials from antique pottery. *Thermochimica Acta*, 303/1, 5-10.

García Giménez, R., Vigil de la Villa, R., Recio de la Rosa, P., Petit Dominguez, M.D. y Rucandio, M.I. (2005).

Analytical and multivariate study of roman age architectural terracotta from northeast of Spain, *Talanta*, 65/4, 861 - 868

García Giménez, R., Vigil de la Villa, R., Petit Dominguez, M.D. y Rucandio, M.I. (2006). Application of chemical, physical and chemometric analytical techniques to the study of ancient ceramic oil, *Talanta*, 68(4), 1236-1246.

Genestar, C., Pons, C. y Más, A. (2005). Analytical characterisation of ancient mortars from the archaeological Roman city of Pollentia (Balearic Islands, Spain), *Analytica Chimica Acta*, 557, 373-379.

González Vilches, M.C., García Ramos, G. y González García, F. (1985). Materias primas y datos tecnológicos en piezas cerámicas antiguas del yacimiento arqueológico de Cerro Macareno (Sevilla) (II). *Bol. Soc. Esp. Cer. y Vidrio*, 24 (4), 219 - 233.

Haken, R. (1958). Roman Lamps in the Prague National Museum and in other Czechoslovak Collections. *Acta Musei Nationalis Pragae, ser. A. Historia*, 12, 1-2 Praga.

Jones, M.P. y Fleming, M.G. (1965). *Identification of Mineral Grains*, Elsevier, Ámsterdam, 242 páginas.

Molera, J., Pradell, T. y Vendrell-Saz, M. (1992). The colours of Ca-rich ceramic pastes: origin and characterization, *Applied Clay Sci.*, 13, 187 - 202.

Moore, D.M. y Reynolds, R.C. (1989). *X-Ray Diffraction and the identification and analysis of clay minerals*, Oxford University Press, New York, 332 páginas.

Morillo, A. (1992). Una colección de lucernas procedente de Herrera de Pisuergra (Palencia). , 28, 316-340, UAM

5.5 Las vidrieras y su caracterización

Fernando Cortés Pizano. CVMA

Introducción.

Cuando pensamos en vidrieras generalmente nos viene a la mente todo un mundo mágico y cautivador, lleno de juegos de luz, color e imágenes en vidrio, en el interior de las catedrales góticas. Esta imagen, si bien es en parte cierta, no hace justicia a los muchos y variados matices que nos podemos encontrar en el mundo de las vidrieras a lo largo de su evolución desde la Edad Media hasta nuestros días.

Para entender las vidrieras es importante no olvidar que su primera función es la de cumplir como ventanales de un edificio, esto es, la de actuar como simple barrera divisoria y aislante entre el exterior y el interior, permitiendo al mismo tiempo el paso de la luz. Ahora bien, si miramos más allá de sus meras funciones prácticas, podríamos definir la vidriera como el arte de la manipulación de la luz desde el interior de los edificios, el arte de la configuración lumínica, y tal vez anímica, de los espacios, así como el arte de la transmisión de mensajes o imágenes sobre una superficie translúcida. Otros autores han calificado a la vidriera como el gran arte perdido, y no deja de tener sentido esta aserción si tenemos en cuenta que de todas las vidrieras que desde la Alta Edad Media hasta la actualidad han cerrado y decorado nuestros edificios, es tan sólo una parte muy reducida la que ha llegado hasta nuestros días.

Todas estas definiciones son sin duda ciertas y responden a una realidad. Sin embargo, sigue siendo necesaria una definición general y válida de la vidriera que comprenda todas sus variantes, abarque sus más de mil años de historia y facilite por tanto un mayor entendimiento de este arte. Esta definición podría ser aquella que describiera a la vidriera sencillamente como *todo cerramiento de un vano mediante el uso de vidrios tratados con intención artística o decorativa*. Como vemos, esta definición no menciona la necesidad del uso de plomo, de pinturas o de color, ya que hemos de tener en cuenta que aparte de lo que conocemos como la vidriera tradicional emplomada existen otras muchas tipologías de vidrieras menos abundantes y conocidas como son la vidriera islámica, Tiffany, cloisonné, grabada al ácido, a la muela o con arena, la vidriera de hormigón, de ladrillos huecos y las vidrieras que incluyen técnicas mixtas más contemporáneas como el termoformado, las resinas, la fusión, la serigrafía, etc. Asimismo, la anterior definición tampoco alude al contexto arquitectónico al que van destinadas las vidrieras ya que si bien tradicionalmente se han utilizado sobre todo en la arquitectura religiosa, existen también otros muchos ámbitos dentro de la ar-



Imagen 1. Monasterio de Santa Maria la Real de Huelgas (Burgos). Vidriera de principios del siglo XIII situada en la Sala capitular.



Imagen 2. Catedral de Cuenca. Vidriera realizada por Henri Dechanet entre 1990 y 1993 y situada en el brazo sur del Crucero.

quitectura profana o civil donde la vidriera ha hallado cómodamente su lugar a lo largo de los siglos.

Una vez hemos definido el significado del término vidriera y sus múltiples variantes, es necesario, sin embargo, en lo sucesivo, limitar este capítulo al campo de las vidrieras tradicionales, esto es, aquellas compuestas principalmente por vidrio, perfiles de plomo y pinturas fundibles, ya que son, sin duda, las más abundantes en nuestros edificios históricos

1. Los materiales que conforman las vidrieras tradicionales.

Las vidrieras tradicionales están construidas básicamente con los siguientes materiales: vidrio, perfiles de plomo soldados entre sí mediante estaño, pinturas fundibles en el vidrio, masilla, elementos metálicos sustentantes y mortero

Vidrio

Desde los orígenes de la vidriera hasta finales del siglo XIX el tipo de vidrio utilizado en vidrieras era del tipo soplado mediante los métodos de manchón -o cilindro-, disco -o ciba- y dalla normanda (método éste desarrollado en



Imagen 3. Iglesia de Santa María de Grijalba (Burgos). Vidriera del siglo XV situada en el ábside de la Iglesia.



Imagen 4. Catedral de Sevilla. Vidriera de Arnao de Flandes realizada entre 1561 y 1562.

el siglo XIX). A partir del siglo XIX y hasta nuestros días estos métodos artesanales mencionados comenzaron a combinarse con diversos métodos de fabricación maquina o industrial.

En líneas generales, las materias primas principales utilizadas en los vidrios de las vidrieras son las siguientes: entre 69 y 75% de sílice (SiO_2); 12 a 15% de sosa (Na_2CO_3) o potasa (K_2CO_3); y 5 a 12% de calcio (CaCO_3). Según su composición química, podemos agrupar los vidrios utilizados en las vidrieras en dos grupos principales:

- vidrios sódico-cálcicos. Son sin duda los más abundantes a lo largo de la historia. Se caracterizan por su mayor resistencia al deterioro químico, por ser más fáciles de trabajar y por su menor precio.

- vidrios potásico-cálcicos. Utilizados paralelamente a los anteriores y principalmente en el centro y norte de Europa, entre los siglos XIII y XVI.

Por lo que respecta a los componentes secundarios presentes en el vidrio, éstos pueden intervenir como colorantes, decolorantes, opacificantes, fluidificantes, etc.

Plomo y estaño

El plomo ha sido desde los orígenes de la vidriera el material favorito utilizado como unión entre los vidrios de una vidriera debido a su maleabilidad, ductilidad y flexibilidad, bajo punto de fusión (327°C), reducido coste y resistencia a la corrosión. El plomo utilizado en las vidrieras contiene alre-

dedor de un 99% de plomo y un 1% de elementos traza menores (principalmente Ag, Sn, Sb, Cu, Zn, y Fe). Se utiliza en forma de perfiles de sección en “H” colados y estirados.

Lo que los vidrieros comúnmente llaman “estaño” para soldar las uniones entre los distintos perfiles de plomo en las vidrieras, es realmente una aleación de plomo y estaño en una proporción aproximada de 40/60%, 50/50% o 60/40% respectivamente, con un punto de fusión que oscila alrededor de los 183° C.

Capas pictóricas

Las pinturas tradicionalmente utilizadas para pintar los vidrios de las vidrieras y crear así los diferentes motivos decorativos o narrativos son principalmente: grisallas de diferentes tonos, amarillo de plata, carnaciones (también llamadas sanguinas), esmaltes y pinturas en frío. Excepto las pinturas en frío que no necesitan cocción, el resto de las pinturas para vidrio contienen en líneas generales una mezcla variable de fundentes y pigmentos, o sea de óxido de sílice y distintos óxidos metálicos como el plomo, sodio, potasio, calcio, magnesio, bario, cinc, cobre, cobalto, etc. Los amarillos de plata contienen además sulfatos y nitratos de plata, las carnaciones contienen hematita y los esmaltes una mayor proporción de fundentes.

Mediante la ayuda de un diluyente como el agua o el vinagre, y eventualmente un aglutinante como la goma arábiga, se aplica esta mezcla sobre el vidrio, generalmente sobre su cara interior, mediante distintos pinceles, y a continuación es cocida en el horno a una temperatura que oscila entre 580° C y 630° C.

Elementos metálicos (Ferramenta)

Los elementos metálicos utilizados en las vidrieras cumplen el propósito de sostener el peso de los paneles (bastidores y lengüetas), reforzarlos (chavetas -pasadores o trabillas-, pletinas, barras horizontales de refuerzo y nudos de sujeción de las barras de refuerzo) o proteger la vidriera (mallas, redes o rejas exteriores). Estos elementos metálicos eran tradicionalmente de hierro, ya fuera forjado o colado, excepto en el caso de los nudos de las barras de sujeción, para los que se utiliza plomo o alambre cobre.

Masilla

La masilla utilizada por los vidrieros, al menos desde el siglo XIV ó XV, consiste en una pasta espesa que se aplica por debajo de las alas del plomo y generalmente por ambas caras de los paneles con la finalidad de darles mayor rigidez y estabilidad y sellarlos para evitar el paso de agua y el viento hacia el interior. La masilla tradicional está compuesta principal-

mente por aceite de linaza hervido y Blanco de España. A menudo los vidrieros utilizan aditivos con el fin de colorear las masillas (pigmentos naturales o negro de humo), licuarlas y hacerlas más fácilmente aplicables (disolventes como trementina o white spirit), acelerar el proceso de secado (óxido de plomo) o retrasar su endurecimiento (elastómeros, butilos, etc.). Esta misma masilla es la que se utiliza para fijar y sellar los paneles de las vidrieras -o simplemente las planchas de vidrio en el caso de ventanas tradicionales- a los bastidores de hierro o madera.

Mortero

Los paneles de las vidrieras montadas en un ventanal de piedra o ladrillo son tradicionalmente sellados o rejuntados a lo largo de todo su perímetro mediante un sencillo mortero de arena (árido o agregado), cal (aglomerante o ligante) y agua, en proporción aproximada de 3/1 ó 4/1 de arena y cal respectivamente. En ocasiones se añade a esta mezcla algún tipo de refuerzo, como pelo animal (crin de caballo generalmente) o arena gruesa o algún aditivo, como una pequeña parte de cemento blanco.

2. Alteraciones de los materiales - patologías de deterioro.

Las principales causas de deterioro de las vidrieras podríamos resumirlas, en líneas generales, de la siguiente manera:

237

- La composición química de los distintos elementos.
- Tensiones mecánicas internas.
- Los procesos o métodos de producción o trabajo de estos elementos.
- La alteración atmosférica o meteorización - Humedad Relativa, Temperatura, Rayos Ultravioletas e Infrarrojos, presencia de gases contaminantes, etc.
- La orientación geográfica de la vidriera en el edificio.
- El efecto antrópico o antropogénico (vandalismo, intervención humana, abandono y restauraciones).
- El deterioro biológico o bioalteración (hongos, algas, líquenes y bacterias).
- Las catástrofes naturales (movimientos sísmicos, huracanes, granizo, etc.).
- Movimientos en la fábrica del edificio o en el marco arquitectónico.
- Fatiga natural de los elementos de la vidriera.
- El tiempo de exposición a las condiciones anteriores.

Veamos ahora más en detalle cuales son las principales patologías de deterioro de cada uno de los materiales que componen las vidrieras.



Imagen 5. Biodeterioro de vidrieras. (a) Monasterio de Santes Creus (Tarragona): Vidriera de la nave sur totalmente recubierta por presencia biológica; (b) Abadía de Altenberg (Alemania): panel de vidriera donde se aprecia la formación de una colonia de hongos; (c) Abadía de Altenberg (Alemania): cultivo de las muestras de hongos y microflora extraídas de la cara interior (izquierda) y exterior (derecha) de la vidriera.



Imagen 6. Restos de una vidriera abandonada de los siglos XVII ó XVIII en la Iglesia de Sant Domenec de Cervera (Lleida), actualmente en ruinas.

238

Vidrio

Las principales alteraciones que pueden presentar los vidrios de las vidrieras podemos clasificarlas, según su origen, en:

- Alteraciones físico-mecánicas: abrasión, fracturas, microfisuras, descascarillados, pérdidas totales o parciales de material, deposiciones de distintas partículas de polvo, hollín de velas, mortero, pinturas, etc.
- Alteraciones químicas: corrosión, crizzling, enmarronamientos, desvitrificación, irisación, etc.
- Alteraciones fotoquímicas: solarización

Alteraciones mecánicas

Las principales alteraciones físico-mecánicas del vidrio tienen su origen en impactos diversos, ya sean accidentales o por vandalismo, en el abandono o la falta de mantenimiento y en restauraciones excesivas o poco respetuosas. Estas causas son sin duda las de efectos más notorios y desastrosos, hasta el punto de que es casi imposible encontrar una vidriera que no presente vidrios perdidos, fracturados o rayados.

Alteraciones químicas

Crizzling

Fenómeno de deterioro químico resultado de una mezcla mal proporcionada de los componentes del vidrio -exceso de álcalis y carencia de óxido de calcio-. Se produce especialmente en vidrios de época romana y en ciertos vidrios fabricados en los siglos XVII y XVIII. El proceso de deterioro se produce en un ambiente de elevada humedad donde, al hidratarse el vidrio, los álcalis son extraídos o emigran hacia la superficie, provocando una descomposición y eventual desintegración de la estructura interna del vidrio. Los primeros síntomas perceptibles son una superficie húmeda (vidrios llorones o *weeping glasses*) y olor agrio, seguido de la aparición de una fina red de microfisuras superficiales. La fase más destructiva del proceso se produce en el momento en que, debido a un descenso de la humedad relativa, el vidrio se deshidrata y las mencionadas microfisuras se convierten ahora en un visible craquelado que poco a poco va opacificando la superficie del vidrio.

Irisación

Fenómeno de deterioro del vidrio, especialmente de su cara externa, mediante el cual se produce una descamación del mismo en capas. Estas capas, al contener aire acumulado

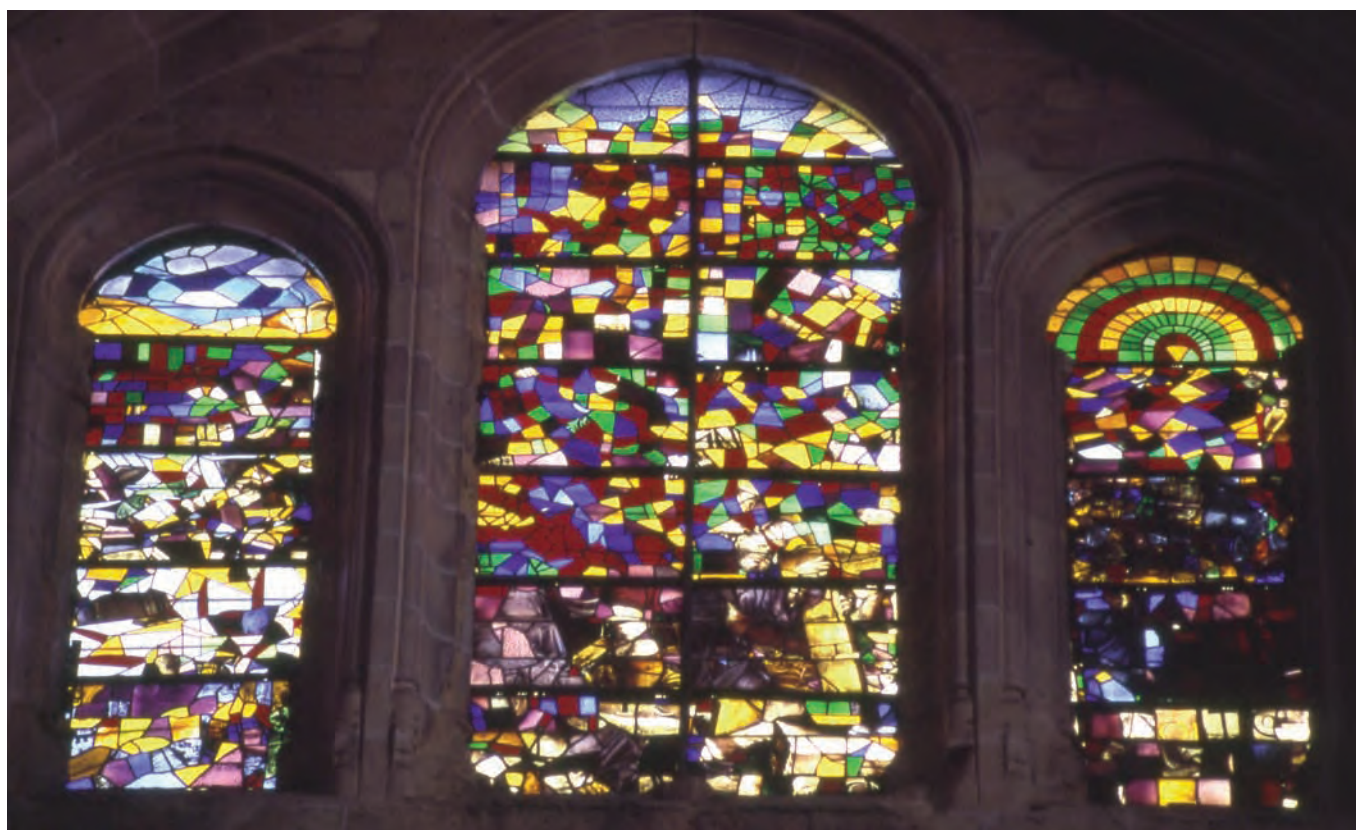


Imagen 7. Catedral de Segovia. Restos de una vidriera flamenca de mediados del siglo XVI. La lamentable intervención realizada hace ya unas décadas sobre una gran parte de las vidrieras de la Catedral de Segovia representa probablemente uno de los casos más nefastos y poco respetuosos de “restauración” de vidrieras históricas que podemos encontrar en España.

239

entre sí, provocan un efecto de difracción de la luz y generan una alteración estética y cromática del vidrio, dando lugar a su conocida apariencia multicolor o de efecto arco iris. Desde el punto de vista químico, la iriscación es debida a la presencia de una capa de gel de alto contenido en sílice en la superficie del vidrio, la cual sufre un fenómeno de descomposición debido a su exposición a adversas condiciones atmosféricas. En una fase más avanzada, el proceso de iriscación produce una irreversible desintegración pulverulenta del vidrio.

El fenómeno de la iriscación, limitado casi exclusivamente a los vidrios enterrados y extraídos en yacimientos arqueológicos, supone una seria alteración química del mismo, generalmente acompañada de una cierta pérdida de materia vítrea. En los vidrios de las vidrieras, sin embargo, este fenómeno es prácticamente inexistente, y cuando se produce se limita a una ligera alteración cromática de la superficie, sin descamación de la misma y sin que ésta llegue a provocar un serio deterioro químico del vidrio.

Desvitrificación

“Proceso natural de deterioro de los materiales silíceos en virtud del cual, a partir de una fase estructuralmente desordenada, se forma una fase sólida estable, con una ordena-

ción geométrica regular. Este proceso se produce como consecuencia de una disminución de la energía del sistema cuando un fundido se enfría por debajo de su temperatura de *liquidus*. Como las sustancias vítreas se encuentran congeladas en un estado de subenfriamiento con un contenido energético mayor que el que corresponde a su equilibrio, termodinámico, pueden evolucionar, bajo condiciones favorables, hacia la formación de especies cristalinas estables. En tales casos la cristalización recibe el nombre particular de *desvitrificación*, ya que constituye un fenómeno que se opone a la propia naturaleza del vidrio. La superficie del vidrio, especialmente de los sódico-cálcicos, se va hidratando con el paso del tiempo y empieza a cristalizar parcialmente”¹. Por otro lado, la desvitrificación también puede producirse en la superficie de los vidrios como consecuencia un mal proceso de recocido -enfriamiento-. Por lo que respecta a la apariencia de los vidrios desvitrificados, ésta es de aspecto opaco, escarchado, borroso o iridiscente.

¹ Fernández Navarro, J.M., *El vidrio*. C.S.I.C. Centro Nacional del Vidrio. Madrid, 1991, p. 114.



Imagen 8. Cartuja de Miraflores (Burgos). Vidriera de la cara sur realizada hacia 1485 y atribuida al vidriero flamenco Nikolaas Rombouts. En este detalle podemos apreciar el avanzado estado de la corrosión del vidrio en forma de picaduras y cráteres.

Corrosión

El proceso de corrosión de vidrios es un fenómeno tan llamativo y espectacular como destructivo e irreversible. En las últimas décadas esta patología ha sido relativamente bien estudiada - quizá no sea exagerado decir que se trata de uno de los problemas de vidrio que más proyectos de investigación ha generado- si bien sigue presentando ciertas incógnitas a los investigadores. Si quisiéramos explicar en pocas palabras en qué consiste este proceso, podríamos decir que se trata de un ataque químico irreversible al vidrio producido como consecuencia de un intercambio de iones entre la superficie del vidrio y los elementos de la atmósfera. Los efectos de esta reacción variarán dependiendo de si el proceso se produce en un medio ácido o ligeramente alcalino. No obstante, y a pesar de lo alarmante del proceso, hemos de señalar que son principalmente los vidrios potásico-cálcicos producidos entre los siglos XIII y XV, los de

composición más sensible y por tanto los de mayor riesgo de ser atacados por la corrosión -por desgracia, también es cierto que son estos siglos los de mayor florecimiento y esplendor de la vidriera.

Si miramos un poco más en profundidad en este complejo fenómeno, veremos que en primer lugar es necesario que se produzca una hidratación del vidrio: moléculas de hidrógeno, en forma de minúsculas gotitas de agua de condensación, con un cierto contenido en gases nocivos como el azufre, carbono y nitrógeno, penetran en el vidrio. En el caso de los ataques en un medio ácido, este proceso de hidratación, que va acompañado de una desalcalinización del vidrio, forma en la superficie exterior del vidrio una película protectora conocida como *capa de gel*, formada principalmente por sílice -presente en un 70 a 85%, en oposición a un 40 a 45% en la masa de vidrio- y agua. Generalmente los elementos que forman la capa de gel no suelen tener una naturaleza colorante, por lo que su pre-

sencia no suele afectar a la translucidez del vidrio, si bien si le confieren a la superficie una textura mate o irisada. Los cambios en los niveles de humedad y temperatura, esto es, periodos de sequedad y humedad, a los que están expuestos los vidrios de las vidrieras, provocan la contracción y dilatación de la capa de gel y la subsiguiente formación de fisuras en la misma, a través de las cuales puede penetrar el agua y fomentar la extracción de productos de la masa del vidrio hacia el exterior.

La subsiguiente entrada de protones de hidrógeno en el vidrio determina la salida de iones alcalinos y un aumento creciente de la concentración de grupos OH^- (hidróxidos) en el medio acuoso. Si éste agua no se renueva, sino que permanece estacionaria, en pequeñas cantidades y en contacto con el vidrio, se va haciendo cada vez más básica y por lo tanto más agresiva, produciendo la destrucción progresiva de la red vítrea. La mencionada acumulación de iones alcalinos sobre la superficie del vidrio, hace aumentar el valor del pH de la solución acuosa la cual, al alcanzar el nivel crítico de basicidad ($\text{pH} = 9$), puede reactivar el ataque químico al vidrio, continuando con la extracción de iones alcalinos y de calcio. De la misma manera, en una solución acuosa bastante ácida ($\text{pH} = 3$), se activa la extracción de dichos iones.

En una segunda fase se produce un fenómeno conocido como *lixiviación* (*Leaching*). Los iones alcalinos y alcalinotérreos, especialmente de potasio y calcio, por efecto del agua acidulada que en forma de iones de OH^- penetran e hidratan la capa de gel, se desplazan hasta la superficie a través de minúsculas grietas, fisuras y picaduras en la capa de gel, formando hidróxidos que al reaccionar con el anhídrido carbónico y anhídrido sulfúrico presentes en la atmósfera, se transforman respectivamente en carbonatos y sulfatos cálcicos. De este modo, el potasio y el calcio extraídos del vidrio acaban transformándose en yeso, singenita, calcita, etc.

Se origina así una costra en la superficie del vidrio hidratada, rica en sílice amorfa y con un alto contenido en carbonatos y sulfatos cálcicos, los cuales son de naturaleza salina, cristalina e insoluble. Mientras que el carbonato cálcico es insoluble en agua, el sulfato cálcico, debido a su carácter más o menos soluble, tiende a cristalizar. Estas sales, al cristalizar en el interior de las microfisuras de la capa de gel, provocan a su vez un deterioro mecánico del vidrio. El proceso de disolución y nueva cristalización del sulfato cálcico tiende a repetirse, haciendo aumentar el grosor de la costra la cual, durante el proceso, va atrapando restos de polvo y hollín. Esto crea una capa superficial en el vidrio formada por costras múltiples y superpuestas, de elementos solubles e insolubles, las cuales, con el tiempo, acaban desprendiéndose. Estas costras superficiales, fruto de una segunda reacción, conocidas también como *productos secundarios de la corrosión*, afectan seriamente a la translucidez del vidrio debido a su elevada capacidad de absorción lumínica.

Por lo que respecta a la identificación visual o el aspecto que presentan los vidrios atacados por corrosión, podemos encontrarnos, por ambas caras del vidrio, diferentes patologías, según las fases del ataque, que van, de forma creciente y progresiva, desde las micropicaduras, picaduras y cráteres hasta las costras de diversa coloración y grosores.

Enmarronamiento

Se trata de una alteración química del vidrio debida a la presencia de fosfato de manganeso hidratado en la capa de gel, cuyo resultado es un enmarronamiento del vidrio y la consiguiente pérdida de translucidez. Esta coloración marrón, producida por la oxidación del manganeso, produce un espectacular cambio en la estética de los vidrios, si bien afortunadamente tiene lugar casi exclusivamente en vidrios medievales de los siglos XIII y XIV, de composición potásico-cálcica. El manganeso presente en la capa de gel suele venir acompañado de fósforos y hierro, elementos de carácter colorante y poco soluble, lo que unido a la naturaleza policristalina de las capas de alteración, determina una fuerte absorción luminosa que se traduce en un oscurecimiento del vidrio. Estos compuestos de manganeso son difícilmente solubles en agua.

Según Perez y Jorba y Bettembourg (1990)², una posible explicación del fenómeno de los enmarronamientos, es la constatación de que el manganeso puede llegar a oxidar por la acción de algunos microorganismos, los cuales metabolizan el hierro y el manganeso, causando la opacificación del vidrio.

Alteraciones fotoquímicas

Solarización

Proceso fotoquímico o de fotooxidación en el que determinados iones del vidrio experimentan un cambio irreversible de su estado de oxidación como consecuencia de exposiciones prolongadas a la luz ultravioleta o a otras radiaciones de elevada energía procedentes del sol. El cambio de valencia producido lleva consigo una modificación del color, principalmente en los vidrios que contienen óxido de manganeso (MnO) y óxido de cerio (CeO_2), volviéndose los primeros de color azul violeta y los segundos amarillentos. Estos óxidos, especialmente el manganeso, fueron tradicionalmente usados como decolorantes del óxido de hierro presente en el vidrio.

² M. Perez-Y-Jorba, J.M. Bettembourg, Opacification des verres médiévaux. Rôle du manganèse, en "Actas del Coloquio internacional "Technique et Science. Les. Arts du verre," celebrado en Namur (B), 1990, pp. 119-126.



Imagen 9. Catedral de León. Vidriera del siglo XIII de una de las capillas absidiales de la girola. Los rostros de las dos figuras muestran claramente el alarmante cambio de coloración del vidrio producido por el enmarronamiento del manganeso.

242

Plomo y estaño

Los principales factores de deterioro de la red de plomo de las vidrieras son de tipo mecánico: la acción de empuje del viento y las sucesivas fases de calentamiento y enfriamiento —dilatación y contracción— del plomo debido a la acción de los rayos solares, emplomado y manipulación inadecuados, uso de productos mecánicos de limpieza excesivamente abrasivos, etc. En el caso de los agentes atmosféricos, la acción continuada de estos elementos ocasiona, con el paso de los años, fatiga, stress y debilitamiento de la red de plomo, que se refleja en deformaciones, abombamientos, fisuras y fracturas. Con respecto a los emplomados, hemos de tener en cuenta que una vidriera emplomada con líneas rectas, horizontales o verticales, cruzando el panel, genera con el tiempo un abombamiento o plegamiento del mismo, al igual que un exceso o carencia de estaño puede producir fracturas en las uniones entre plomos.

Por lo que respecta al deterioro químico del plomo, hemos de tener en cuenta que si bien el plomo se caracteriza por su resistencia a la corrosión y por la relativamente rápida formación de una película protectora de oxidación, existen ciertos factores y sustancias que sí pueden precipitar el ataque químico del plomo. Como sucede con el resto de los metales,

el ataque químico del plomo se acelerará en situaciones de elevada humedad y/o presencia de ciertos gases nocivos en la atmósfera. Entre estos gases lo más dañinos son algunos ácidos orgánicos, como el acético, fórmico, tánico, húmico u oxálico. Asimismo, algunos productos disociados del azufre y el cloro. Un caso especial lo forman los gases —como el ácido acético, fórmico y formaldehído—, desprendidos por algunas especies de maderas como el roble o maderas tropicales y por las resinas sintéticas que puedan contener (conglomerados, contrachapados y DM). Otros factores de deterioro químico son el contacto prolongado con morteros de elevado contenido en cal viva o el cemento Pórtland. Por último, el contacto prolongado del plomo con otros metales, en ambiente de elevada humedad, puede inducir a una corrosión electrolítica (descomposición química de un metal mediante el paso de una corriente eléctrica).

La composición química del plomo es asimismo uno de los factores decisivos en su resistencia ante los ataques anteriormente mencionados. Así pues, entre los elementos traza o menores de la composición del plomo, un elevado porcentaje de antimonio, cobre o estaño en la aleación hacen al plomo más resistente al deterioro pero también menos elástico y más rígido. A su vez, la plata aumenta la flexibilidad y resis-

tencia a tensiones mecánicas, si bien ésta no está presente en los plomos comerciales.

Los efectos más destacados de este deterioro químico son, por orden de importancia: oxidación, carbonatación, sulfatación. En líneas generales, el proceso de oxidación sucede en varias fases:

1. Por reacción entre el plomo y la atmósfera, se forma una película protectora de óxido de plomo en la superficie de coloración negra grisácea. Esta película de óxido de plomo suele estar formada por anglesita (PbSO_4), lanarkita ($\text{Pb}_2\text{O} \cdot \text{SO}_4$) y litargirio (PbO)

2. Esta película sigue reaccionando con el dióxido de carbono (CO_2) presente en la atmósfera y puede formar una segunda película protectora de carbonato de plomo, de coloración

blanca. Allí donde el plomo ha estado oculto por el mortero, y la humedad es más elevada, es muy frecuente que se forme esta capa de carbonato de plomo, formada por sales inorgánicas muy higroscópicas e insolubles. Estas dos películas aíslan al plomo y evitan el posible avance de la corrosión. En una última fase el plomo puede llegar a producir una película de sulfato de plomo.

A la hora de llevar a cabo cualquier proceso de limpieza de los paneles de una vidriera, hemos de tener en cuenta que en ningún caso hemos de eliminar la capa de oxidación que recubre la superficie del plomo, ya que ésta actúa de barrera protectora ante posteriores ataques químicos.

Por otro lado, el reemplomado de un panel de vidriera -la sustitución de la red de plomo existente por una nueva- es una intervención, lamentablemente muy frecuente, de carácter irreversible que sólo debería ser realizada en casos extremos y siempre que esté muy bien justificada. Los perfiles y otros elementos de plomo eliminados, o al menos una parte representativa de los mismos, deberán ser documentados y archivados convenientemente.



Imagen 10. Catedral de Lincoln (Reino Unido). Vidriera de finales del siglo XIX. En esta imagen se aprecia la grave deformación y abombamiento de la red de plomo de la vidriera debido al envejecimiento de la misma, la fatiga de los materiales y la orientación de la vidriera en la cara sur del edificio.



Imagen 11. Monasterio de Haina (Alemania). Fragmento de una vidriera con plomos del siglo XIII soldados con estaño, seriamente afectados por oxidación y corrosión además de presentar fracturas puntuales en las zonas de unión entre ambos metales.

La pérdida o grave deterioro de las capas pictóricas de una vidriera supone uno de los problemas más complejos a los que se ven enfrentados los restauradores. Al plantear conflictos tanto de tipo técnico como estético. Desde la vidriera del período románico hasta la vidriera contemporánea, la presencia de pinturas, ya sea forma de ornamentos, detalles decorativos o bien en figuras, paisajes, etc., es el elemento artístico que desarrolla y define la iconografía de la obra y proporciona una parte muy importante de la lectura de la vidriera. A menudo, especialmente en la vidriera tardomedieval y renacentista, es a través de ellas donde realmente se revela la calidad técnica y artística de cada maestro vidriero ya que a menudo el resto de las operaciones como el corte del vidrio, emplomado, soldado, etc. eran realizadas por asistentes o aprendices. Una vidriera que ha perdido sus pinturas suele percibirse como un simple ensamblaje de vidrios emplomados privados de su capacidad de transmisión estética o iconográfica. Su pérdida, por lo tanto, puede afectar seriamente a la lectura global o parcial de la obra.

Las causas principales del deterioro de las capas pictóricas están relacionadas principalmente con el proceso de cocción y, en un segundo lugar, con la calidad de los pigmentos utilizados y las condiciones climáticas de exposición de la vidriera. Las capas pictóricas tienen como soporte al vidrio por lo que su durabilidad dependerá de la correcta unión con éste durante el proceso de cocción.

244

Por lo que respecta al proceso de cocción, son dos los factores a tener en cuenta para entender el deterioro de las pinturas sobre el vidrio, ambos relacionados con la curva de cocción utilizada a la hora de introducir las piezas de vidrio en el horno. Por un lado, una estancia demasiado corta en el horno (tiempos inferiores a una o dos horas) o un enfriamiento demasiado rápido de los vidrios. Por otro lado una temperatura máxima en el horno demasiado baja o demasiado elevada (por ejemplo, inferior a los 500° C o superior a los 800° C). Estas irregularidades pueden dar lugar a una mala adherencia de las pinturas sobre el vidrio y originar fuertes tensiones internas tanto en el vidrio como en las pinturas, que si bien no son perceptibles a corto plazo, si lo son, y de manera alarmante, años después.

Por otro lado no hemos de olvidar que las condiciones ambientales de exposición de una vidriera, especialmente los bruscos cambios de temperatura y humedad, y la consiguiente sucesión de fases de dilatación-contracción e hidratación-sequedad, también pueden desempeñar un papel importante a la hora de entender el deterioro de las pinturas.

Un último factor de deterioro de las pinturas bastante frecuente, especialmente en vidrieras antiguas y por lo tanto más sensibles, son los métodos de limpieza abrasivos, ya sean de tipo químico o mecánico, utilizados en intervenciones anteriores.

Los consecuencias más destacadas de todas estas causas de



Imagen 12. Iglesia de Magne (Francia). Panel de vidriera realizada por J. P. Florence en el último tercio del siglo XIX, en el cual las pinturas utilizadas en los rostros y manos de ambas figuras muestran un avanzado estado de desprendimiento y pérdida de material.

deterioro que hemos comentado son el desprendimiento o separación gradual de las pinturas del soporte vítreo en forma de escamas, craquelado o bien deshaciéndose en forma pulverulenta. Es importante destacar también que de entre todas las pinturas utilizadas para pintar el vidrio, son las grisallas y los esmaltes, especialmente los azules, las que mayores problemas de conservación suelen presentar, mientras que los amarillos de plata son los más resistentes.

Elementos metálicos (*Ferramenta*)

Como vimos anteriormente, los elementos metálicos de las vidrieras son generalmente de hierro y por lo tanto las causas más destacadas de su deterioro están generalmente vinculadas a los procesos comunes de deterioro de este metal en condiciones de exposición en exterior, principalmente oxidación, corrosión y electrólisis.

Durante la fase de oxidación, el hierro aumenta de volumen, lo que en el caso de los bastidores, anclados en los maineles y en el muro perimetral de la vidriera, puede producir fracturas en la piedra. Otro problema derivado de la oxidación del hierro es la adhesión de este óxido, desprendido de las barras lengüetas, chavetas o mallas de protec-

ción, al vidrio o a la piedra, originando manchas de lavado de difícil eliminación.

Asimismo, otros factores como las vibraciones o movimientos en la fábrica del edificio pueden originar doblamientos, fisuras y fracturas en dichos metales, con el consiguiente riesgo de fracturas o desprendimientos en los paneles de la vidriera y en morteros, maineles y tracería.

Masilla

El proceso de deterioro de la masilla en las vidrieras está vinculado al del envejecimiento de sus dos componentes principales, el aceite de linaza y el Blanco de España. El aceite de linaza sufre inicialmente un proceso de secado por oxidación al absorber oxígeno de la atmósfera, lo que hace que polimerice y endurezca de forma natural como ligante del Blanco de España.

Generalmente el promedio de expectativa de vida útil de una masilla expuesta a la intemperie oscila entre los 50 y 80 años, si bien este periodo puede acortarse o alargarse dependiendo de las condiciones de conservación y exposición de la vidriera (temperatura y humedad ambiental, incidencia de los rayos solares, presión del viento, orientación en el edificio, etc.). Los agentes atmosféricos reaccionan con la masilla y acaban por transformarla en sulfatos, haciendo que pierda su adherencia al vidrio y al plomo, lo que resulta en su desprendimiento y la penetración del agua de lluvia hacia el interior de la vidriera. Asimismo, en presencia de unas condiciones adecuadas, la masilla puede actuar como nutriente y favorecer la formación de colonias de hongos, musgos y líquenes en la zona de intersección entre el vidrio y el plomo.

Una masilla envejecida tiende a endurecer en exceso, cuartearse, despegarse del vidrio, perder elasticidad y eventualmente desprenderse, ya sea en forma pulverulenta o en bloques. El endurecimiento de una masilla con el paso de los años ofrece una rigidez excesiva a los vidrios y al panel, impidiendo su movimiento natural ante las presiones del viento y no evitando las vibraciones de los vidrios, lo que puede comportar la rotura de los mismos.

Morteros

La durabilidad de los morteros utilizados para el rejuntado de los paneles de las vidrieras al muro depende de varios factores, siendo la calidad y las proporciones de mezcla de los materiales (arena/cal) y las condiciones climáticas y ambientales los más decisivos. Su comportamiento y envejecimiento es bastante similar al de la mayoría de los morteros de cal utilizados para rejuntados en la construcción. Las patologías más comunes que nos podemos encontrar son desprendimientos o desplazamientos de mortero en la zona de rejuntado entre piedra y panel, craquelado y pulverización.

En la mayoría de los casos, las consecuencias más comunes son la entrada de agua de lluvia hacia el interior de la vidriera, el excesivo movimiento o flexibilidad de los paneles al ir desprendiéndose mortero o, en el caso contrario, la fractura de vidrios perimetrales cuando nos encontramos con morteros de cal poco elásticos o con morteros de cemento.

3. Métodos de examen científico aplicados al estudio de las vidrieras.

Todos los profesionales involucrados de una manera u otra en el campo de la Conservación y Restauración de Bienes Culturales nos valemos de los estudios realizados sobre las obras desde diferentes ángulos y con diferentes objetivos. Desde los estudios más sencillos hasta los más costosos y sofisticados, el objetivo común de todos ellos es sin duda el profundizar en un mejor conocimiento de la obra. De entre los posibles tipos de estudios y técnicas de caracterización que pueden llevarse a cabo para el mejor conocimiento de las vidrieras, los que centran nuestro interés en esta publicación son aquellos realizados desde el campo de las llamadas Ciencias Experimentales.

Estos estudios sobre la obra los podemos llevar a cabo tanto antes de la intervención –lo que generalmente conocemos como estudios preliminares–, durante la intervención o una vez concluida la misma –estudios de seguimiento y monitorización–. Los resultados y datos obtenidos en estos estudios pueden ser una herramienta de trabajo muy importante durante el proceso de intervención, por lo que deberían quedar reflejados en la Memoria Final de la Intervención. No hemos de olvidar además que esta información recopilada puede ser de gran ayuda para futuros restauradores e investigadores de la obra en cuestión.

Estudios preliminares

El estudio detallado de una obra es un paso esencial e ineludible antes de proceder a cualquier tipo de intervención sobre la misma, ya sea de restauración o de conservación. La importancia de la realización de estudios preliminares reside en el hecho de que la información obtenida nos proporciona las pautas principales de intervención y nos permite llevar a cabo una correcta planificación del trabajo de restauración, minimizando riesgos para con la obra y evitando posibles imprevistos e improvisaciones durante el proceso de intervención.

Tan importante como conocer la autoría de una obra, su datación y estilo, es el conocer los materiales que la componen, su composición y sus alteraciones. De aquí podemos deducir que, en líneas generales, podemos dividir estos estudios preliminares en dos campos de trabajo paralelos: los estudios históricos y artísticos y los estudios materiales y técnicos. Los

resultados obtenidos en ambos estudios deberían ser perfectamente compatibles entre sí, por lo que es competencia compartida de todos los profesionales involucrados en el proyecto la correcta interpretación y aplicación práctica de los datos obtenidos durante la intervención sobre la obra.

Los *estudios históricos y artísticos* tienen como objetivo la recopilación de todos los datos posibles sobre la datación o dataciones de la obra; el autor o autores, diseñadores, ejecutores o realizadores de la misma; la historia material de la obra; sus posibles cambios de ubicación, compras, ventas y préstamos; las restauraciones realizadas; los donantes, comitentes y propietarios involucrados; su estilo artístico y el marco socio-cultural en el que fue realizada; el estudio iconográfico, heráldico y paleográfico de la obra; la técnica de ejecución dentro del contexto histórico y artístico en que fue realizada; la recopilación bibliográfica sobre la obra, etc. Así pues, la metodología de trabajo y de recopilación de datos necesaria para estos estudios oscila principalmente entre el trabajo realizado en bibliotecas y archivos y la observación y estudio directo de la obra.

Los *estudios materiales y técnicos*, por su lado, pretenden aportar toda la información posible sobre los materiales que componen la obra, sus características, propiedades, composición, datación, patologías de deterioro, estado de conservación, anteriores restauraciones, etc. Los diferentes métodos a nuestro alcance para el estudio científico del vidrio podríamos clasificarlos según diferentes criterios: *“atendiendo bien a los fundamentos fisicoquímicos en que se basa su funcionamiento bien al tipo de información que suministran, o bien a su preferente aplicación al estudio de la estructura interna o al de la estructura superficial del material. Sin embargo, no siempre es fácil establecer criterios rigurosos de asociación o de diferenciación, ya que, en muchos casos, puede obtenerse la misma información a partir de técnicas muy diferentes y, en otros, técnicas basadas en principios comunes conducen a una diversificación informativa”*³.

No obstante y con el fin de simplificar, podríamos comenzar nuestra recopilación de información sobre la vidriera por la realización de un sencillo pero necesario estudio organoléptico de la misma -propiedades de la obra que se pueden percibir por los sentidos-. A continuación, la metodología de trabajo y de recopilación de datos subsiguiente abarcaría un gran espectro de técnicas que podemos clasificar de la siguiente manera⁴:

- Técnicas de observación directa de la obra
 - Microscopía de luz ordinaria
 - Microscopía electrónica de barrido (SEM)
 - Microscopía electrónica de transmisión (TEM)
- Técnicas analíticas
 - Métodos químicos:
 - Análisis convencional por vía húmeda,
 - Espectrometría de absorción atómica (AAS)
 - Espectrometría de emisión atómica de plasma generada por inducción (ICP)

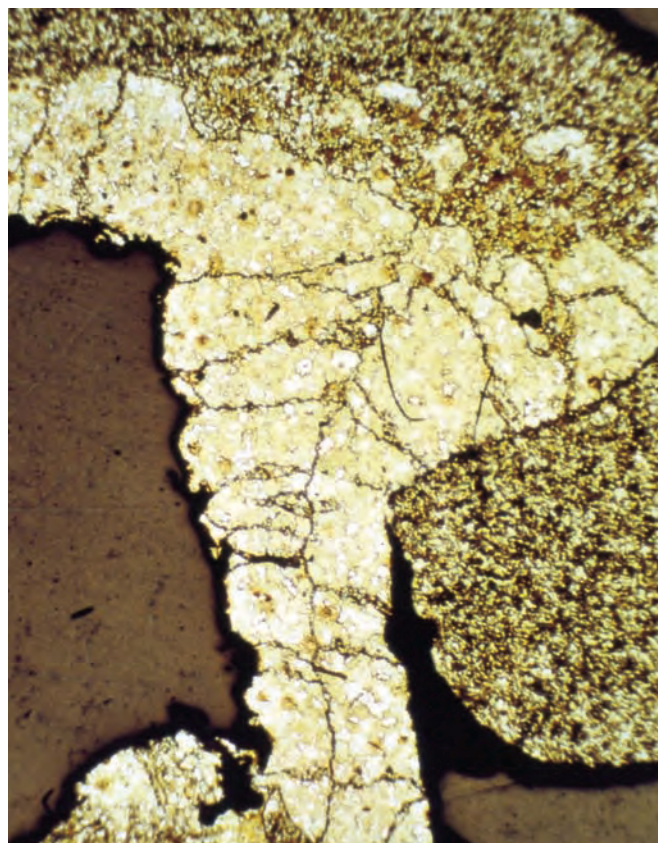


Imagen 13. Monasterio de Pedralbes (Barcelona). Corte en sección -fotografía microscópica de 25 aumentos- de un perfil de plomo procedente de una vidriera de principios del siglo XIV. La zona más clara corresponde al perfil de plomo mientras que la más oscura, en la parte superior y derecha de la imagen, es la soldadura de estaño, en cuyos microcristales se aprecian las dos coloraciones bien marcadas que forman la aleación de plomo y estaño.

Métodos físicos:

- Determinación de isótopos
- Análisis por reacción nuclear (NRA)
- Análisis por activación de neutrones
- Difracción de Rayos X (XRD)
- Espectrometría de fluorescencia de rayos X
- Espectrometría de fluorescencia de rayos x por dispersión de energías (EDXR)
- Espectrometría de masas de iones secundarios (SIMS)
- Espectroscopía (UV, VIS, IR, ESR, Mössbauer)
- Espectroscopía de Fotoelectrones (XPS) y Electrones

³ Fernández Navarro, J.M., El vidrio. C.S.I.C. Centro Nacional del Vidrio. Madrid, 1991, p. 111

⁴ Fernández Navarro, J.M., Constitución química de las vidrieras y métodos para su análisis y para el estudio de sus alteraciones, en Actas del Congreso Internacional "Conservación de vidrieras históricas", celebrado en la U.I.M.P. de Santander entre los días 4 y 8 de julio de 1994, pp. 85-113.

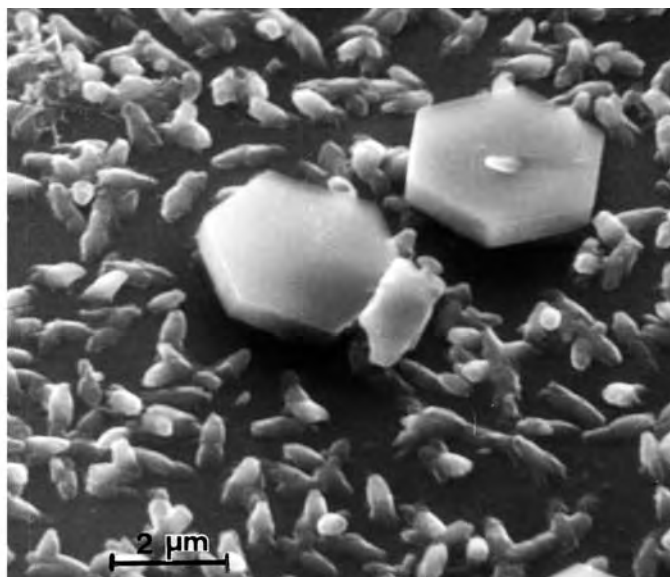
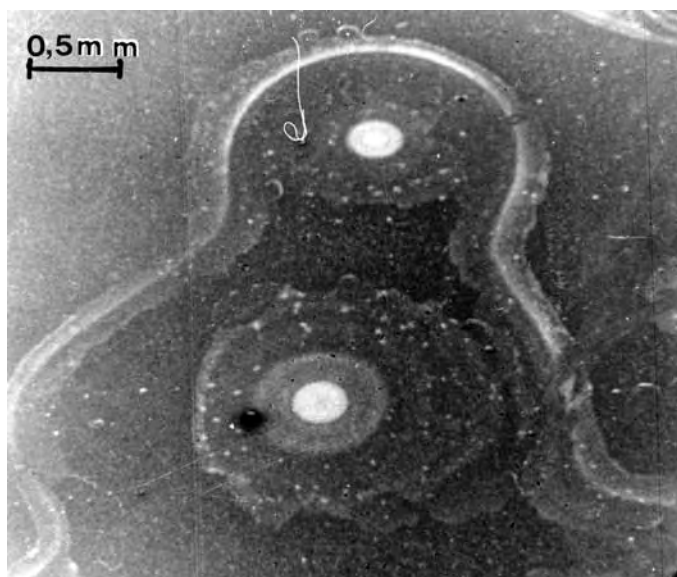


Imagen 14. Proceso de corrosión del vidrio. Fotografías obtenidas mediante Microscopía electrónica de barrido (SEM). Izquierda: huella dejada por gotas de agua de condensación sobre la superficie de un vidrio sílico-sódico-cálcico; derecha: cristales de carbonato cálcico formados por el ataque prolongado de las gotas de agua.

- Auger (AES)
- Microsonda electrónica (EPM)
- Técnicas de para el estudio de las propiedades
 - Densidad
 - Índice de Refracción
 - Coeficiente de Dilatación

Los métodos utilizados para los estudios visuales o fotográficos de las vidrieras van desde la simple lupa de aumento (entre 4 y 15 x), hasta la macrofotografía y la microfotografía mediante el uso de diferentes microscopios: estereoscópicos o binoculares (hasta 200 x), ópticos (hasta 4000 x) y electrónicos (entre 30 y 400.000 x). Las radiaciones lumínicas utilizadas por los distintos métodos fotográficos y que pueden encontrar su aplicación en el estudio de las vidrieras son: fotografía de Infrarrojos –en combinación con las técnicas de Reflectografía y la Termografía de IR-, fotografía de Reflexión y de Fluorescencia Visible con Radiaciones Ultravioletas, fotografía con luz polarizada y fotografía con luz monocromática.

Aparte de todos estos métodos, existen otros aquí no enumerados que aparecen mencionados en la literatura específica sobre el tema:

- Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)
- Difracción de Rayos X bajo Pequeño Ángulo (SAXS)
- Espectrofotometría de IR
- Espectroscopía de Emisión (Espectrografía)
- Espectroscopía Electrónica para el Análisis Químico (ESCA)
- Espectroscopía de Dispersión Iónica (ISS)

- Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier
- Espectroscopía Raman
- Espectroquímica por Radiaciones Ionizantes (IBSCA)
- Espectrometría de Dispersión de Rayos X (EDX)
- Espectrometría de Resonancia Paramagnética Electrónica (EPR)
- Cromatografía de gases - Espectrometría de Masa (GC/MS)
- Fluorescencia de Dispersión de Rayos X (EDXR):
- Fluorescencia de Rayos X (XRF)
- Fluorescencia de Rayos UV (UVF)
- Análisis por Activación Neutrónica (NAA)
- Detector de Dispersión de Energía (EDAX)
- Cromatografía Líquida de Alta Presión (HPLC)
- Resonancia Magnética Nuclear (NMR)
- Resonancia Electrónica de Spin (ESR)
- Retrodispersión de Radiaciones Beta

247

Por su parte, Newton y Davidson⁵ proponen una serie de sencillos métodos para el estudio del vidrio, clasificándolos, según su naturaleza, en físicos, químicos e instrumentales:

- *Mediciones de la densidad del vidrio.* Utilizado para identificar ciertos tipos de vidrio, como por ejemplo el vidrio de plomo, pesándolo en agua y al aire.

⁵ Newton, R. y Davidson, S. Conservation of glass. Butterworths, Londres, 1987, capítulo 6, pp. 186-197.

- *Mediciones del índice de refracción del vidrio.* Utilizado para elegir, por ejemplo, el tipo de resina más adecuado para su pegado.

- *Análisis del vidrio mediante inmersión en líquidos* (con aproximadamente el mismo índice de refracción que el vidrio) a fin de poder apreciar determinados detalles de la masa vítrea.

- *Visualizador de tensiones.* Sirve para detectar tensiones en los vidrios mediante el estudio de aquellas zonas con índices de refracción distintos.

Métodos químicos

- *Papeles universales indicadores del pH,* para determinar el pH de las disoluciones empleadas para limpieza o restauración del vidrio.

- *Determinación del ión de cloro.* Utilizado en el caso de vidrios extraídos del fondo del mar y con un alto contenido de sal.

- *Detección de vidrios de plomo* mediante una disolución de ácido fluorhídrico y sulfato amónico. Si se detecta la presencia de plomo, la disolución se tornará de color negro.

Métodos instrumentales

- *Radiación fluorescente en luz ultravioleta.* Este método, consistente en la observación de la coloración de la radiación fluorescente, se utiliza para obtener información sobre algunos de los agentes principales de refinado del vidrio y el tipo de atmósfera y la temperatura en el horno durante su fusión.

- *Monitorización de la radiación en vidrios potásicos.* Sencillo método utilizado para detectar si un vidrio es de composición potásica o sódica, esto es, si es un original medieval o una adición posterior. Para ello se utiliza un parche monitorización que ofrece resultados tras un par de meses de exposición en función de su cambio de coloración.

- *Perfilometría de superficie.* Utilizada para definir la naturaleza de la superficie del vidrio en términos de su aspereza o lisura.

Algunas de las aplicaciones prácticas más comunes de los resultados de estos estudios preliminares son por ejemplo el ayudarnos a discernir entre elementos originales de una obra y los elementos añadidos posteriormente, detectar patologías no detectadas previamente (ataques físicos químicos o biológicos a simple vista imperceptibles), esclarecer dudas sobre métodos de trabajo, emitir diagnósticos más correctos, elegir entre distintos tratamientos, métodos de limpieza o tipos de restauración más adecuados, establecer comparaciones entre obras similares o del mismo autor, periodo, etc.

Como hemos visto, la obtención de todos estos datos puede llevarse a cabo mediante un gran número de métodos y si-

guiendo diferentes criterios de búsqueda, por lo que es de la mayor importancia que los restauradores sepamos qué es lo que buscamos o esperamos encontrar, así como que sepamos interpretar, contrastar y extrapolar los datos obtenidos para así poder darles una aplicación práctica en nuestro trabajo. Los datos obtenidos no son pues importantes en sí sino tan sólo en la medida en que podamos darles un sentido y aplicación dentro de la restauración en curso. En este sentido es de la mayor importancia el trabajo interdisciplinar y el intercambio de datos entre los distintos profesionales involucrados. Así por ejemplo, los datos que para un químico no tengan especial relevancia pueden tenerla para un biólogo o un restaurador, igual que la información que para un documentalista o historiador carezcan de sentido podrían tenerlo para el restaurador o el arquitecto.

En los casos en los que el tipo de examen o analítica que vayamos a realizar exija la toma de muestras de material original de la vidriera, es importante tener en cuenta que éstas muestras deben ser representativas de una patología, fenómeno o situación concreta, que procedan de zonas discretas o poco visibles de la obra, que sean lo más pequeñas posibles y, preferiblemente, que las pruebas realizadas sean no destructivas a fin de no dañar los materiales originales y poder reutilizar las muestras extraídas. Preferiblemente, la toma de las muestras debe ser realizada por restauradores cualificados, en colaboración con el científico que vaya a realizar los análisis.

Independiente y paralelamente de los resultados que ofrezcan los estudios y pruebas realizados por terceros, los restauradores por su parte deben asimismo llevar a cabo un estudio y documentación detallado de la vidriera previo a su desmontaje y restauración. Este estudio preliminar de observación directa, anterior al desmontaje, debería ser llevado a cabo lo más cerca posible de la obra –preferiblemente desde un andamio– y en él deberíamos supervisar el estado de todos los materiales, detectar las alteraciones principales y planificar detalladamente el posterior desmontaje, embalaje y transporte de la vidriera. Durante este estudio, es de la mayor importancia la realización paralela de un informe fotográfico –fotos generales y de detalles de la obra– ya que éste será de gran ayuda en nuestro trabajo posterior.

Asimismo, una vez desmontada la vidriera y transportada hasta el taller hemos de continuar con el estudio de la misma antes de proceder a su restauración. Éste estudio incluye, una vez más, la realización detallada de fotos de cada uno de los paneles desmontados de la vidriera –generalmente con luz transmitida por la cara interior y con luz reflejada por la cara interior y exterior, y en ocasiones, con luz rasante por ambas caras –, la anotación, en fichas o gráficas, del estado de conservación de los diferentes elementos de la vidriera y las diferentes patologías detectadas, así como la realización de catas y pruebas de limpieza.



Imagen 15. Catedral de León. Vidriera medieval de una de las capillas absidiales. Colocación de sensores y muestras de simulación en la cámara de ventilación entre el acristalamiento de protección y la vidriera original dentro de un proyecto de monitorización, realizado durante un año completo -entre 1997 y 1998-, de la Temperatura, la Humedad Relativa y del comportamiento de varios paneles-muestra con productos usados en restauración de vidrieras.

De todo esto se desprende que el trabajo de investigación sobre la obra no termina una vez realizados estos estudios preliminares. Una vez comenzada la restauración y durante todo el proceso de intervención continúan surgiendo dudas, cuestiones y preguntas que harán necesario seguir investigando sobre la obra. Es importante tener en cuenta que los resultados de estos estudios realizados durante la restauración pueden alterar nuestra visión original de la obra y por lo tanto nuestra forma de intervenir sobre la misma.

Estudios de monitorización

Una vez concluida la intervención, y dependiendo de la importancia de la obra en cuestión, podría ser aconsejable realizar un estudio de monitorización de las condiciones de conservación de la vidriera y de los materiales utilizados du-

rante la restauración. Se trata de estudios realizados una vez concluido el programa principal de restauración y conservación. El objetivo de los mismos es generalmente poder controlar el correcto funcionamiento de las medidas de restauración y conservación aplicadas.

Por un lado, este estudio de seguimiento puede incluir la monitorización de las condiciones climáticas y ambientales en la vidriera o en torno a ella: humedad relativa, temperatura, punto de rocío, rayos ultravioletas e infrarrojos, presencia de gases contaminantes, ventilación de la obra y velocidad de desplazamiento del aire en el caso de los acristalamientos de protección, etc. Para ello, es necesaria la instalación de termohigrómetros, termoanemómetros, sensores de superficie -del tipo "Thermistor" o similares-, sondas de superficie o ambientales, *Data Loggers*, indicadores de condensación, etc. Por otro lado, también es posible la realización de escáneres, registros fotográficos, toma de muestras y realización de análisis para el control del deterioro químico o biológico, etc.

Dentro del capítulo de los sensores utilizados en vidrieras, merece una mención aparte los sensores de vidrio -o *vidrios-sensores*- desarrollados por el Fraunhofer Institut für Silicatforschung de Bronnbach, Alemania⁶. Se trata de pequeñas láminas de vidrio (1 cm² aproximadamente) especialmente diseñadas en laboratorio con composiciones químicas muy similares a las de los principales vidrios medievales. Estos sensores ofrecen una sensibilidad muy elevada a los agentes de deterioro ambiental y son por lo tanto muy rápidamente atacables por meteorización. Mediante su colocación en diversas zonas de la vidriera o del edificio, tanto por el exterior como por el interior, podemos obtener a corto plazo -generalmente los estudios realizados hasta la fecha tienen una duración de un año- datos sobre los principales factores de deterioro en la zona de exposición estudiada. Estos datos son relativamente extrapolables a la vidriera original y ofrecen una valiosa información sobre el correcto funcionamiento de los acristalamientos de protección existentes o sobre la necesidad de instalación de nuevos acristalamientos en las vidrieras desprotegidas.

Después de todo lo visto hasta ahora se desprende por lo tanto que nuestro estudio sobre la obra debería ser, idealmente, lo más extenso, detallado y en profundidad posible. No obstante, en la realidad del día a día del trabajo de la restauración, la elección del tipo de estudios que se deberían realizar no siempre es una tarea exenta de frustraciones ya que a menudo ésta depende más bien de cuestiones económicas -el

⁶ Leissner, J. y Fuchs, D. R., Glass sensors: a European study to estimate the effectiveness of protective glazings at different cathedrals, en I Congreso Internacional "Rehabilitación del Patrimonio Arquitectónico y Edificación", celebrado en La Laguna, Tenerife, Islas Canarias, entre los días 13 y 18 de Julio de 1992, p.285-290.



Imagen 16. Vidrios sensores. Izquierda: monitorización de los factores de deterioro mediante la colocación de vidrios sensores en tres posiciones diferentes de una vidriera en Kloster Neuendorf (Alemania); derecha: pruebas de envejecimiento acelerado sobre vidrios sensores de composición similar a las de los vidrios históricos.

presupuesto global del proyecto- y de tiempo –la duración del proyecto- más que de la voluntad o interés del equipo de restauración para llevarlos a cabo. El encontrar un equilibrio entre los estudios que pensamos sería necesario realizar, la disponibilidad de profesionales para llevarlos a cabo, el poder encajarlos dentro del presupuesto del proyecto y del tiempo de ejecución del mismo es una tarea tan necesaria como de difícil resolución en la mayoría de proyectos de restauración.

Inspecciones periódicas

La realización de inspecciones periódicas de seguimiento de la obra, si bien es una tarea mucho más sencilla y menos costosa que la monitorización ambiental anteriormente descrita, es sin embargo una de las grandes cuentas pendientes en el campo de la conservación del Patrimonio. En la mayoría de los casos, una vez concluida la intervención sobre la obra, termina el trabajo de los restauradores y por desgracia es tan sólo en ocasiones muy contadas que el proyecto incluye la realización de estas inspecciones. Su objetivo principalmente es el control, seguimiento y monitorización de la obra durante un periodo de tiempo razonable, que dependerá de las demandas concretas de cada obra. Estas inspecciones deberían en cualquier caso ser realizadas por restauradores cualificados para esta tarea, con capacidades para poder evaluar las condiciones de la obra, el envejecimiento de los materiales, el correcto funcionamiento de los sistemas de restauración y conservación, etc. Estas inspecciones, a diferencia de los mencionados estudios de monitorización ambiental, no implican la instalación de ningún tipo de sensores ni complejas mediciones, sino que son realizadas por los propios restauradores y se basan en su

experiencia para poder determinar el estado de la obra mediante sencillos estudios organolépticos⁷.

En el caso concreto de las vidrieras, que por un lado forman parte de los cerramientos de un edificio y a menudo la distancia de observación con las mismas es muy grande o tienen difícil acceso y por otro lado están expuestas a la intemperie y sujetas por lo tanto a las condiciones climáticas tanto del interior como del exterior del edificio, estas inspecciones son una necesidad ineludible. En el caso de que dispongamos de la posibilidad de llevar a cabo la realización de inspecciones periódicas de una vidriera restaurada, éstos son los principales factores, elementos o parámetros que deberíamos supervisar:

Control de los distintos factores de riesgo en la vidriera y sus alrededores:

- fracturas o desprendimientos de vidrios
- formación de condensaciones sobre el vidrio
- acumulación excesiva de suciedades sobre el vidrio (deposiciones de polvo, hollín de velas, telarañas, etc.)
- estado de las diferentes capas pictóricas sobre el vidrio
- fracturas de plomos y estado de los puntos de soldadura de estaño
- rotura de los nudos de plomo o cobre que sujetan las barras de sujeción posible desprendimiento de las mismas
- fractura, deformación u oxidación de los elementos metálicos (*ferramenta*)
- estado del acristalamiento de protección
- presencia de excrementos o nidos de pájaros por la cara exterior de la vidriera
- abombamiento de los paneles
- presencia de humedades en la zona perimetral de los paneles
- estado de los morteros y masillas en la zona perimetral de los paneles
- fracturas en la piedra de los maineles y tracería
- estado de las resinas utilizadas en la restauración.

Control de los distintos factores de riesgo en el edificio

- bruscos contrastes de temperatura y humedad en la zona de la vidriera
- la ventilación general del edificio o de la zona donde se halla la vidriera (aberturas de ventilación en las claves de la bóveda)
- uso excesivo de velas
- posibles vibraciones de la vidriera por cercanía de campanarios, órganos, etc.

⁷ Para más información sobre la realización de inspecciones periódicas a lo largo de los siglos, ver: Cortés Pizano, F., Artistas, vidrieros y restauradores de vidrieras: evolución del oficio, en "R&R", nº 48, Enero 2001, p. 64-69.0

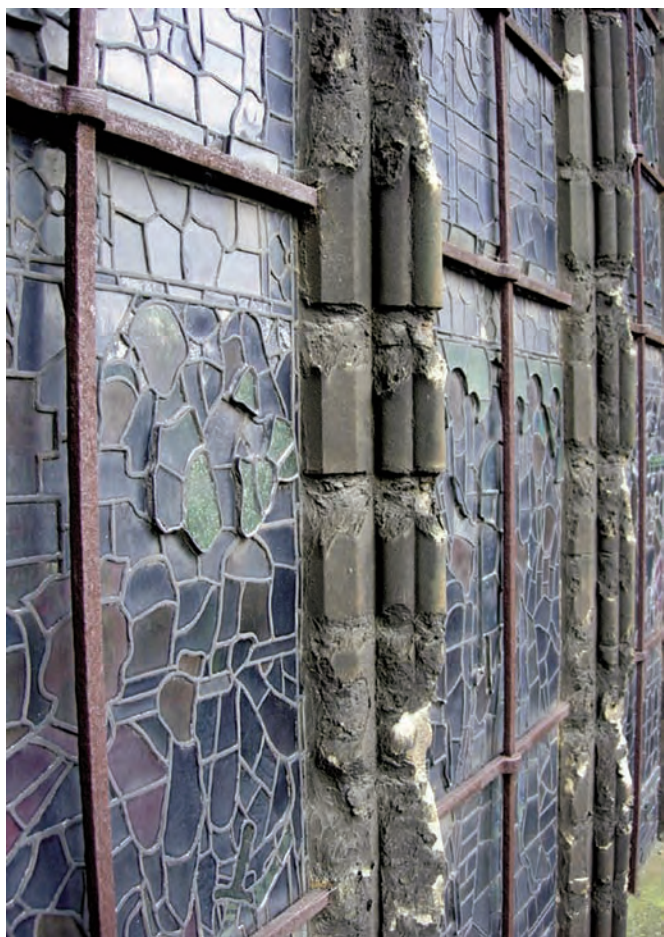


Imagen 17. Catedral de Lincoln (Reino Unido). Vidriera de finales del siglo XIX. La realización de inspecciones periódicas es de la mayor importancia para poder determinar el estado de conservación de los distintos materiales que conforman la vidriera y de los que la rodean.

- frecuencia y número de visitantes por día
- uso de sistemas de calefacción y de aire acondicionado
- presencia de sistemas de iluminación y tendido de cableado eléctrico en las cercanías de la vidriera (posible daño estético y recalentamiento del vidrio)
- filtraciones de agua cercanas a la vidriera (tejados, bóvedas, muros, bajantes, etc.)
- estado de los paramentos o muros colindantes a la vidriera

4. Principales aportaciones de las ciencias experimentales en la restauración y conservación de vidrieras.

En este apartado no pretendemos llevar a cabo una revisión de los métodos o procesos más comunes en la restauración y conservación de vidrieras históricas. Más bien quisiéramos destacar tan sólo aquellas intervenciones donde las aportaciones de la investigación científica aplicadas a este campo han sido más necesarias, tangibles y fructíferas.

Películas protectoras.

Aplicadas hasta hace pocos años por la cara exterior del vidrio, con el fin de ofrecerles una protección -especialmente a las capas pictóricas- contra los efectos de las precipitaciones ambientales y los contaminantes exteriores. Si bien actualmente están totalmente en desuso éstos son algunos de los diferentes tipos de películas protectoras que podemos encontrar mencionados en la literatura específica: cera de abeja, cera de carnauba, parafina, resina de látex, silicato de potasa o silicato de sosa, “ORMOCER”/Paraloid B72 (50/50)/1:10 acetato de etilo, “Viacryl” VC 363, “Viacryl” SM 654, Desmodur N 75, etc.

Consolidación de capas pictóricas

El estudio de diferentes métodos para la consolidación de capas pictóricas desprendidas en las vidrieras ha sido durante las últimas décadas uno de los campos más propicios para la investigación y la experimentación. Los primeros métodos de fijación o consolidado de pinturas consistían en el recocido de la pieza a una temperatura de 550° C -con o sin adición de nuevas grisallas- o en la cocción de un polvo de vidrio incoloro sobre las pinturas desprendidas a una temperatura de 400° C. Otro método utilizado era el consistente en el recubrimiento total o parcial de la pieza de vidrio mediante una fina película de ceras naturales -de abeja-, sintéticas -Zapon: laca sintética a base de nitrato de celulosa-, o de resinas de muy diversas composiciones y nombres comerciales: Bedacryl, Rhodopas M, Piaflex, cianoacrilatos, ceras microcristalinas, Kallocl CP-GM, etc.

La última generación de productos diseñados específicamente para esta finalidad, como son el “ORMOCER” y el “SZA” (silicio-zirconio-alcóxido), fueron desarrollados por el Fraunhofer Institut für Silicatiforschung de Bronnbach (Alemania)⁸, sin duda el centro de investigación más activo en este campo en las últimas décadas. Es importante destacar que sin embargo ninguno de estos productos se comercializa de forma generalizada ni ha logrado abrirse paso como la solución definitiva. La tendencia más generalizada actualmente es el uso de ciertas resinas de poliuretano y sobre todo de la conocida resina de poliácilato “Paraloid B72” -en proporciones que pueden oscilar entre un 5 y un 20%- disuelta en tolueno, acetato de etilo, acetato de butilo, etc.

⁸ Römich, H., y Fuchs, D. R., Nuevos materiales para la conservación de vidrieras, en Actas del Congreso Internacional “Conservación de vidrieras históricas”, celebrado en la U.I.M.P. de Santander entre los días 4 y 8 de julio de 1994, pp. 174-186.

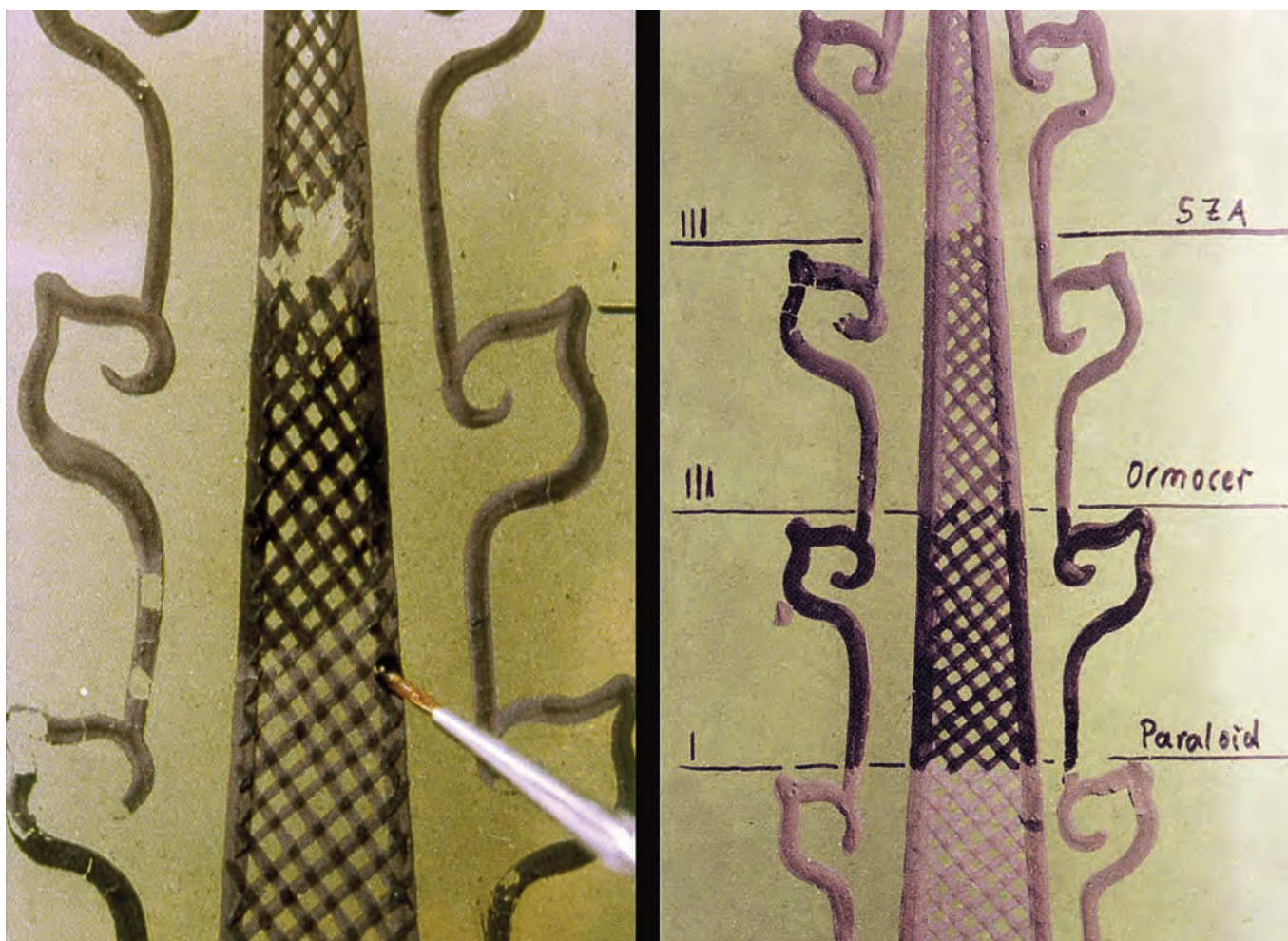


Imagen 18. Izquierda: método de consolidación de capas pictóricas sobre un vidrio de simulación artificialmente envejecido. Derecha: banco de pruebas consistente en la aplicación de tres productos diferentes (SZA, Ormocer y Paraloid B-72) generalmente utilizados para la consolidación de capas pictóricas desprendidas.

Limpieza

La limpieza de cualquier obra es generalmente una de las operaciones de restauración más controvertidas ya que la elección de los métodos y productos más adecuados para cada patología conlleva una serie de riesgos. Como regla general, hemos de considerar la limpieza de una vidriera, en un primer lugar, como una medida de conservación, cuyo objetivo es el de detener o al menos frenar el posible proceso de deterioro originado por la presencia de estos depósitos de suciedad, dejando para un segundo lugar la recuperación de transparencia.

Las pruebas preliminares de limpieza son una operación esencial para poder conocer el tipo de suciedad que queremos eliminar y los métodos y productos más aconsejables para ello. Si no conocemos el origen de los distintos depósitos de suciedad que pretendemos eliminar, corremos el riesgo de equivocarnos el método o los productos elegidos y, por lo tanto, ocasionar graves e irreversibles daños a los materiales originales.

Respecto a los distintos métodos de limpieza que podemos utilizar, es conveniente realizar una distinción entre métodos mecánicos -limpieza en seco- y métodos químicos -limpieza en húmedo-.

Entre los *métodos mecánicos*, los más comúnmente utilizados por los restauradores de vidrieras, podemos destacar, según su capacidad de abrasión: brochas y cepillos blandos, pinceles de diferentes durezas, bisturí, lana de acero de la más fina (calibre 0000), tornos con discos de fieltro y lápiz de fibra de vidrio. El uso de Rayos Láser Excimer como método de limpieza está siendo investigado desde hace ya varios años en Alemania, si bien los estudios realizados no parecen haber llegado todavía a ofrecer conclusiones definitivas y aceptables.

En el apartado de los *métodos químicos*, la lista de productos disponibles y utilizados en el pasado es muy extensa, si bien en realidad son unos pocos los que suelen ser necesarios o deberían utilizarse, y siempre teniendo muy claro qué es lo que queremos eliminar y hasta dónde.

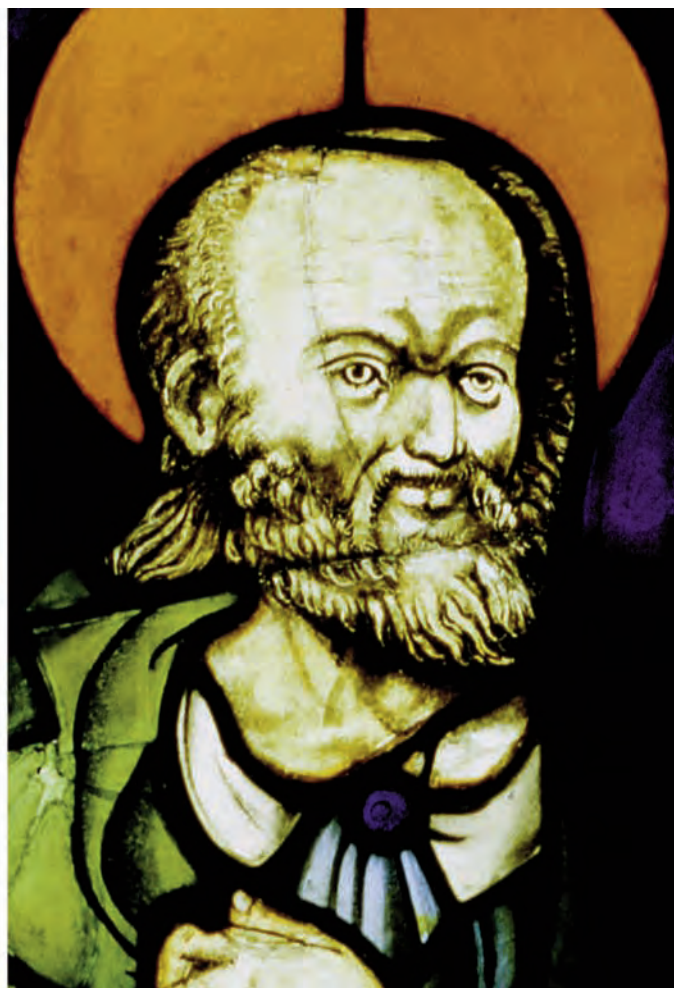


Imagen 19. Catedral de Sevilla. Figura del siglo XVI de una vidriera de la nave central, cara sur. Proceso de limpieza, eliminación de plomos de fractura, pegado de vidrios fracturados y reintegración mediante pinturas en frío de zonas rellenadas con resina.

Entre los métodos más utilizados hemos de destacar en primer lugar el agua -generalmente destilada o desionizada- utilizada siempre en combinación con toda una serie de productos que veremos a continuación.

Los disolventes orgánicos más frecuentemente utilizados en la limpieza de vidrieras son el etanol, diacetona alcohol, acetato de etilo, dimetilsulfóxido, dimetil formamida, acetona, etc.

Asimismo, ciertos tipos de geles, jabones y detergentes aparecen mencionados en la literatura específica sobre el tema si bien en la realidad su uso es muy limitado y esporádico.

Lo mismo sucede con los agentes quelantes de iones y las resinas intercambiadoras de iones. De entre las primeras, las dos soluciones propuestas por Bettembourg en los años setenta fueron durante un tiempo las formulas más utilizadas, a la vez que criticadas, a la hora de proceder a una limpieza en húmedo de las costras de corrosión en las vidrieras medievales. La llamada *Solución A* consiste en una mezcla de tiosulfato de sodio y pirofosfato de sodio y la *Solución B* combina el EDTA con bicarbonato de amonio.

Por lo que respecta a las bases y los ácidos -excepción hecha de algunas disoluciones de ácido oxálico, las cuales deberían usarse en proporciones muy bajas y bajo estricta supervisión- su uso para limpieza de vidrieras, relativamente frecuente en las últimas décadas, ha quedado en la actualidad desechado debido a los malos resultados obtenidos.

Los tratamientos con biocidas comerciales para la eliminación de diferentes especies de microorganismos, que nos encontramos en la literatura específica -Thaltox Q, Santobrite y Tego 51 B, Prospetyl B, derivados del Fenol, etc.- han sido generalmente sustituidos por una disolución de etanol y agua destilada en proporciones diversas.

Por último, hemos de mencionar el uso de baños ultrasónicos, en ciertos países europeos durante los años setenta y ochenta, para la limpieza de vidrios. Esta técnica, consistente en la inmersión del vidrio en un baño de disolvente y su posterior bombardeo mediante ultrasonidos, está actualmente en desuso.

Tradicionalmente los métodos utilizados para la reparación de fracturas en los vidrios han sido de tipo mecánico - plomos de fractura, plomos superficiales y cinta de cobre- hasta la aparición de los primeros adhesivos o resinas a principios del siglo XX. De entre las muchas familias y tipos de adhesivos que aparecen mencionados en la literatura específica, destacamos algunos de los más utilizados: resinas de acetato de polivinilo, resinas acrílicas o poliácridatos, resinas de cianoacrilatos, resinas de polietilenimina, resinas de poliéster, resinas de reacción por UVA, resinas de silicona y resinas epoxídicas -Araldite 2020, Hyxtal NYL-1, Fynebond, Ablebond, Epo-Tek, etc.- De todos estos tipos de adhesivos enumerados son sin duda las resinas epoxi las que han superado con mayores garantías de éxito las pruebas de laboratorio realizadas y han encontrado por tanto una mayor aceptación entre los restauradores, tanto para el pegado de fracturas como para la reintegración de pequeñas lagunas en el vidrio mediante relleno.



Imagen 20. Fachada principal de la Catedral de Girona. Acristalamiento isotérmico de protección en el rosetón del siglo XVIII.

Masillas

Como ya mencionamos anteriormente, la masilla tradicional a base de aceite de linaza y creta, expuesta a las condiciones de intemperie, ofrece una expectativa de vida que oscila entre los 60 y 80 años. Algunos autores, como el ya citado J. M. Bettembourg, entre otros, realizaron una serie de estudios con masillas sintéticas, como alternativa a la masilla tradicional. Algunos de los productos que podemos encontrar mencionados en estos estudios son: masilla de butilo: (Scotchseal 5313, Rhodosil 3B, Syligutt y MSW2A) y silicona. Actualmente, la mayoría de los restauradores utilizan la masilla tradicional, con algunos de los aditivos más tradicionales anteriormente mencionados, así como la masilla de butilo -especialmente en el Reino Unido-.

Acristalamientos de protección

El campo de los acristalamientos de protección para vidrieras históricas ha sido sin duda uno de los que han generado un mayor número de estudios científicos con enfoques muy diferentes e involucrado a un mayor colectivo de profesionales -restauradores, físicos, historiadores del arte, arquitectos, etc.-, levantando a su vez encendidas polémicas no resueltas.

Los acristalamientos exteriores de vidrieras más antiguos conocidos datan del siglo XVIII. Estos primeros sistemas perseguían, por un lado, la protección mecánica de la vidriera contra impactos exteriores, y por otro, la mejora de las condiciones térmicas en el interior del edificio. No será realmente hasta la década de los cincuenta del siglo XX cuando se desarrolle una preocupación por el alarmante deterioro químico de las vidrieras más antiguas y se empiece a buscar un tipo de protección más eficaz contra los agentes contaminantes exteriores. A partir de los años ochenta se impone el llamado acristalamiento exterior isotérmico como el sistema de protección más eficaz para vidrieras especialmente frágiles y sensibles⁹. De forma resumida, este sistema consiste en trasladar la vidriera, desde su posición original, unos centímetros hacia el interior del

⁹ El acristalamiento Isotérmico de protección es el sistema especialmente recomendado por el CVMA e ICOMOS en las dos únicas Cartas existentes hasta la fecha sobre Conservación de vidrieras: "Líneas directrices para la conservación de vidrieras históricas", redactadas por el COMITE TECNICO del CORPUS VITREARUM MEDII AEVI y el COMITÉ INTERNACIONAL POUR LE VITRAIL de ICOMOS durante el XV Coloquio Internacional del Corpus Vitrearum, celebrado en ámsterdam en 1987, y las "Líneas Directrices para la Conservación y Restauración de vidrieras" (Segunda edición), redactadas durante el Congreso del CVMA celebrado en Nuremberg en 2004.

edificio, colocando el vidrio de protección en la antigua ubicación de la vidriera, creándose de esta manera una cámara de ventilación natural entre ambas *vidrieras*, de unos 6 a 8 mm de ancho. A pesar de la existencia de ciertas críticas hacia este sistema, principalmente basadas en cuestio-

nes de tipo estético, sus ventajas son indiscutibles, especialmente su eficacia a la hora de evitar el contacto de la vidriera con la mayor parte de agentes nocivos procedentes del exterior y sobre todo la formación de agua de condensación sobre el vidrio original.

6. Literatura seleccionada

Libros

Americo Corallini y Valeria Bertuzzi. *Il Restauro delle Vetrate*. Nardini Editore, 1994.

Newton, R. y Davidson, S. *Conservation of glass*. Butterworths, Londres, 1987

Dr. B. A. H. G. Jütte y R. Crèvecoeur. *Richtlijnen voor de conservering van gebrandschilderd glas*. "CL Informatie" 1994, 18. Centraal laboratorium voor Onderzoek van Voorwerpen van Kunst en Wetenschap, Amsterdam (NL).

Leissner, J., Barkhausen, W., Wissenbach K. y Fuchs, D.R. *Glassensor-Untersuchungen zur Laserbehandlung historischer Glasmalereien*. Bundesministerium für Forschung und Technologie, BMFT-Verbundprojekt BAU 5026/C4. 1994.

Oidtmann, S., *Die Schutzverglasung - eine wirksame Schutzmassnahme gegen die korrosion an wertvollen Glasmalereien*. Tesis Doctoral. T.U. Eindhoven (NL), 1994.

Scholze, H. *Glas: Natur, Struktur und Eigenschaften*. Springer Verlag, Berlin, 1988, 3ª edición.

VV.AA. *Historische Glasmalerei – Schutzverglasung. Bestandssicherung. Weiterbildung*. Ein Projekt der Deutschen Bundesstiftung Umwelt. Berlin-Brandenburgischen Akademie der Wissenschaften. Edition Leipzig, 1999.

VV.AA. *Restaurierung und Konservierung historischer Glasmalereien*. Ein Förderprojekt des Bundesministeriums für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie. Ed. Philipp von Zabern, Mainz, 2000.

VV.AA. *Kleurig glas in monumenten – Conservering van gebrandschilderd glas*. Rijksdienst voor de Monumentenzorg. Staatsuitgeverij, 's-Gravenhage (NL), 1985.

VV.AA. *Bau und Bild Kunst im Spiegel internationaler Forschung*. Coordinador: Erhard Drachenberg. 1989. Ed. VEB Verlag für Bauwesen, Berlin. (2 volúmenes).

VV.AA. *The Conservation of Glass and Ceramics. Research, Practice and Training*. Ed. James & James, Londres, 1999. Edición a cargo de Norman H. Tennent.

VV.AA. *La Rose de la Cathédrale de Losanne. Histoire et Conservation*. Lausanne, 1999.

Actas de congresos y revistas

VV.AA. *O Vitral. História, Conservação e Restauro*. Actas del Encuentro internacional celebrado en el Monasterio de Batalha, 25-29 de Abril de 1995. Ministerio da Cultura - Instituto Português do Património Arquitectónico. Lisboa, 2000.

VV.AA. *Art, Technique et Science: la création du vitrail de 1830 à 1930*. Actas del Coloquio Internacional del CVMA celebrado en Lieja, Le Vertbois (B), 11-13 Mayo de 2000. Publicado como "Dossier de la Commission Royale des Monuments, Sites et Fouilles", nº 7.

VV.AA. *IXe. Colloquie International du CVMA*. Actas del Coloquio, en "Verres et Réfractaires", 30, nr. 1 (1976). Paris, 8-12 Septiembre, 1975.

VV.AA. *Sicherung, Konservierung und restaurierung historischer Glasmalereien*, en "Forschungsbericht" 217. BAM (Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung), Berlin, 1997.

VV.AA. XVI. International Congress on Glass, celebrado en Madrid, 4 - 9 Octubre 1992. Actas del congreso publicadas en el Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 31-C1, Madrid, 1992.

VV.AA. *Conservation and Preservation of Stained Glass*. Actas de la Conferencia Internacional celebrada en Lunteren (Holanda), 1981. Central Research Laboratory for Objects of Art and Science, Amsterdam. Department for the Preservation of Monuments and Historic Buildings, Zeist.

VV.AA. *Glaskonservierung - Historische Glasfenster und ihre Erhaltung*, en "Arbeitshefte" 32, 1985. Bayerischer Landesamt für Denkmalpflege.

VV.AA. *Verrières Extérieures et problèmes de conservation des vitraux*, en "CVMA NewsLetter" 45 (1994). Actas del "Forum international sur la conservation et la technologie du vitrail historique", celebrado en Chartres (Francia), 9 al 11 de Octubre de 1989.

VV.AA. *Stained Glass - Conservation of Monumental Stained and Painted Glass*. 10th General Assembly ICOMOS. International Scientific Committee Comité Technique du CVMA – Comité International pour le Vitrail de l'ICOMOS. Actas de la Asamblea celebrada en Colombo (Sri Lanka) 30 Julio – 4 Agosto de 1993. Recopilado y Editado por Ernst Bacher

VV.AA. *Conservation et Restauration des Vitraux*. Actas de las Jornadas de estudio del Centre International du Vitrail (Chartres), celebradas en Bourges (Francia), 28-29 de octubre de 1993.

VV.AA. *Restaurierung und Konservierung historischer Glasmalereien*. Actas del Coloquio celebrado en el Römisch-Germanischen Museum de Colonia (Alemania), 22 y 23. Noviembre 1995.

VV.AA. *Grisaille, Jaune d'Argent, Sanguine, Émail et Peinture a Froid. Forum sur la Conservation et la technologie du vitrail historique*. Actas del 2^{ème} Forum internacional del CVMA celebrado en Lieja (Bélgica), 19-22 Junio de 1996. Publicado como "Dossier de la Commission Royale des Monuments, Sites et Fouilles", nº 3.

VV.AA. *Doorgelicht*, en "G.I.C" (Glaskunst Informatie & Documentatiecentrum) nº 1. Actas del coloquio celebrado en Amberes (Bélgica), 10-11 Octubre 1996.

VV.AA. *Gemeinsames Erbe Gemeinsam erhalten – Conservation Commune d'un Patrimoine Commun*. I Statuskolloquium des Deutsch-Französischen Forschungsprogramms für die Erhaltung von Baudenkmälern. 1^{er} Colloque du Programme Franco-Allemand de Recherche pour la Conservation des Monuments Historiques. Coloquio Celebrado en Karlsruhe (Alemania), 24-25 Marzo de 1993.

VV.AA. *Gemeinsames Erbe Gemeinsam Erhalten – Conservation Commune d'un Patrimoine Commun*. II. Statuskolloquium des Deutsch-Französischen Forschungsprogramms für die Erhaltung von Baudenkmälern. 2^{ème} Colloque du Programme Franco-Allemand de Recherche pour la Conservation des Monuments Historiques. Coloquio Celebrado en Bonn (Alemania), 12-13 Diciembre de 1996.

VV.AA. *Leadwork, Ferramenta and Fixing Materials for Historic Stained and Painted Glass*, en "CVMA Newsletter" 47 (2000). Actas del "3^{ème} Forum international sur la conservation et la technologie du vitrail historique", celebrado en Fribourg (Suiza), 24 - 27 de Junio de 1999.

VV.AA. *Le vitrail comme un tout: histoire, techniques, deontologie des restitutions et compléments*, en "CVMA Newsletter" 48 (mayo 2001). Actas del "4^e forum international sur la conservation et la technologie du vitrail historique" celebrado en Troyes-en-Champagne (Francia) 17 - 19 de Mayo de 2001.

VV.AA. *La Restauration des Vitraux I - II*, en "Vitrea", vitrail, verre, architecture. Nº 7 (volumen doble), 1991. Revue du Centre International du Vitrail.

Conservación, restauración y estudio de vidrieras en España

Carmona, N., Villegas, M.A. y Fernández Navarro, J.M., *Vidrieras históricas: restauración y conservación*, en las Actas del II Congreso Internacional "Restaurar la Memoria", AR&PA, celebrado en Valladolid en Noviembre de 2000.

Carmona N., *Estudio de los procesos de alteración de vidrieras históricas y de los tratamientos para su restauración y protección*. Tesis doctoral. Universidad de Valladolid. 2002. No publicado.

Cortés Pizano, F., *De glasramen van de Kathedraal te León. Verweringsfactoren en Conserveringstechnieken (Las vidrieras de la catedral de León: factores de deterioro y técnicas de conservación)*. Proyecto fin de carrera presentado en la Real Academia de Bellas Artes de Amberes, Bélgica. Septiembre de 1998. No publicado.

Cortés Pizano, F., *Medieval window leads from the Monastery of Pedralbes (Catalonia) and the Cathedral of Altenberg (Germany): a comparative study*, en "CVMA Newsletter" 47 (2000), pp. 25-31.

Cortés Pizano, F., *Estudio del plomo medieval en las vidrieras del Monasterio de Pedralbes*, en "Materiales de Construcción", Vol. 50, nº 259, Julio, Agosto, Septiembre 2000, pp. 85-95.

Cortés Pizano, F., *Principios básicos sobre las vidrieras y su conservación*, en "Butlletí de Conservació – Restauració" de l'Associació professional dels Conservadors - Restauradors de Catalunya, nº 32, Marzo 2000, pp. 16-22.

Cortés Pizano, F., *Acristalamiento Isotérmico de protección para vidrieras*, Parte I, en "R&R", nº 42, Julio 2000, pp. 70-75.

Cortés Pizano, F., *Acristalamiento Isotérmico de protección para vidrieras*, Parte II, en "R&R", nº 43, Agosto 2000, pp. 70-75.

Cortés Pizano, F., *Reconstruction of two 18th century rose windows in the Cathedral of Girona, Spain*, en "CVMA Newsletter" 48 (mayo 2001), pp. 79-87. Hors-série 2001. Bulletin "Le vitrail comme un tout". Actas del "4e forum international sur la conservation et la technologie du vitrail historique": *Le vitrail comme un tout, histoire, techniques, deontologie des restitutions et compléments*, Troyes-en-Champagne, Francia, 17, 18 y 19 de Mayo del 2001.

Cortés Pizano, F., *Programa de Conservación y Restauración de las Vidrieras de Enrique Alemán en la Catedral de Sevilla*, en las Actas de las "I Jornades Hispàniques d'Història del Vidre" Sitges, 30 de Junio, 1-2 Julio 2000. Monografies 1. Museu d'Arqueologia de Catalunya. Barcelona, 2001, pp. 373-381.

Cortés Pizano, F., *La aplicación de vidrios de doblaje en la restauración de vidrieras. El caso de la Catedral de Girona y la Iglesia de Sant Ramon de Penyafort, Barcelona*, en las Actas de las "III Jornades de los Conservadores de las Catedrales", celebradas en el Colegio Mayor de San Ildefonso, Rectorado de la Universidad de Alcalá de Henares, Madrid, los días 1, 2, 3 y 8, 9, 10 de Marzo de 2002.

Fernández Navarro, J.M., *El vidrio*. C.S.I.C. Centro Nacional del Vidrio. Madrid, 1991.

Fernández Navarro, J.M. y La Iglesia, A., *Estudio de la coloración roja y amarilla de dos vidrios de la Catedral de Toledo*, en "Bol. Soc. Esp. Cerám. Vid.", 33, (6), pp. 333-336, (1994).

Fernández Navarro, J.M., *Procesos de alteración de las vidrieras medievales. Estudio y tratamientos de protección*, en "Materiales de construcción" (El vidrio en la construcción), CSIC, Vol. 46, (1996), pp. 5-25.

García-Heras, M., Villegas, M. A., Cano, E., Cortés Pizano, F. y Bastidas, J.M., *A conservation assessment on metallic elements from Spanish Medieval stained glass windows*, en "Journal of Cultural Heritage" 5 (2004) pp. 311-317.

García-Vallés, M. y Vendrell-Saz, M., *The glasses of the transept's rosette of the cathedral of Tarragona: characterisation, classification and decay*, en "Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio", vol. 41, nº 2, Marzo - Abril 2002, pp. 217-224.

Gimeno, D. y Pugès, M., *Caracterización química de la vidriera de Sant Pere i Sant Jaume (segundo cuarto del siglo XIV, Monestir de Pedralbes, Barcelona)*, en "Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio", vol. 41, nº 2, Marzo - Abril 2002, pp. 225-231.

Pugès i Dorca, M., Julià i Capdevila, J.M^a Calmell i Ibàñez, A. Gimeno i Torrente, D., Beseran i Ramon, P. y Cortés Pizano, F., *La restauració del vitrall de Sant Pere i Sant Jaume de l'església del Reial Monestir de Santa Maria de Pedralbes*, en Actas de las "I Jornades Històriques de Historia del Vidre" Sitges, 30 de Junio, 1-2 Julio 2000. Monografies 1. Museu d'Arqueologia de Catalunya. Barcelona, 2001, p. 359-371.

Roselló Olivares, M., *Restauración de dos vidrieras de la Catedral de Astorga (León)*, en las Actas del "XI Congreso de Conservación y Restauración de Bienes Culturales", celebrado en Castellón entre los días 3 y 6 de Octubre de 1996, Volumen II, pp. 901-914. Diputació de Castelló.

Rubio, J., Morales, F. y Oteo, J. L., *Problemática de la degradación de vidrieras y alternativas planteadas*, en las Actas del Congreso Internacional "Rehabilitación del Patrimonio arquitectónico y edificación", celebrado en La Laguna, Tenerife. Canarias entre los días 13 y 18 de Julio de 1992.

Sánchez, A., Herraiz, M. I., Roselló, M. y Valentín, N., *Análisis de alteraciones de las vidrieras de la Catedral de Astorga, León (España). Sistemas de limpieza por medio de "pappetas" modificadas*. 1996.

Valentín, N., Cortés Pizano, F. y Sánchez, A., *La conservación de vidrieras históricas. Estudios preliminares sobre la aplicación de sistemas gelificados*, en "Conservación de vidrieras históricas". Actas del Congreso Internacional celebrado en la U.I.M.P. de Santander (España) el 4-8 de julio de 1994. Paul Getty Institute.

Villegas, M.A., M.A. García, J. Llopis y F.J. Alguacil, *Sensores de pH medioambiental aplicables en la conservación preventiva de vidrios históricos*, en "Monografías CYTED" (en prensa).

VV. AA. Actas del Congreso Internacional "Conservación de vidrieras históricas", celebrado en la U.I.M.P. de Santander entre los días 4 y 8 de julio de 1994.

VV. AA. Actas de las "Jornades Nacionales sobre Conservación y Restauración de Vidrios", celebradas en la Fundación Centro Nacional del Vidrio, La Granja de San Ildefonso, Segovia, entre los días 30 de Septiembre y 2 de Octubre de 1999.

VV. AA. Actas de las "I Jornades Hispàniques d'Història del Vidre" celebradas en Sitges, Barcelona, entre los días 30 de Junio y 2 de Julio de 2000. Monografies 1. Museu d'Arqueologia de Catalunya. Barcelona.

Créditos fotográficos

Todas las fotografías realizadas por Fernando Cortés Pizano, excepto:

Imagen 5, fotos b y c, de Rainer Drewellico;

Imagen 14, José María Fernández Navarro;

Imagen 16, (izquierda) Fraunhofer Institut für Silicatforschung (ISC) de Würzburg (Alemania);

Imagen 16, (derecha) Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) Berlín (Alemania)

Imagen 18, Taller de restauración de vidrieras de la Catedral de Colonia (Alemania)

Capítulo 6

Seguimiento científico en la restauración

Marisa Gómez, química y restauradora
Laboratorio de materiales, IPHE

Introducción

La investigación en el dominio del Patrimonio Cultural es muy extensa y en ella intervienen no sólo las ciencias experimentales sino otros estudios histórico-artístico y técnicos. La estrecha relación entre los especialistas induce a una visión conjunta que impulsa el progreso en el conocimiento y la conservación de los bienes culturales. Los primeros ensayos fueron promovidos por los conservadores de museos apoyados por mecenas y políticos. Éstos consideraron como valores prioritarios la datación, la atribución, la iconografía y el estudio estilístico. Más adelante, fueron ampliando su proyección hacia otros temas socio-culturales que anteriormente desdibujaban por su materialidad y su aproximación a los oficios artesanales: las técnicas artísticas, la restauración y el mantenimiento de las obras.

Una evolución semejante ha seguido el examen científico del Patrimonio. El mercado del arte y los estudios históricos han contribuido a la búsqueda de parámetros objetivos para valorar las obras. Catástrofes naturales como la inundación de Florencia de 1967 o antrópicas como las guerras ocurridas en el transcurso del siglo XX han impulsado la creación de laboratorios especializados de química, física, biología y geología. La mayoría de ellos han surgido en torno a las Instituciones de Conservación del Patrimonio y a los grandes Museos. Gran parte de los análisis se centran en un mejor conocimiento de los objetos de interés cultural, cuando una de las aplica-

ciones más importantes de las ciencias experimentales se refiere al seguimiento de las intervenciones. Esta cuestión ha sido formulada por químicos de gran prestigio, entre los que deseo mencionar a Nathan Stolow que trabajó en el Centro de Conservación de Museos Nacionales de Canadá. Advierte del distanciamiento entre científicos, conservadores y restauradores en los museos y de la escasa importancia asignada a la experimentación en el campo de la conservación. “*La actividad científica se aplica en los museos de arte de forma más específica a los estudios analíticos de pinturas y en menor grado a las cuestiones ambientales, y menos aún al estudio y evaluación de los procesos de conservación*”¹.

Desafortunadamente estas consideraciones de Stolow no han perdido actualidad. Mucha culpa la tienen ciertos historiadores, arqueólogos y restauradores, más interesados en la datación, la autoría o el estudio de las técnicas artesanales de las obras con las que trabajan. Sin embargo no debemos hacer caer la responsabilidad en otros profesionales cuando la comunidad científica utiliza sus medios experimentales en los bienes culturales de mayor renombre, sin tener una formación mínima, consultar la bibliografía específica o preocuparse por las consecuencias de sus análisis. El desconocimiento general de este campo experimental hace posibles publicaciones que emplean equipos instrumentales de última generación para llegar a interpretaciones extraordinariamente triviales, eso sí, aplicados a un autor o una obra de primer orden.

La caracterización material es un punto esencial, en relación con el diagnóstico previo y con el asesoramiento para la conservación de las obras, aunque hemos de investigar también las consecuencias de los procedimientos y productos empleados en los tratamientos, los trabajos de preservación y las tareas de mantenimiento.

El propósito de este capítulo es esbozar la metodología a seguir por los especialistas que asesoran durante la intervención y discutir algunas de sus aportaciones. El conocimiento debe basarse en la observación directa y el trabajo de laboratorio comienza con el estudio preliminar “in situ”. Es la única forma de valorar el problema, su gravedad y su dimensión. ¿Cómo vamos si no a seleccionar los ensayos, las muestras, los patrones necesarios, establecer la secuencia analítica o interpretar los resultados? ¿Qué planteamiento puede llamarse “científico” desconociendo la materia de partida y las causas de su fragilidad? El análisis de los materiales y de la técnica de ejecución se incluye así en el plan integral de restauración. Los métodos instrumentales de laboratorio complementan los estudios documentales histórico-artísticos, contribuyen al diagnóstico de las alteraciones y asisten al progreso de la intervención.

Adquisición de datos

El estudio científico permite identificar los componentes originales, detectar y secuenciar los que han sido empleados en intervenciones anteriores, ensayar el comportamiento de los productos usados en el nuevo tratamiento, evaluar su estabilidad, idoneidad y las condiciones de aplicación. La toma de muestra se asocia al carácter destructivo de cualquier extracción por minúscula que sea, con el fin de obtener una información sobre un objeto con valor histórico, estético o cultural. Realmente es necesario ser muy riguroso en esta cuestión. La evolución de los estudios físico-químicos de los bienes culturales se dirige a minimizar el muestreo y combinarlo con otros sistemas que se apliquen directamente sobre el objeto y nos ofrezcan una información superficial o interna de éste. Sin embargo sería injusto y frívolo aplicar el apelativo de “métodos destructivos o invasivos” de análisis a los que parten de la extracción de micromuestras y pensar que las técnicas que emplean radiaciones y provocan “choques eficaces” para obtener una información no interaccionan con la obra y son las “técnicas no destructivas o no invasivas”². La combinación de las distintas formas experimentales de aproximación al objeto, que vamos a analizar, no sólo es necesaria, sino que acrecienta de una forma exponencial la información obtenida.

Los científicos especializados en la conservación del Patrimonio Cultural aplican técnicas instrumentales de análisis y ensayos comunes a otros dominios de la ciencia,

respetando al máximo los objetos estudiados. Adaptan su trabajo para optimizar los resultados en función de las características propias del objeto, su naturaleza, su dimensión y su estado material. Y sacrifican la obtención de aquellos datos que ocasionen daños mayores que la información aportada. Estas ideas parecen muy abstractas, pero si me lo permiten quisiera comparar nuestro campo de aplicación a la medicina. Aunque resulte manido, no deja de ser muy gráfico para comprender la responsabilidad del analista y la necesidad de actuar sobre el enfermo o en nuestro caso sobre el objeto. Así entenderemos que, cuando un especialista toma una biopsia o una micromuestra, realiza una extracción, emplea radiaciones ionizantes y ensaya medicamentos o productos de nueva generación, lo hace como únicas medidas para mejorar la salud de los enfermos o los objetos a tratar. Creo, por tanto, que es más objetivo y menos cargado de connotaciones negativas clasificar los métodos instrumentales indicando simplemente si requieren o no la toma de muestra.

La tipología de los bienes de interés cultural que se restauran es muy variada, si consideramos su estructura y los materiales que los componen³. Entre los bienes muebles hay pinturas de caballete, esculturas policromadas, cerámicas, metales arqueológicos, joyas, instrumentos musicales, textiles, documentos gráficos, etc. Obras monumentales son los edificios, fachadas, portadas, retablos, pinturas murales, estucos, yeserías...

Existen métodos instrumentales que se efectúan directamente sobre el objeto y permiten identificar algunos materiales sin recurrir a la toma de muestra. Una de sus mayores ventajas es la de obtener datos de las áreas más visibles e incluso las más valiosas de la obra. Esto les haría preferibles a las otras técnicas si no fuera porque tienen también sus limitaciones. Muchos de estos instrumentos no son móviles y no pueden emplearse sobre objetos no transportables y además el coste elevado de los seguros necesarios para trasladar obras emblemáticas hace difícil su aplicación. Hay aparatos muy pesados y resulta complicado subirlos a un andamio de restauración. Los más ligeros cuentan con sondas u otros dispositivos de aproximación de la fuente excitadora externa o del detector. En función de su geometría, llegan a las partes realzadas de los objetos con relieve pero no a las más internas, zonas traseras, etc. (figura 1). Tampoco nos dan una información estratigráfica y no localizan de forma precisa los elementos de pinturas y policromías formados por multicapas. Su penetración depende del apantallamiento producido por los componentes superficiales. Otros problemas son estabilizar y calibrar los equipos para lograr una buena resolución, corregir el ruido de fondo ocasionado por las vibraciones, eliminar el efecto de los elementos existentes en el aire circundante, etc. Sin embargo es-

tas técnicas se van desarrollando cada vez más y sirven para minimizar el muestreo, ofreciendo cada vez resultados más valiosos. La radiografía y la reflectografía de infrarrojos cuentan hoy con sistemas robotizados que se adaptan al estudio de obras de gran formato.

Las muestras se extraen de puntos ocultos, próximos a lagunas o zonas protegidas. Lugares discretos, cuando se trata de capas pictóricas originales o de soportes. Áreas adyacentes a las pruebas de limpieza y las catas hechas por el restaurador, para caracterizar repintes, repolicromías y recubrimientos. Las técnicas analíticas se aplican de forma secuencial, aprovechando a menudo una misma muestra para realizar análisis muy diferentes. Además, hay formas muy distintas de muestreo y, según el caso, extraemos muestras superficiales o en profundidad. Siempre deben ser minúsculas, de ahí que se denominen “micromuestras”. Su tamaño no debe exceder de 1 milímetro y su número estará siempre en consonancia con las características propias de la obra y del dato a obtener. Las tomas superficiales se hacen levantando un material acumulado. Generalmente barnices y adhesivos, en forma de película o de gotas dispersas, o un extracto obtenido rodando un hisopo de algodón embebido en un disolvente apropiado (figura 2). Las más profundas se hacen generalmente con un instrumento punzante de pequeño calibre.

La combinación de métodos instrumentales de identificación sin y con toma de muestras facilita la extrapolación de resultados al conjunto de la obra. Ya hemos mencionado que los primeros nos dan una información material de las partes más relevantes, mientras que los segundos documentan las más inaccesibles y localizan además los materiales en profundidad. Las partes más visibles a menudo son las más restauradas, mientras que las áreas protegidas suelen ser las más “vírgenes” pero también las de menor complejidad técnica. Para identificar sustancias con mayor grado de pureza es necesario aislarlas previamente y puede resultar más fácil hacerlo en las partes traseras, pero ahí puede que no encontremos los materiales más ricos empleados por el artista. Conviene efectuar la toma de datos y el muestreo en consonancia con el historiador y el restaurador y, siempre que sea posible, en su presencia, para compartir responsabilidades y aumentar el rendimiento de los análisis (esquema 1).

Contribución al diagnóstico

La inspección ocular del objeto a tratar es el punto de partida común a todos los profesionales ligados a los proyectos de restauración. Su aspecto nos indica generalmente el envejecimiento de las sustancias que lo componen y los cambios que se han producido, resultantes de interacciones sucesivas



Figura 1. Estudio realizado en la portada de la Catedral de Huesca con un espectroscopio de infrarrojos acoplado a una sonda de fibra óptica.

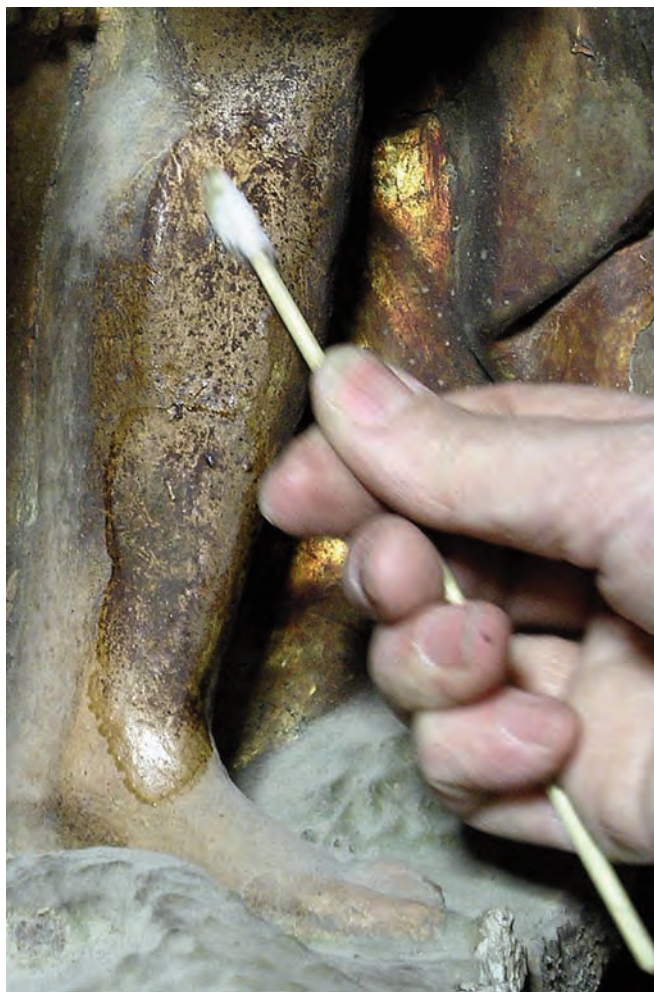


Figura 2. Extracto de barniz de una figura del retablo de Santa Teresa de Santo Domingo de la Calzada.



Esquema 1.

entre los materiales intrínsecos y el medio. Los estudios preliminares proporcionan una documentación indispensable para una intervención rigurosa, especialmente cuando ésta se hace “in situ” en obras de grandes dimensiones vinculadas a la arquitectura. Resulta difícil recabar información en la parte alta de retablos, fachadas, cúpulas o bóvedas, fondos de las escenas y partes traseras sin disponer de andamios o torretas. Nuestra valoración ha de ajustarse al conjunto, sin omitir cada una de las partes esenciales que componen una obra compleja. Debemos interesarnos por la historia material y el contexto estilístico y arquitectónico para cuestionarnos cuáles son las características técnicas esenciales, el estado de deterioro y las intervenciones existentes. Después pasaremos a un examen más detallado, con la ayuda de algún restaurador que nos señale zonas de interés prioritario. En este sentido la documentación suministrada por la radiografía y la reflectografía de infrarrojos tiene numerosas lecturas para los historiadores, restauradores y científicos. Proporcionan una información integral y detallada sobre la técnica artesanal y estadios intermedios en la ejecución, a la vez que desvelan intervenciones anteriores, adiciones, desgastes, lagunas y otros daños sufridos por el objeto. Son además la orientación y el complemento imprescindible de otros estudios de carácter puntual.

Siempre se dice que los estudios científicos y técnicos deben preceder a la intervención sobre los bienes culturales. Sin embargo, lo que sucede realmente es que la primera visión es bastante somera y más aún en una obra monumental. Un número muy reducido de muestras y de toma de da-

tos nos proporciona muy poca información en una obra de grandes dimensiones. En este caso, es frecuente que hayan intervenido varias manos y se cuiden en mayor medida las áreas más próximas al espectador. El deterioro puede estar distribuido homogéneamente, pero es más común que esto no sea así y hay que localizar los focos de alteración e investigar las causas. Pese a todo, no nos cabe duda que los estudios preliminares son decisivos para efectuar el diagnóstico y la propuesta de intervención. Cuanto más completos sean y dispongamos de más tiempo para medir los parámetros ambientales y elaborar los datos analíticos, mayor será la precisión de los resultados y la previsión de eventualidades que se originen más adelante. Lo que ocurre es que dichos estudios a veces se confunden con los que se hacen al comienzo de la restauración, y a menudo precipitadamente. Si eliminamos esa etapa de reflexión acrecentamos las cuestiones, apreciaciones y problemas que surgen inevitablemente durante el proceso. Esa primera toma de datos y de muestras de obras monumentales suele hacerse partiendo de las zonas más accesibles al espectador que son las partes bajas, a las que podemos llegar sin necesitar medios auxiliares. Siempre que podemos, empleamos los sistemas previstos para las labores de mantenimiento, como la entrada a la parte trasera de un altar, la cubierta, la contracubierta o el balcón que rodea el recinto de muchas iglesias. En obras de gran relevancia o que presentan graves problemas algunas veces contamos con una torreta fija o móvil para acercarnos a los sectores superiores.

Cuando ya se ha montado el andamio necesario para una restauración de gran calibre, conviene realizar un rastreo más completo para el estudio experimental. Tanto en objetos pequeños como en otros de grandes dimensiones, lo iniciamos después de las tareas previas de desescombrado y eliminación del polvo en seco. Antes de que los restauradores introduzcan nuevos contaminantes al emplear fijativos, adhesivos o consolidantes que impregnan las muestras o la superficie del objeto. Comenzamos por la parte superior, en sentido inverso a la realización de la obra, pero siguiendo la pauta lógica de la intervención, para así adelantarnos mejor a ésta. Debemos fijar unos criterios y planificar los estudios de caracterización necesarios, en contacto con los restauradores e historiadores. Los datos deben ser representativos para todos los miembros del equipo y responder a las siguientes cuestiones: ¿cuál es la estructura material del objeto?, ¿dónde se localizan los daños que hacen necesaria una intervención?, ¿qué transformaciones ha sufrido y que componentes podemos asignar a materiales utilizados en restauraciones o remodelaciones anteriores? y ¿cual es la forma de remediar o minimizar el deterioro sufrido y alargar su vida?.

Los vestigios originales suelen encontrarse en las zonas menos sometidas al desgaste antrópico. Hay muestras que pueden servirnos de referencia sobre los materiales originales no contaminados por elementos ajenos. Los estadios inacabados de la obra, llamados “áreas reservadas” nos ofrecen datos inestimables para identificar los aglutinantes en capas suficientemente puras. Buscamos en las traseras, las esquinas, los bordes protegidos por el marco, los elementos que han quedado relegados al sustituirse por otros y las partes internas ocultas al espectador.

¿Cómo detectamos la presencia de recubrimientos, restos de adhesivos o consolidantes, repintes, repolicromías, reposiciones, injertos y otros elementos añadidos? A veces generan transformaciones estéticas y estilísticas muy importantes. Muchas obras se han modificado debido al mal estado del original, mientras que otras se han adaptado a cambios de gusto o a exigencias iconográficas. Las capas originales pueden encontrarse ocultas en estado lagunar o haber sido desgastadas intencionadamente para disminuir el espesor final. Hay que determinar la superposición, diferenciar los componentes originales de los añadidos y establecer la amplitud de las pérdidas de la obra primitiva. Para ello, cotejamos los resultados de las catas, los ensayos de comportamiento de productos, el muestreo y los análisis directos realizados sobre la superficie.

Nuestro estudio irá profundizando a medida que avanza la restauración. La elaboración previa de protocolos de trabajo aceptada por los miembros del equipo facilita la selección y modificación de los productos empleados en función de las dificultades que van surgiendo y de las distintas técnicas o intervenciones encontradas. Esto exige tomas de datos complementarios. Conviene que realicemos estos estudios de forma

conjunta con los restauradores que nos alertan de los problemas o las cuestiones que se presentan.

Asesoramiento en el proceso

La restauración de los bienes culturales ha dejado de ser un trabajo que consta de fases planificadas ordenadamente de antemano y tipificadas según se trate de pinturas, esculturas, materiales pétreos, metales, etc. Antigüamente, los restauradores de oficio creían en la necesidad de una serie de operaciones preventivas y un trabajo de acabado, que más adelante se ha comprobado que no son operativas o tienen consecuencias indeseables. El proyecto de restauración y la ejecución de éste deben adaptarse al objeto en sí mismo, a un diagnóstico pormenorizado de sus alteraciones y al desarrollo del trabajo. Un programa científico no debe partir de ideas preconcebidas sino relacionadas con la realidad material. La investigación conduce a menudo a sorpresas que contradicen los conocimientos anteriormente aceptados.

Hay que tomar al objeto como punto de partida y tratar de estabilizar los agentes de deterioro. Hoy nos cuestionamos la mejor manera de hacerlo. La teoría propone emplear sistemas y métodos inocuos o reversibles, pero la lógica nos dice que esto es un contrasentido si queremos actuar con eficacia. Es mejor pensar si los materiales que usamos son idóneos y compatibles. Una última interrogación referente a criterios de intervención es cuándo y cómo hacemos que nuestras intervenciones resulten discernibles. El asesoramiento del químico se refiere a las ventajas e inconvenientes del uso de un producto y el procedimiento a seguir cuando se aplica en la intervención de un objeto en particular⁴. El comportamiento de los materiales guarda una estrecha relación con su composición y su estructura (esquema 2).

263



Esquema 2.

En la superficie de un objeto pueden existir repolicromías históricas, originarse pátinas protectoras o, por el contrario, costras destructivas y recubrimientos opacos u oscurecidos que oculten la superficie original. Esto no quiere decir que hayamos de eliminar todos los elementos que no sean originales. Todas estas capas superficiales no deben tratarse igual. Lo primero que nos preguntamos es: ¿qué definimos por limpieza? Es la operación cuyo objetivo es eliminar los materiales superficiales ajenos al objeto que estorben su contemplación, puedan interactuar con el contribuyendo a su deterioro o hayan dejado de cumplir su función⁵. Puede tratarse de la eliminación del polvo, sales, costras y manchas que impregnan la superficie, barnices y otros recubrimientos, repintes sucesivos, etc...

A continuación, tenemos que decidir el sistema a utilizar. Cuando haya que levantar un elemento que se disgrega fácilmente o la superficie sea sensible a cualquier tratamiento húmedo tratamos de hacerlo en seco. En ese caso, podemos elegir entre un sistema mecánico de aspiración, brochas suaves goma de borrar o un láser⁶.

Puede ocurrir que la capa a eliminar sea más compacta o que los métodos anteriores no funcionen. Entonces empleamos una sustancia que nos ayuda a retirar ciertos materiales de la superficie⁷. Existen varias opciones: desde un disolvente o un reactivo en estado líquido, hasta productos embebidos en compresas o geles, y finalmente reactivos. Muchos restauradores limpian de forma más exhaustiva las áreas más claras que las oscuras, creando desequilibrios estéticos y desigualdades materiales. En la superficie de las muestras se aprecian residuos de barnices, unidos a desgastes y capas disgregadas debido a la filtración del disolvente (figura 3).

Los disolventes volátiles se interponen entre las partículas del sólido, se ablanda la capa y el arrastre mecánico se hace con hisopos, escalpelos, bisturíes, etc. Las disoluciones de líquidos orgánicos volátiles tienen propiedades intermedias a los productos de partida en cuanto a polaridad y tiempo de actuación. El agua se utiliza en la limpieza de superficies polares, sólo o acompañado de un tensioactivo que rebaja su tensión superficial.

Para capas muy duras y espesas es necesario prolongar el tiempo de actuación del producto activo. Los geles o compresas empapados en mezclas de disolventes prolongan el tiempo de contacto y mejoran su homogeneidad a lo largo de la superficie pero penetran por las irregularidades, fisuras y cuarteados y dejan residuos. En ciertos casos se llegan a emplear reactivos específicos que disgregan la capa de forma irreversible, entre los cuales hay ácidos y bases débiles, a ser posible volátiles. Antes de usar estos decapantes hay que determinar el pH, conocer la naturaleza de la superficie subyacente, su sensibilidad a estos agentes y proceder con sumo cuidado. El rango de pH permitido para no dañar capas orgánicas originales es de 5 a 9. Otros reactivos son los compuestos que-

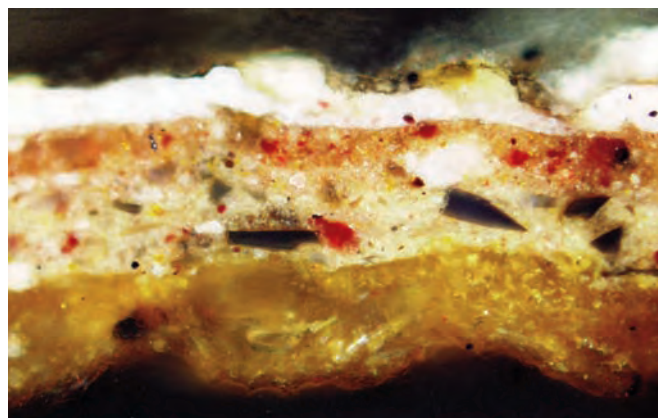


Figura 3. Limpieza desigual observada en la superficie de una muestra del retablo mayor de la Iglesia de las Mercedarias de Madrid.

lantes o secuestradores de iones⁸. Actúan sobre costras espesas de suciedad, pero también sobre los pigmentos porque capturan cationes polivalentes, y además dejan residuos. Las resinas de intercambio iónico, aniónicas o catiónicas, se usan en superficies pétreas y pinturas murales al fresco para eliminar determinadas costras salinas.

La “limpieza” es una operación sustractiva. Hay que partir de unos conceptos teóricos, pero hay que comprobar siempre los efectos de los sistemas elegidos sobre el objeto. Exige habilidad, responsabilidad y experiencia del que la realiza.

Supongamos que un objeto se fisura o se fragmenta y las capas se disgregan o se cuarteán. ¿Cómo, hasta donde y con qué se recuperan las pérdidas de cohesión y de adhesión? Los materiales filmógenos son líquidos viscosos que se extienden sobre una superficie y forman una película laminar que restituye estos defectos producidos en el transcurso del tiempo⁹.

La consolidación de un soporte o una capa, la fijación superficial, la adhesión de fragmentos, la reintegración de un elemento y el barnizado o el hidrofugado de una superficie son operaciones aditivas. Sirven para reparar daños generalizados o puntuales y para proteger superficies en peligro. No debemos extender estos procedimientos más allá de las áreas deterioradas, débiles o faltantes. No es viable eliminar los residuos que han difundido hacia el interior del objeto. Tampoco podemos pensar que estas operaciones protejan a éste de daños ulteriores en lugar de ocasionar nuevas tensiones o interacciones. Es necesario que los productos utilizados cumplan su función, no modifiquen el color, brillo u otros aspectos estéticos del objeto y han de mantenerse estables durante mucho tiempo en las condiciones a las que estén sometidos.

El paso al estado sólido es una transformación que puede ocurrir por procesos físicos o químicos. Entre los primeros se cuenta el enfriamiento de un producto calentado previamente y la evaporación del disolvente o de la fase externa sobre la que va disperso el sólido. Los procesos químicos se originan

al polimerizar el monómero de partida, bien sea por causas naturales, empleando sistemas de dos componentes o acelerando la reacción por medio de un activador.

Es importante que conozcamos la naturaleza de los materiales para predecir su comportamiento. Los productos naturales se extraen de especímenes vegetales o animales y pertenecen a los tres grupos de constituyentes de los seres vivos: lípidos, proteínas y glúcidos. No son sustancias puras sino mezclas de macromoléculas. Un mismo producto puede ejercer diversas funciones y usarse en tratamientos distintos. Muchos de estos productos no son estables, pero su envejecimiento es bien conocido.

Los polímeros sintéticos que usamos ordinariamente son termoplásticos, formados por cadenas carbonadas lineales y ramificadas. Son termofusibles o solubles en disolventes y por ello pueden eliminarse fácilmente los residuos superficiales, aunque no lo que han impregnado en profundidad. Hay que evitar dejar residuos superficiales que atraen la suciedad. Los termoestables, de estructura tridimensional, no se funden ni se disuelven, sólo se ablandan y por ello su empleo se reduce a los adhesivos estructurales que deben soportar pesos considerables¹⁰.

El adhesivo se deposita en la interfase entre dos capas o fragmentos (figura 4). El consolidante no debe formar una película impermeable sobre la superficie sino que ha de penetrar, manteniendo a la vez la porosidad del sustrato. El barniz protege la superficie, satura los colores, pero se oxida al envejecer. El hidrofugante impide la entrada del agua de lluvia sobre un paramento sometido a la intemperie pero mantiene su permeabilidad al vapor de agua.

La verificación de los resultados incluye estudios y ensayos finales con vistas a la elaboración de un plan de mantenimiento y revisión de la obra.

Procesado de los datos analíticos

Hemos visto que los datos no se extraen de forma aleatoria. Su valor depende de su representatividad. Una localización precisa, una descripción detallada y objetiva y un correcto etiquetado nos permitirán después una mejor interpretación de los resultados y su posterior revisión cuando resulte necesario. Es muy importante que el seguimiento del especialista responsable del trabajo analítico comience en el andamio y en la observación directa de la obra, sin partir de ideas preconcebidas. Otros factores a tener en cuenta son su experiencia y la claridad de sus objetivos, consensuados con los otros profesionales que intervienen en el proyecto. El científico debe planificar la metodología a seguir en función de la tipología y la procedencia de las muestras y estudiar cuando es necesario o no la toma de muestra, el número y el tamaño de éstas. La secuencia de técnicas instrumentales morfológicas y

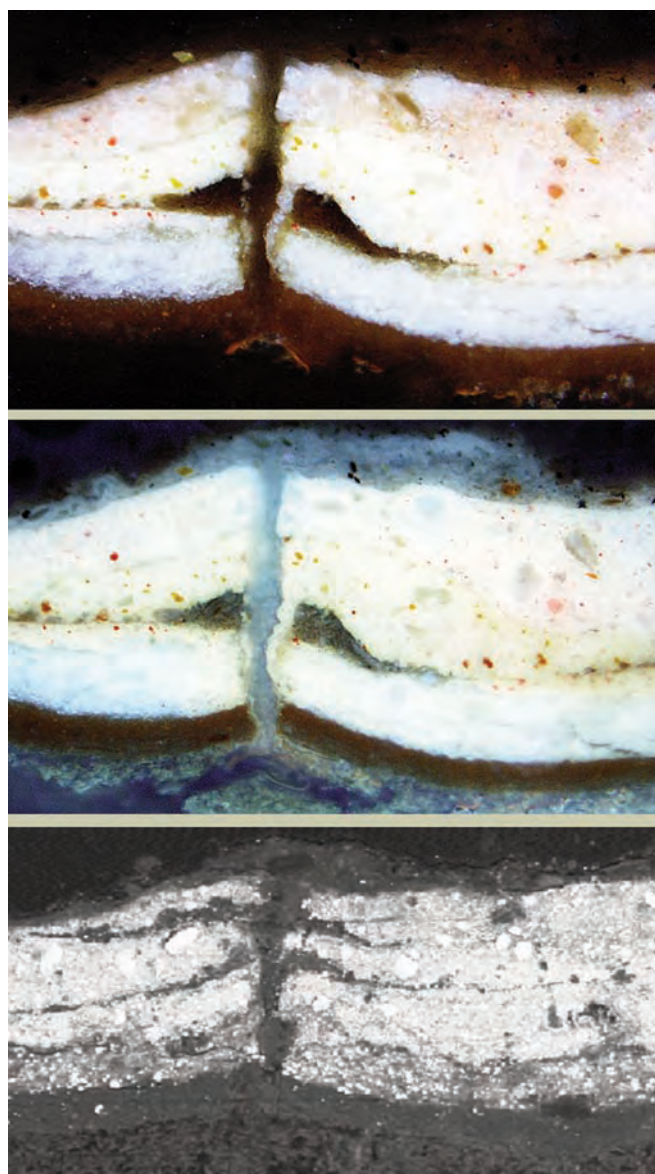


Figura 4. Imágenes tomadas con un microscopio óptico con luz reflejada y polarizada (a), con lámpara de Wood (b); imagen de electrones retrodispersados realizada con un microscopio óptico de barrido(c). El adhesivo se introduce a través de los cuarteados y se deposita en la interfase entre dos capas o fragmentos, pero los residuos superficiales atraen la suciedad y deben eliminarse.

analíticas genera un conjunto de datos muy variado y numeroso en función de los productos a analizar, que suele ser muy difícil de valorar e interpretar.

Los especialistas que realizan los análisis e interpretan los resultados han de tener una formación previa no sólo en los métodos instrumentales de identificación, sino en el conocimiento de los materiales, las técnicas artesanales y la temática en torno a la conservación.

No voy a detenerme a establecer los fundamentos de las técnicas instrumentales o detallar sus aplicaciones al estudio



Figura 5. Selección de microfragmentos a partir de una muestra para ser procesados en cromatografía de gases.

de los bienes culturales. Sólo me referiré a la metodología analítica y la secuencia más habitual aplicada en nuestro laboratorio y el de otros centros europeos similares^{11, 12, 13}. Podemos clasificar los métodos analíticos en “generales” y “específicos”. Los primeros nos indican la naturaleza de los componentes o su localización en la estructura del objeto. Nos orientan sobre los métodos de identificación más precisos o más apropiados a utilizar y su secuencia en función de los materiales presentes.

266

Cuando llegamos al laboratorio, lo primero que hacemos es procesar los resultados de los métodos que estudian directamente la obra. La radiografía, la reflectografía de infrarrojos, el examen realizado con el videomicroscopio y si llega el caso con el endoscopio suministran imágenes que se almacenan en el ordenador y deben tratarse con programas informáticos a veces muy complejos. Hay métodos espectroscópicos atómicos y moleculares provistos de fuente externa basados en fenómenos muy diversos. La fluorescencia por dispersión de energías de rayos (EDXRF), la emisión de rayos X inducidos por un haz de partículas aceleradas (PIXE), la emisión atómica inducida por láser (LIBS), la absorción de rayos infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR) etc. Los análisis proporcionan espectros que exigen una interpretación especializada.

Paralelamente, observamos las muestras con un instrumento de aumento: el microscopio estereoscópico. Se describen el color, textura, aspecto y partes que las componen y se seleccionan los métodos instrumentales a utilizar en función de la tipología que presenten. A menudo extraemos dos o tres fragmentos diminutos (del orden de μm) de un mismo punto. Reservamos la micromuestra extraída de mayor profundidad para incluirla en una resina transparente y mirar su sección transversal utilizando métodos microscópicos analíticos sucesivos. Separamos películas minúsculas sin contaminar,

para proceder a identificar los componentes aislados (figura 5). Así según se trate del soporte, preparaciones, capas pictóricas o recubrimientos los analizaremos empleando los correspondientes métodos de análisis químico estructural o molecular.

El primer método microscópico analítico utilizado es el microscopio óptico. Anotamos la estructura, el color, y otras propiedades ópticas, tamaño y distribución de los elementos de la muestra. El microscopio óptico sirve para estudiar metales y aleaciones, materiales pétreos, morteros y revocos, maderas, fibras textiles, papeles, pergaminos y capas pictóricas.

El análisis, propiamente dicho, se efectúa por medio de métodos instrumentales específicos de materiales orgánicos e inorgánicos. Hay técnicas que aprovechan la preparación microscópica, mientras que otras exigen aislar previamente un fragmento minúsculo, para evitar contaminaciones de otros componentes ajenos que interfieran en la identificación.

La espectrometría de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR) es el método analítico general más empleado en el estudio de los bienes culturales, dado a que su campo de aplicación es muy amplio. Determina la naturaleza de los compuestos de una capa o parte de ella, restos de un adhesivo, un barniz, etc. Permite identificar determinadas sales inorgánicas, así como los grupos funcionales de los materiales orgánicos. El análisis puede realizarse a través de la bancada dispersando la muestra en bromuro de potasio o con un dispositivo de reflectancia atenuada (ATR) acoplado o no a un microscopio. En el sistema FTIR-microscopio se puede medir la reflexión, la transmisión o la reflectancia atenuada IR y, en este último caso, a veces el análisis puede realizarse directamente sobre objetos pequeños (figura 6). Existen también instrumentos provistos de una sonda que detectan el IR lejano y medio para estudiar directamente la superficie del obje-

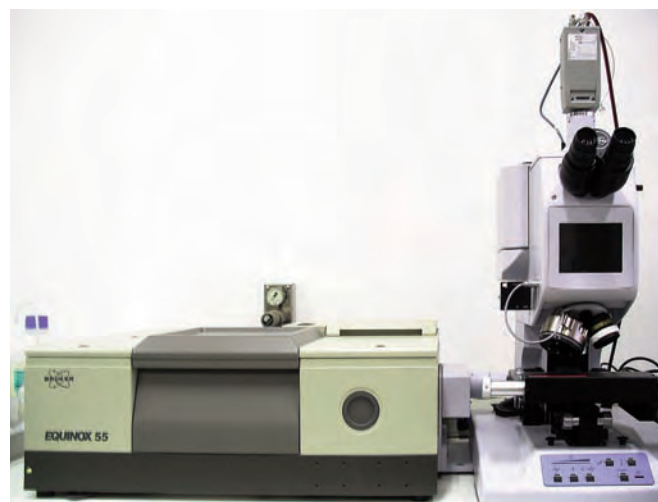


Figura 6. Microscopio acoplado a un espectroscopio de infrarrojos del laboratorio del Instituto del Patrimonio Histórico Español.



Figura 7. Toma de datos realizada con un espectrómetro de fluorescencia de rayos X sobre la superficie de “Fernando VII a caballo”, de Goya, de la Real Academia de Bellas Artes de Madrid.

to. A partir de los resultados obtenidos, a menudo seleccionamos un segundo método analítico más específico de identificación.

La espectroscopía de rayos X es el método más habitual de análisis elemental. La fluorescencia por dispersión de energías de rayos X (EDXRF) puede realizarse directamente sobre una superficie pintada o un metal, sin toma de muestra (figura 7). Hoy en día, hay métodos con una fuente externa basados en la inducción de partículas¹⁴ (PIXE). Muestras introducidas en la cámara de un microscopio electrónico se analizan acoplado un detector de rayos X. En el microscopio de barrido el detector es por dispersión de energías de rayos X (SEM-EDX) y en el de transmisión el detector es por difracción de electrones (TEM-WDX). Éstas técnicas junto con la espectroscopía y la microespectroscopía RAMAN se emplean

para caracterizar la mayoría de los pigmentos inorgánicos existentes. Hay también espectrómetros provistos de una fuente externa de tipo láser (LIBS).

Los colorantes, aglutinantes, adhesivos, recubrimientos y otras sustancias orgánicas se localizan por su fluorescencia o mediante ensayos de tinción registrados con el microscopio óptico con luz reflejada y polarizada y con lámpara de Wood. Su composición se determina usando técnicas cromatográficas. La más sencilla es la cromatografía en capa fina (TLC), que exige disolver los componentes de una mezcla para su posterior separación, revelado y observación en una cámara UV cuya imagen es registrada en un ordenador. Más sensible y de mayor precisión es la cromatografía de gases, a menudo acoplada a un espectrómetro de masas (CG y CG-MS), partiendo de preparados volátiles o introduciendo las sustancias

en el cromatógrafo a través de un pirolizador (PYR-GC-MS). La cromatografía líquida de alta presión (HPLC) de fase reversa necesita una hidrólisis previa de los componentes a separar de muestras procedentes de especímenes naturales y la adición de un reactivo cuando el detector sea un diodo y las sustancias no absorban en el rango de longitudes de onda registrado mediante este sistema, aunque se puede acoplar un detector de masas para mejorar la detección (HPLC-MS).

Los análisis pueden aplicarse al estudio de los materiales originales y añadidos. También sirven para identificar los productos empleados en la intervención, su estabilidad, la detección de residuos, posibles desgastes en el caso de las limpiezas, cambios de aspecto superficial en los materiales filmógenos y los pigmentos empleados en la reintegración, etc...

Otro punto esencial a tener en cuenta es la estabilidad de los materiales empleados en la restauración y la contribución de los agentes ambientales al deterioro del objeto¹⁵, ¹⁶. Para determinar la actuación de cada uno de estos elementos se realizan ensayos de envejecimiento con probetas que sirven de “blanco” y supuestos reales, sometidas a diversos ciclos en cámaras de iluminación, de humedad – temperatura, choque térmico, lluvia salina, etc. Estos ensayos están tipificados en la industria con normas ISO, ASTM y UNE de ámbito americano, europeo o nacional respectivamente. Se realizan para comprobar la estabilidad a la luz, las variaciones de humedad y de temperatura, la acción del oxígeno y de los contaminantes atmosféricos químicos y biológicos. Los estudios colorimétricos comparativos determinan cambios de color y variaciones de opacidad en una superficie. En el análisis de polímeros la cromatografía de exclusión determina el rango de pesos moleculares y con ello si el deterioro ha conducido a la ruptura o la unión de las sustancias de partida. Los ensayos de solubilidad informan sobre la dificultad de eliminar los componentes generados. Las técnicas instrumentales descritas anteriormente sirven también para detectar las transformaciones producidas e identificar los productos originados.

En la interpretación de los datos hay que seguir un criterio sistemático y riguroso, partiendo de la base de la posible existencia de elementos constructivos, técnicas y texturas diferentes, y focos de alteración localizados en una misma obra. De este modo, se puede establecer el carácter lagunar o no de la obra original, la localización de las distintas ornamentaciones y técnicas artesanales, su estado de conservación y la extensión de las adiciones, además de seguir un criterio riguroso y adaptar la metodología a la intervención.

Gestión de los resultados

Ya sólo nos queda preguntarnos para qué han servido nuestros viajes del objeto al laboratorio y del laboratorio al objeto y qué hacemos con la documentación experimental generada y elaborada. Es evidente que ha requerido un importante esfuerzo, un tiempo considerable y un coste muy elevado. Conviene reflejarlo de alguna manera y existen varias posibilidades para rentabilizar todo esto:

Lo primero que debemos hacer es escribir un informe que responda a las cuestiones planteadas y que sea comprendido por los otros especialistas: los restauradores, los historiadores, los arqueólogos, los arquitectos, y los responsables de la conservación del objeto. Puede tratarse de unos estudios preliminares, anexos de seguimiento y un resumen final o de un informe único, dependiendo de la dimensión del objeto o de la trascendencia de los problemas. Nuestro trabajo se adjunta al estudio histórico, a la documentación fotográfica y audiovisual y al informe de los restauradores. Es necesario que antes de concluir nos reunamos con los otros profesionales con los que hemos cooperado activamente durante la intervención, contemplemos juntos el resultado y lo discutamos.

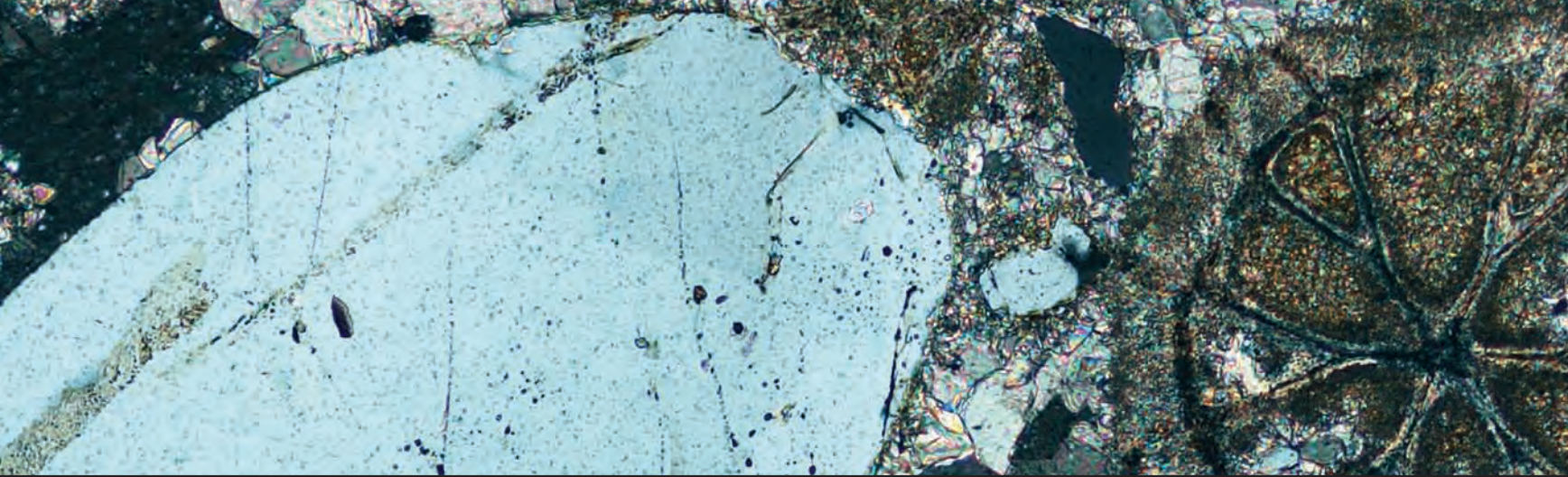
A continuación, hay que almacenar y archivar de forma organizada toda la información que hemos generado. Por un lado, están las muestras y preparaciones microscópicas y los papeles que nos han servido de información para el trabajo, la bibliografía y los informes en carpetas. Todo ello debe estar convenientemente etiquetado, registrado y ordenado para facilitar cualquier consulta posterior. Por otro, están los datos relacionados con las técnicas instrumentales: imágenes, espectros, cromatogramas y otros diagramas en sistemas informatizados. En este caso debemos garantizar el mantenimiento de esta información a través de copias de seguridad y el acceso, estableciendo una conexión entre ambos archivos.

La evolución profesional exige un intercambio de conocimientos y de experiencias que sólo puede hacerse explicando nuestro trabajo a otros colegas a través de seminarios, ponencias en congreso y cursos especializados y publicando nuestros resultados en un monográfico o una revista especializada.

Otro apartado que no debemos olvidar es la divulgación que conciencie al público en general de la importancia de la conservación del Patrimonio y de las aportaciones científicas al respecto. Se pueden exponer paneles explicativos durante el curso de la restauración o cuando se inaugura ésta y dar ocasión a los especialistas a que expongan su labor de una forma asequible a los neófitos en el acto inaugural, así como hacer un video que registre el proceso de los trabajos.

Bibliografia:

- 1 - STOLOW, N., "The scientific analysis of paintings whitening the context of conservation and curatorial requirements", *International symposium on the Conservation and Restoration of Cultural Property*, Japan 1979.
- 2 - PALAZZI, S., *Analisi Chimica per l'Arte e il restauro. Principi, tecniche, applicazioni*, E. Nardini, Fiesole, 1997.
- 3 - V. V. A. A., *Analyses et conservation d'oeuvres d'Art monumentales*, Laboratoire de Conservation de la Pierre. Département des matériaux EPFL-DMX, Lausanne 1995.
- 4 - MATTEINI, M., MOLES, M., *La Chimica nel restauro. I materiali dell'arte pittorica*, E. Nardini, Firenze, 1989.
- 5 - V. V. A. A., *Science for Conservators. Book 2. Cleaning*, Crafts council Conservations Science Teaching Series, London, 1983.
- 6 - BRUNETTO, A., *L'utilizzo della strumentazione laser per la pulitura delle superfici nei manufatti artistici*, E. Il prato, Padova, 2000.
- 7 - CREMONESI, P., *L'uso dei solventi organici nella pulitura di opere policrome*, E. Il prato, Padova, 2000.
- 8 - CREMONESI, P., *L'uso di tensioattivi e chelanti nella pulitura di opere policrome*, E. Il prato, Padova, 2003.
- 9 - V. V. A. A., *Science for Conservators. Book 3. Adhesives and Coatings*, Crafts council Conservations Science Teaching Series, London, 1983.
- 10 - HORIE, C. V., *Materials for conservation: organic consolidants, adhesives and coatings*, E. Butterworths, London, 1987.
- 11 - GOMEZ GONZALEZ, M. L., *Examen científico aplicado a la conservación de obras de arte*, Instituto de Conservación y Restauración de Bienes Culturales, Ministerio de Cultura, 1994, reformado y editado de nuevo por editorial Cátedra-IPHE (1998 y 4ª Ed. 2005).
- 12 - MATTEINI, M., MOLES, M., *Scienza e restauro. Metodi di indagine*, E. Nardini, Firenze, 1984.
- 13 - MOHEN, J. P., *Les sciences du Patrimoine*, E. Odile Jacob, Paris, 1999.
- 14 - V. V. A. A., *Ion beam study of art and archaeological objects*, European Commission in the field of Scientific and Technical Research, Brussels, 2000.
- 15 - V. V. A. A., *Préserver les objets de son patrimoine*, E. Mardaga, Sprimont, 2001.
- 16 - THOMSON, G., *The Museum Environment*, E. Butterworth-Heinemann, Cornwall, 1988.



GOBIERNO
DE ESPAÑA

MINISTERIO
DE CULTURA