

Análisis no destructivo de obras de arte con espectroscopia Raman

Gonzalo Barja-Becker, Sergio Ruiz-Moreno, Alejandro López-Gil, Rosanna Pérez-Pueyo, M.J. Soneira Ferrando.
Grupo de Comunicaciones Ópticas. Departamento de Teoría de la Señal y Comunicaciones
Escuela Técnica Superior de Ingeniería de Telecomunicación de Barcelona
Universitat Politècnica de Catalunya

1. Introducción: Nuevas metodologías aplicadas al análisis de obras de arte

Hoy en día cuando se adquiere o compra una obra de arte, la documentación que la acompaña suele ser limitada o incluso nula. En algunas ocasiones se dispone de certificados otorgados por historiadores, que no tienen ninguna base científica y dependen de la subjetividad de la persona en cuestión. En otras, sólo con decir que está firmado por cierto autor parece suficiente. Por eso, toda obra debería de ir acompañada de un análisis científico y objetivo de los pigmentos que la forman. De ese análisis se puede determinar el periodo de creación de la misma. Por otra parte, en caso que fuese necesaria una restauración, se conocería la composición química de los componentes.

Existen múltiples y diversas técnicas aplicadas al análisis de obras de arte. Unas aportan información atómica, como el microscopio electrónico de barrido (SEM/EDX). Otras informan acerca de la morfología de la molécula, pero iluminando con rayos X (XRD). Éstas y muchas otras [1] son, en todo caso, destructivas para el material analizado. Únicamente la espectroscopia Raman proporciona información completa de una molécula y de forma no invasiva, siendo esto último un requisito fundamental en el análisis del patrimonio cultural.

2. Los pigmentos y la historia

Existen diversas formas de clasificar los colorantes. La más general es distinguiendo entre tinte, pigmento y laca, aunque el caso de esta última es especial ya que es la combinación de un tinte y un sustrato, por lo que se le suele llamar pigmento laca. La principal diferencia entre los otros dos es que los tintes son solubles y los pigmentos no, ya que estos últimos necesitan de otra sustancia (agua, goma arábiga, aceite...) que actúa como aglutinante.

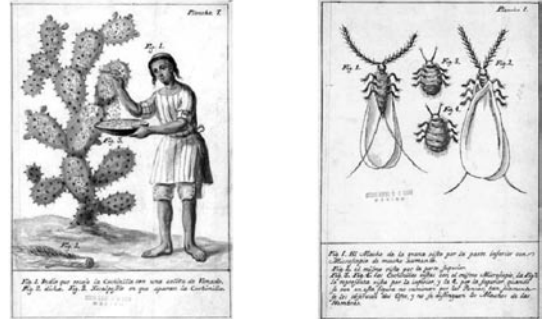


Figura 1. Ilustraciones del manuscrito de José Antonio de Alzate (1977) "Memoria sobre la naturaleza y cultivo de la grana cochinilla..."

Izquierda: Recolección de la grana cochinilla.

Derecha: insectos que la forman

Los pigmentos y los tintes se pueden clasificar en orgánicos e inorgánicos y, a su vez, cada uno de estos tipos puede ser natural o sintético. En el caso de los orgánicos naturales podemos distinguir dos orígenes diferentes, el vegetal, como por ejemplo el índigo (ver fig.2), o el animal, como sería la cochinilla (ver fig.1). Los pigmentos inorgánicos naturales son minerales.



Figura 2. Izquierda: Tinte índigo en polvo. Derecha: indigofera, planta de donde se obtiene el índigo

Hay que tener en cuenta que el término orgánico habitualmente se relaciona con "derivado del carbono", pero esto no es correcto. Orgánico significa que deriva de la química aromática o, lo que es lo mismo, del benceno.

Para el caso de los pigmentos, que es el que nos ocupa, se les puede asignar tres nombres diferentes para expresar lo mismo. El nombre artístico, que es

como comúnmente se les denomina, puede variar según la zona geográfica, la época o incluso según el usuario. El nombre químico, más preciso, describe su fórmula química de forma exacta, por lo que no lleva a equivocación. El último, el nombre geológico, sólo existe para aquellos pigmentos que se pueden encontrar directamente en la naturaleza. Así, por ejemplo, el famoso bermellón, químicamente, es sulfuro de mercurio o, geológicamente, cinabrio (ver fig.3).

Para poder evitar errores a la hora de tratar con un pigmento es muy importante disponer de una librería documentada de espectros (en adelante, LDE), donde deben aparecer todos los posibles nombres, que se le dan a un pigmento, la fórmula química, el espectro obtenido con espectroscopía Raman y datos históricos del pigmento, como la fecha de su patente, cuando se empezó a usar en pintura, cuando se dejó de usar y quien lo patentó.

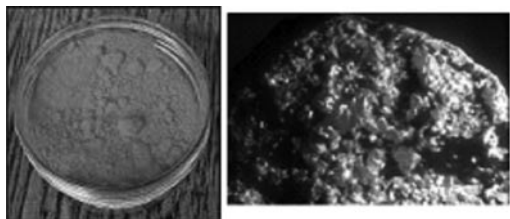


Figura 3. Bermellón en polvo (izquierda) una vez extraído del mineral cinabrio (derecha)

3. La espectroscopía Raman

A. El efecto Raman

Si se ilumina un material con una radiación monocromática, la mayor parte es absorbida por el propio material, pero otra pequeña parte es dispersada en todas direcciones. Casi toda la luz que se dispersa tiene la misma frecuencia que la radiación que incide; es lo que se conoce como dispersión Rayleigh o elástica. Pero tal como descubrió Chandrasekhara Venkata Raman también existe una dispersión inelástica, muy débil, con unas frecuencias características de cada molécula [2,3]. Para este tipo de dispersión se distinguen dos casos. Si el fotón dispersado tiene una energía menor que la incidente, se produce la dispersión Stokes; si por lo contrario la energía es mayor, se produce la dispersión Anti-Stokes [2].

Para el caso en que hay mezcla de pigmentos, el efecto Raman cumple el principio de superposición de forma cualitativa, aunque no cuantitativa [4].



Figura 4. Chandrasekhara Venkata Raman
Premio Nobel de Física 1930

La espectroscopía Raman permite la identificación de pigmentos, en estado sólido o líquido, y de forma no destructiva. La información molecular que da es inambigua, ya que cada material tiene su propio espectro característico.

B. Equipo Raman portátil

Los equipos Raman con fibra óptica tienen muchas ventajas sobre los equipos más antiguos: son inmunes a interferencias electromagnéticas, incrementan la seguridad del usuario (la luz es guiada), proporcionan una mejora notable en la eficiencia de las medidas y además, gracias a la transportabilidad de los nuevos equipos, las medidas se pueden realizar de forma directa, es decir, sin necesidad de extraer micromuestras.

En la figura 6 se muestra el diagrama de bloques del equipo de espectroscopía Raman con fibra óptica del laboratorio de la Universitat Politècnica de Catalunya (UPC). Consta de un láser rojo (633nm), que transmite la luz por la fibra hasta el cabezal óptico, donde un filtro interferencial elimina las bandas Raman inducidas de la fibra. En el mismo cabezal también se encuentra el filtro notch que elimina la frecuencia Rayleigh, ya que ésta no nos aporta información del material bajo análisis.

La radiación dispersada por este último es también captada por el cabezal y a través de la fibra, llega al monocromador donde se separan espacialmente

todas las frecuencias. En la figura 5 se muestra una fotografía del equipo Raman RMS-320 de Jobin Yvon (Grupo Horiba) [5]. Es fácilmente transportable ya que ¡tan sólo pesa 20kg!



Figura 5. Sistema Raman modular de Jobin Yvon (RMS-320)

central (número de onda), la altura o intensidad y la anchura. A continuación se exponen varios ejemplos de como debe ser una LDE.

Amarillo de cromo

Este pigmento amarillo está formado por cromato de plomo ($PbCrO_4$). En la figura 7 se puede ver el espectro obtenido con láser rojo, donde se aprecian seis bandas Raman claramente diferenciadas.

Cada una de ellas está caracterizada por tres parámetros que corresponden a una curva lorenciana, es decir,



Figura 6. Diagrama de bloques del sistema de espectroscopia Raman con tecnología de fibra óptica

Como se puede apreciar en la figura 6, los datos llegan a un PC, donde se registra el espectro final, es comparado con espectros de referencia, y gracias a un software específico, es posible su tratamiento.

4. Información histórica, molecular y matemática de un pigmento. Ejemplos experimentales

Como ya se ha comentado antes, para que una librería documentada de espectros sea útil, en ella ha de aparecer toda la información existente y relevante de un pigmento, esto es, datos históricos (con fechas de patentes, utilización y reseñas importantes), datos moleculares (formula química y espectro Raman) y sus parámetros matemáticos (como caracterizar las bandas Raman de forma matemática) que, como se verá, son tres: la posición

$$L(x) = \frac{1}{\pi} \frac{\frac{1}{2} \Gamma}{(x - x_0)^2 + (\frac{1}{2} \Gamma)^2}, \quad (1)$$

donde x_0 es a la posición central de la banda Raman y Γ la anchura de la misma. La curva alcanza su máximo para $x=x_0$ y vale

$$L(x_0) = \frac{2}{\pi \Gamma}. \quad (2)$$

Aunque existe un raro mineral denominado crocoíta que contiene cromato de plomo, nunca fue utilizado como pigmento. El pigmento amarillo de cromo fue fabricado y comercializado por primera vez en 1814, aproximadamente, y fue introduciéndose progresivamente en pintura. A finales del siglo XIX y principios del XX su uso fue decreciendo

paulatinamente con la aparición de nuevos pigmentos amarillos sintéticos no tóxicos y de mejores propiedades pictóricas, si bien hay referencias de su uso hasta el segundo tercio del siglo XX [6].

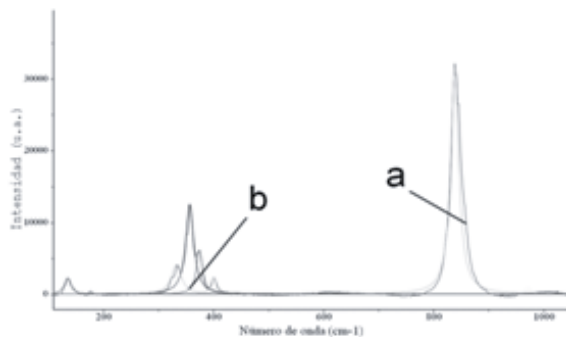


Figura 7. a) Espectro Raman del amarillo de cromo. b) Caracterización matemática de las bandas Raman del amarillo de cromo

Azul ultramar

El azul ultramar sintético está formado por polisulfuro de aluminio-silicato de sodio ($\text{Na}_{6-10}\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_{2-4}$).

En la figura 8 se muestra el espectro Raman del azul ultramar. En este caso observamos seis bandas, una de ellas, como se muestra en la figura 9, está muy cercana a la de 547 cm^{-1} y no se aprecia con tanta claridad, lo que se conoce como “shoulder”. En la tabla 1 se muestran sus parámetros matemáticos.

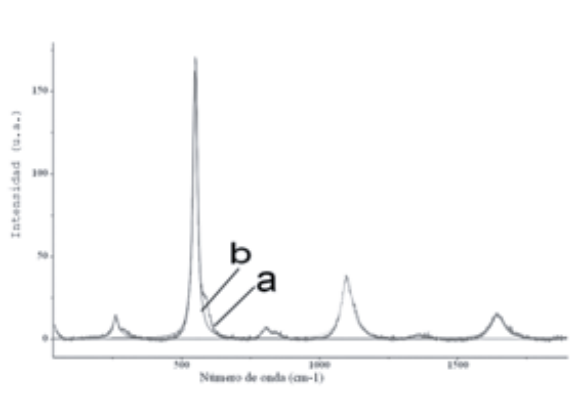


Figura 8. a) Espectro Raman del azul ultramar. b) Caracterización matemática de las bandas Raman del azul ultramar

J.B. Guimet fue el primero en sintetizarlo en Francia, en 1828. A partir de 1830 estuvo disponible

comercialmente. Se trata de una alternativa al antiguo y muy caro pigmento azul de lapislázuli. Su utilización, hoy en día, sigue siendo muy frecuente [6,7].

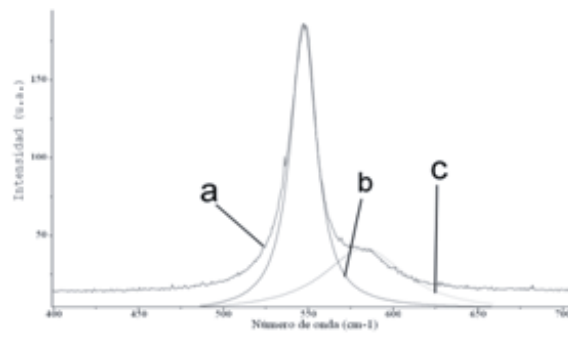


Figura 9. a) Ampliación de las bandas Raman del azul ultramar (547 y 582 cm^{-1}). b) Caracterización matemática de la banda Raman centrada en 547 cm^{-1} . c) Caracterización matemática de la banda Raman centrada en 582 cm^{-1}

Carbón vegetal

El carbón vegetal se produce por el calentamiento de residuos vegetales, y está formado por carbono puro amorfo (C).

En la figura 10 se representa su espectro Raman obtenido con láser rojo, donde se distinguen dos bandas muy anchas.

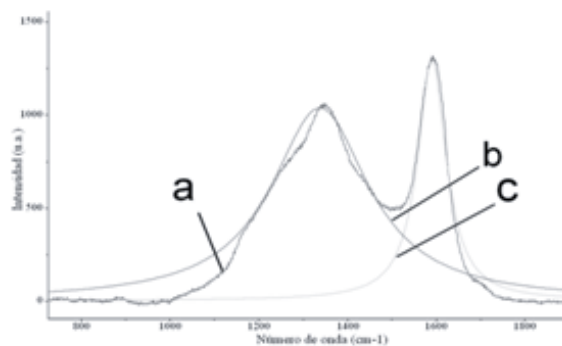


Figura 10. a) Espectro Raman del pigmento carbón vegetal. b) Caracterización matemática de la banda Raman centrada en 1335 cm^{-1} . c) Caracterización matemática de la banda Raman centrada en 1589 cm^{-1}

Como en los ejemplos anteriores, al aproximar cada una de sus bandas con una curva lorenciana, obtenemos su caracterización matemática. En la tabla 1 se representan los parámetros característicos de cada una de ellas.

Pigmento	Centro (cm-1)	Intensidad (u.a.)	Anchura (cm-1)
Amarillo de como	837	32628	17
	399	2284	13
	372	6042	13
	355	12450	17
	330	3916	22
	132	132	13
Azul ultramar	1645	14	61
	1098	37	50
	809	5	53
	582	28	37
	547	168	18
	257	13	19
Carbón vegetal	1335	1091	272
	1589	1241	80

Tabla 1. Parámetros matemáticos de las diferentes bandas Raman de cada uno de los pigmentos analizados (realizado con 1000 iteraciones)

Existen pinturas rupestres, de hace más de 15.000 años, en las que el carbón vegetal se utilizaba para marcar el contorno de las figuras. Para utilizarlo como pigmento negro solía mezclarse con grasa, sangre o cola de pescado [6,8].

Actualmente sigue siendo muy utilizado ya que no existe ningún sustituto que ofrezca las mismas características. Además, gracias a la gran cantidad de materia prima, su precio es reducido.

5. Conclusiones

Para que una LDE disponga de todos los datos anteriormente comentados hay que superar diversas dificultades. Por ejemplo, si se quiere obtener un patrón de referencia fidedigno, hace falta disponer del pigmento puro. Esto suele ser caro y en ocasiones hay que disponer de permisos especiales, ya que algunos son tóxicos y han sido prohibidos, por lo que son difíciles de encontrar.

Además, existen diferentes marcas que utilizan adulterantes en sus mezclas para abaratar los pigmentos, lo que dificulta la obtención de un patrón de referencia universal. La mejor colección que se conoce actualmente, a nuestro entender, es la de marca francesa Sennelier, y es la que se ha utilizado para obtener los patrones anteriormente descritos.

Otra gran dificultad existente es que, a la hora de buscar los datos históricos de cada uno de los pigmentos, existe información ambigua y, en muchas ocasiones, hay discrepancia entre las distintas fuentes.

La espectroscopia Raman aplicada al análisis de pigmentos es actualmente una de las técnicas más utilizadas, ya que permite solucionar aspectos legales, económicos y de prestigio profesional sin ambigüedad y sin destructividad.

A modo de resumen, la información molecular es una gran herramienta para superar las dificultades anteriormente mencionadas. Hoy en día, además, es más que factible porque las tecnologías fotónicas son económicamente accesibles

6. Referencias bibliográficas

[1] W. Stanley Taft, J. W. Mayer, The science of paintings, Springer-Verlang New York, Inc. 2000.

[2] Derek A. Long, The Raman Efect. A Unified Treatment of the Theory of Raman Scattering by Molecules. John Wiley & Sons,LTD, 2002.

[3] S. Ruiz-Moreno, J.M. Yúfera, M.J. Manzaneda, M.J. Soneira, P. Morillo, T. Jawhari, “La Ciencia al Servicio del Arte. La Espectroscopia Raman Aplicada a la Identificación de Pigmentos”, Mundo electrónico 165, 1996.

[4] M. Breitman, S. Ruiz-Moreno, A. López-Gil, “Experimental problems in Raman spectroscopy applied to pigment identification in mixtures”, Spectrochimica Acta Part A 68 (2007) 1114-1119.

[5] Jobin Yvon <http://www.jobinyvon.com>

[6] F. Perego., Dictionnaire des matériaux du peintre, Éditions Belin, 2005.

[7] Roy A., Artists' Pigments, A Handbook of their history and Characteristics, Volume 2. Ashok Roy Editor, 1997.

[8] Barbara H., Artists' Pigments, A Handbook of their history and Characteristics, Volume 4. Barbara H. Berrie Editor, 2007.

Autor



Gonzalo Barja Becker nació en Barcelona en 1985. Ha estudiado ingeniería superior de telecomunicación, y colabora con el grupo de espectroscopia Raman de la Universidad Politécnica de Cataluña. Actualmente esta terminando el proyecto de final de carrera “Diseño e implementación de una librería documentada de espectros de pigmentos con espectroscopia Raman”.