

Título: Pigmentos azules en temples proteicos de cola. Análisis de la interacción entre componentes pictóricos mediante técnicas espectroscópicas y PCA.

Blue pigments in glue tempera paintings: Analysis of interactions among painting materials by spectroscopic techniques and PCA

Autor: Julia Romero Pastor

Directores: Carolina Cardell Fernández y Eloísa Manzano

Centro: Dpto. Mineralogía y Petrología. Universidad de Granada

Fecha de lectura: 17 Octubre 2008

Tribunal: Carlos Rodríguez Navarro (Presidente), Natalia Navas Iglesia (Secretario), José Ignacio Álvarez Galindo (Vocal)

Calificación: Sobresaliente.

Pigmentos Azules en Temples Proteicos de Cola. Análisis de la Interacción entre Componentes Pictóricos Mediante Técnicas Espectroscópicas y PCA

/ JULIA ROMERO-PASTOR *

(* Departamento Mineralogía y Petrología. Universidad de Granada. Avda Fuentenueva s/n. 18002, Granada. España

INTRODUCCIÓN

Tradicionalmente el estudio de los materiales pictóricos históricos se ha realizado a través del análisis de sus componentes de manera independiente y por separado. Este panorama está cambiando en los últimos años, centrándose las investigaciones en la interacción entre ellos, y el papel que juegan los agentes ambientales en el estado de conservación de las obras pictóricas. Esto ha sido posible gracias a la aplicación de metodologías de análisis adecuadas para el estudio conjunto de los materiales pictóricos (Bersani et al., 2008).

El propósito de la investigación recogida en esta Tesis de Máster es la evaluación de las interacciones entre determinados componentes pictóricos históricos de diferente naturaleza química. El estudio de dicha interacción pigmento-aglutinante se ha realizado mediante dos trabajos independientes: el estudio del envejecimiento bajo radiación UV de réplicas pictóricas de laboratorio, y el estudio comparativo de dos modos de espectroscopía infrarroja, en concreto, por transmitancia (T-FTIR), tradicionalmente muy utilizada, frente al modo reflectancia difusa (DRIFTS) cuya aplicación es novedosa en el campo del estudio del patrimonio cultural (Navas et al., 2008).

Con esta Tesis de Máster, son cuatro los objetivos a alcanzar: (1) la evaluación de las interacciones entre los componentes pictóricos de diferente naturaleza química seleccionados (pigmentos azules históri-

cos y cola de conejo), (2) establecer la aplicación y ventajas de una técnica novedosa de análisis (ej. DRIFTS), y plantear las condiciones experimentales y analíticas más adecuadas para obtener el mayor rendimiento de ella. (3) El estudio del envejecimiento bajo radiación UV de réplicas pictóricas de laboratorio, con el fin de poder extrapolar los resultados obtenidos a obras pictóricas reales. Ello permitirá proponer las intervenciones de restauración-conservación más adecuadas y (4) la aplicación de técnicas quimiométricas como el Análisis en Componentes Principales (PCA) para el tratamiento de los datos espectrales obtenidos (Jackson, 2001; Manzano et al., 2008).

MATERIALES Y MÉTODOS

Para alcanzar los objetivos propuestos se seleccionó como aglutinante orgánico la cola de conejo (Sigma, Barcelona) elaborada a base de colágeno, y pigmentos azules muy empleados en la historia, como son la azurita, el lapislázuli (ambos de Kremer Pigments GmbH & Co) y el esmalte (Caremi Pigmentos, Sevilla). A partir de estos materiales se elaboraron réplicas pictóricas según recetas tradicionales de la Edad Media y Renacimiento (Pacheco, 1990).

Para el primer trabajo se elaboraron réplicas pictóricas de mezclas de azurita ($\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) y cola de conejo. Ya que el objetivo esencial de este trabajo consiste en estudiar la influencia que ejerce la azurita en la estabilidad de la cola frente a la radiación UV se elaboraron réplicas pictóri-

cas puras de cola de conejo, réplicas de azurita, y réplicas de la mezcla de ambos, según las recetas tradicionales ya mencionadas, y que se han denominado "mezcla ideal" 5,2/1 (w/v). Además, se prepararon réplicas de otras dos mezclas con distinta proporción de componentes: mezcla diluida en cola que contiene un tercio del volumen de la cola utilizada anteriormente, 5,2/0,4 (w/v), y otra mezcla con el triple de volumen de cola, 5,2/3 (w/v). Todas estas réplicas se expusieron a radiación UV hasta 3000 horas en una cámara de envejecimiento artificial, modelo Suntest CPS, Heraeus (Hanau, Alemania), equipada con una lámpara de xenón. El filtro de UV empleado limita la radiación a 295 nm de longitud de onda, irradiando a 765 Wm^{-2} . Las condiciones ambientales de la cámara durante el estudio fueron $T=35\text{ }^\circ\text{C}$ y $\text{HR}=15\%$, para evitar la transformación mineralógica de azurita a malaquita.

Durante el envejecimiento de las réplicas pictóricas se realizó el control periódico del color mediante espectrofotometría, usando un equipo modelo Hunterlab Ultrascan, para la medida de la reflectancia difusa espectral. Además, se realizó un control de los posibles cambios físico/químicos mediante FTIR, modelo NICOLET 20SXB. Los espectros se registraron de 3999 a 400 cm^{-1} con una resolución de 2 cm^{-1} y 200 scan en modo T-FTIR. También se empleó la microscopía electrónica de barrido con microanálisis químico (SEM-EDX), haciendo uso de un microscopio Inca 350 versión 17 Oxford para el estudio de los cambios texturales y/o químicos de los

palabras clave: Pigmentos Azules Históricos, Aglutinante Proteico, Quimiometría, Técnicas Espectroscópicas

key words: Blue Historical Pigments, Protein Binders, Chemometry, Spectroscopic Techniques

componentes pictóricos. Las condiciones de trabajo fueron 1.3 nA para la corriente medida en jaula de Faraday, 20 eV/ch de resolución y tiempo de adquisición de 50 s. La identificación mineralógica se realizó mediante difracción de rayos X (XRD) (tabla 1). Para ello, se utilizó un equipo Philips PW-1710 con geometría Bragg-Brentano equipado con rendija automática. Las condiciones de trabajo fueron las siguientes: radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$), 40 kV de voltaje y 40 mA de intensidad de corriente. El recorrido de barrido estuvo comprendido entre 3 y $60^\circ 2\theta$, siendo la velocidad de barrido del goniómetro de $0.01^\circ 2\theta \text{ s}^{-1}$ para todas las muestras. La identificación mineralógica se realizó con el Software X-Powder (Martín-Ramos, 2004).

Muestras	Control Color (h)	Análisis Químico / Mineralógico (h)
Azurita pura	0, 200, 500, 800, 1500, 2500, 3000	0, 200, 500, 800, 1500, 2500, 3000
Mezcla Azurita - Cola		
Cola pura	0, 24, 48, 72, 98, 121, 144, 168, 200	

tabla 1. Control periódico para todas las muestras envejecidas por radiación UV.

En el segundo trabajo se elaboraron réplicas pictóricas de mezclas de cola de conejo con cada uno de los tres pigmentos azules, tales fueron la azurita (ya referenciada), el lapislázuli, constituido principalmente por lazurita ($\text{Na}_8\text{-}_{10}\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_{2-4}$) y el esmalte, un vidrio de cobalto y potasio. Estos pigmentos se mezclaron con cola de conejo en la proporción llamada "mezcla ideal" (Pacheco, 1990). Además, para este estudio fue preciso disponer de las réplicas de los componentes puros (tres

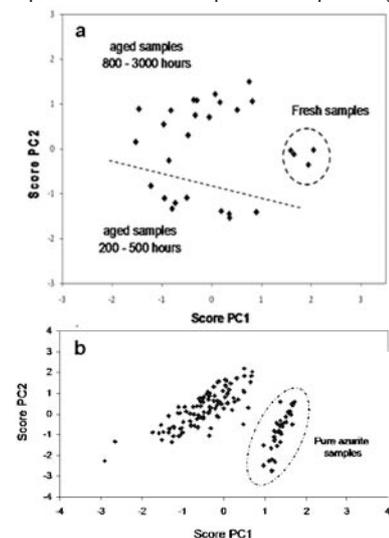


fig. 1. Resultados de PCA de los espectros de T-FTIR para las muestras de temples proteicos de azurita envejecidas: a) puntuaciones de la cola de conejo; b) escores de las muestras que contienen azurita.

pigmentos y cola de conejo). El estudio comparativo de las técnicas de FTIR se realizó por la medida de T-FTIR y DRIFTS de las mezclas ideales de los tres pigmentos azules y de las muestras pictóricas puras como muestras de referencia.

La medida de FTIR se registró en pastillas de BrK al 1% en el caso de T-FTIR (30-50 μg), y en polvo al 5% para DRIFTS (1-5 μg). Una peculiaridad de DRIFTS es que requiere un dispositivo óptico especial para la medida de la reflexión difusa y la eliminación de la reflexión especular. Además, permite salvar las limitaciones relacionadas con el tamaño de partícula y los efectos negativos sobre la línea base que suponen una flaqueza en T-FTIR (Skoog et al., 1992).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Envejecimiento de temples proteicos de azurita mediante radiación UV

Los cambios cromáticos de estas muestras debidos a la radiación UV se estudió mediante las coordenadas básicas de color (CIE-1931) y la fórmula de diferencia de color CMC 2:1, para obtener los parámetros del color: diferencia del color total (ΔE_{cmc}), brillo (ΔL^*), saturación (ΔC^*) y tono (ΔH^*), a partir de los datos obtenidos por espectrofotometría. El estudio del color reveló un oscurecimiento de la cola pura que no se observó en las muestras mezclas con azurita. Para estas últimas, ΔE_{cmc} fue inferior a tres unidades, incluso tras 3000 horas de exposición, valor por debajo del cual los cambios no son observables al ojo humano. En cambio, para la cola pura los valores ΔE_{cmc} superaron las tres unidades antes de las 200 horas de exposición. Estos datos sugieren que la presencia de azurita en las mezclas promueve la fotoestabilidad de la cola de conejo.

Paralelamente, se realizó el PCA de los datos registrados periódicamente por T-FTIR. Esto permitió la detección de procesos de envejecimiento/deterioro en temples de azurita debidos a la radiación UV. La complejidad de los datos de T-FTIR de las muestras pictóricas frescas de referencia y las envejecidas impidió una comparación directa de los espectros, por lo que se aplicó una reducción de la dimensionalidad de estos datos (PCA) que permitió agrupar las muestras en función de su similitud, y por tanto, en función de su estabilidad frente a la radiación UV.

En consecuencia, se aplicó PCA a las regiones de IR de mayor información. Para el estudio de la cola, fue la de 2100-3600 cm^{-1} , ya que en ella se encuentra la banda de absorción del N-H del aminoácido de la proteína. Los resultados obtenidos permiti-

tieron la separación de las muestras frescas de las envejecidas (puntuaciones negativos) en la PC1, mientras que la PC2 distinguió las muestras envejecidas a tiempos superiores a 500 horas (puntuaciones positivos) (fig. 1a). En cambio, la zona de mayor información para las muestras que contienen azurita, fue la de 2900-3600 cm^{-1} , ya que en ella se encuentra la energía de vibración del enlace H-O del agua de hidratación del carbonato. Esta región permitió separar las muestras puras de las mezclas con cola, y no en función de su envejecimiento (fig. 1b).

Estas conclusiones extraídas mediante PCA fueron corroboradas paralelamente mediante XRD y SEM-EDX. El estudio microtextural de la cola realizado mediante imágenes de SEM reveló fotodegradación (craquelado poligonal) antes de 200 horas de exposición a UV (fig. 2). Sin embargo, para la azurita, el seguimiento mediante XRD y SEM permitió confirmar su estabilidad mineralógica y química tanto en las muestras puras como en las muestras con presencia de cola (Price, 2000).

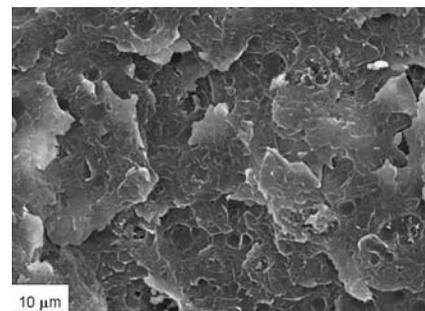


fig. 2. Fotografía de SEM en modo SE de la cola pura envejecida a 1500 horas. Nótese el craquelado poligonal.

En resumen, este primer trabajo ha puesto de manifiesto que el aglutinante a base de cola de conejo sufre fotodegradación tras la exposición a rayos UV cuando se encuentra pura, y que la presencia de azurita mejora su fotoestabilidad. Por otra parte, se ha puesto de manifiesto que la aplicación de este protocolo de análisis basado en el uso conjunto de técnicas espectrométricas, microscópicas y químico-métricas permite la óptima caracterización de los materiales pictóricos (azurita y cola de conejo) tanto puros, como cuando están mezclados. Esto es, el análisis con PCA de los datos obtenidos por T-FTIR permite detectar las variaciones químicas debidas a la radiación UV, y los análisis periódicos realizados mediante SEM-EDX y XRD son esenciales para corroborar los resultados.

Adicionalmente, los resultados obtenidos en este trabajo han permitido dar una explicación científica a la práctica histórica que recomendaba en las recetas pictóricas medievales añadir cola en las

capas pictóricas azules para mejorar su permanencia.

Beneficios de la aplicación combinada de DRIFTS y PCA en temples azules.

En el segundo trabajo, el PCA evaluó la habilidad de dos modos de trabajo en FTIR como son transmitancia (T-FTIR) y reflectancia difusa (DRIFTS) (Silva et al., 2006) para extraer información de los espectros obtenidos de temples azules de cola. Para ello, se mezclaron según recetas tradicionales tres pigmentos azules, i.e. azurita, lapislázuli y esmalte, con cola de conejo en la llamada “mezcla ideal”.

El análisis directo de espectros, i.e. DRIFTS y T-FTIR, no permitió discriminar la ventaja de un modo operativo frente a otro (fig. 3). Sin embargo, la intensidad relativa de las bandas en el caso de DRIFTS la hicieron ser más adecuada para la identificación de los pigmentos, incluso en el caso de estar mezclados con cola. El estudio de los espectros mediante T-FTIR permitió identificar mejor la cola, tanto en la muestra pura como en la muestra en que está mezclada con pigmento, gracias a la presencia de la banda de amida I a 1730 cm^{-1} . Sin embargo, dicha banda no se observó en sus correspondientes espectros por DRIFTS, excepto en el caso de la muestra azurita-cola (fig. 3c). Por tanto, los espectros de T-FTIR permitieron identificar más adecuadamente la cola, tanto pura como en presencia de azurita. Para

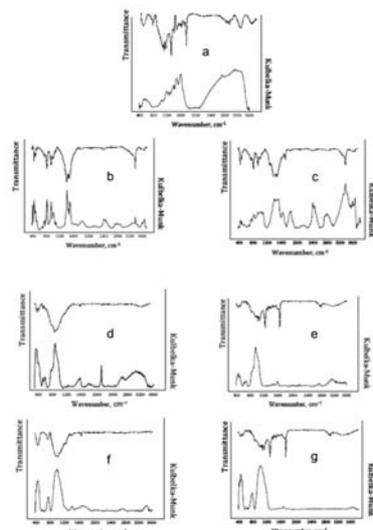


fig 3. Comparación de los espectros por DRIFTS y T-FTIR de las muestras estudiadas: a) cola pura; b) azurita pura; c) azurita-cola; d) lapislázuli; e) lapislázuli-cola; f) esmalte; g) esmalte-cola.

facilitar la interpretación de los datos espectrales, el PCA se realizó en las regiones de IR de mayor información, es decir, donde se encuentran las bandas de absorción características de los tres pigmentos y la cola de conejo. El análisis de los datos

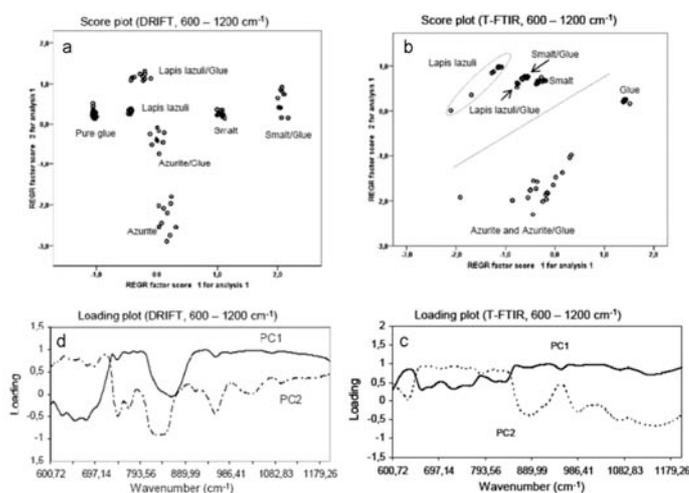


fig 4. La Resultados de PCA para los espectros de DRIFTS y T-FTIR en el intervalo de 600-1200 cm^{-1} (huella dactilar o fingerprint): a, b) puntuaciones de DRIFTS y T-FTIR; c, d) y peso estadístico de T-FTIR y DRIFTS, respectivamente.

espectrales por DRIFTS en la región de 600-1200 cm^{-1} reveló su capacidad para separar todas las muestras estudiadas (fig. 4a). En cambio, el mismo estudio realizado para los espectros de T-FTIR sólo permitió la separación de tres muestras (fig. 4b). Además, el análisis de los pesos estadísticos (loading) de los datos de T-FTIR para esta región no permitió ser interpretado debido a la similitud entre PC1 y PC2 (fig. 4c). Sin embargo, los resultados obtenidos con DRIFTS revelaron que la región de mayor peso estadístico corresponde a la zona de las bandas de absorción del esmalte (900-1200 cm^{-1} y 780 cm^{-1}) para la PC1 y del lapislázuli (600-734 cm^{-1}) para la PC2, corroborando los datos aportados por las puntuaciones (fig. 4d).

En conclusión, el análisis directo de los espectros por ambos modos de espectroscopía infrarroja permite establecer la complementariedad de T-FTIR y DRIFTS, ya que T-FTIR es más adecuado para identificar la presencia de cola y DRIFTS para la identificación del pigmento, debido a que la intensidad de bandas vibracionales es mayor. Sin embargo, la aplicación de PCA a los espectros de DRIFTS representa una mejora sobre la misma aplicación a T-FTIR, ya que separar todas las muestras pictóricas estudiadas.

AGRADECIMIENTOS

A los proyectos “Análisis Composicional de Materiales Pictóricos en Andalucía: Aportaciones Históricas y Artísticas. Proyecto asociado al Programa de Retorno de Investigadores a Centros de Investigación y Universidades de Andalucía (2005-2008)” y “Aplicación de Nuevas Tecnologías Científicas al Estudio de la Pintura y Escultura de Alonso Cano en Granada. Ministerio de Ciencia y Tecnología (2006-2009)”. Al Dpto. Mineralogía y Petrología, al Dpto. Química Analítica y al Máster “Geología” del

Posgrado “Ciencias de la Tierra” de la Universidad de Granada.

REFERENCIAS

- Bersani D., Lottici P. P., Casoli A. & Cauzzi D. (2008): Pigments and binders in “Madonna col Bambino e S. Giovannino” by Botticelli investigated by micro-Raman and GC/MS. *J. Cult. Herit.* 9, 97-102.
- Jackson J. E., (1991): *A User's Guide To Principal Components*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 199 p.
- Manzano E., Navas N., Checa-Moreno R., Rodríguez-Simón L. & Capitán-Vallvey L.F. (2009): Preliminary study of UV ageing process of proteinaceous paint binder by FT-IR and principal component analysis. *Talanta* 77, 1724-1731
- Martín-Ramos J.D. (2004): *Using X Powder: A software package for Powder X-Ray diffraction analysis.* (GR1001/04. ISBN 84-609-1497-6)
- Navas N, Romero-Pastor J, Manzano E & Cardell C, (2008): Benefits of applying combined diffuse reflectance FTIR spectroscopy and principal component analysis for the study of blue tempera historical painting. *Anal. Chim. Acta*, 630, 141-149.
- Pacheco F., (1990): *El arte de la pintura.* Cátedra Ed., Madrid.
- Price M., (2000): *A Renaissance of Color: Particle Separation and Preparation of Azurite for Use in Oil Painting.* *Leonardo* 33, 281-288
- Silva C.E., Silva L.P., Edwards H.G.M. & L. De Oliveira F.C., (2006): Diffuse reflection FTIR spectral database of dyes and pigments. *Anal. Bioanal. Chem.*, 386, 2183-2191.
- Skoog D.A., Holler F. J. & Nieman T. A., (1992): *Principles of Instrumental Analysis.* McGrawHill Ed., Madrid, Spain, 451 p.