

DETERMINACIÓN DE POLIMEROS EN OBRAS DE PATRIMONIO MEDIANTE LA ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJOS POR TRANSFORMADA DE FOURIER

Núria Ferrer y Anna Vila
Serveis Científicotècnics.
Universitat de Barcelona
nferrer@sct.ub.es
avila@sct.ub.es

1. INTRODUCCIÓN

Tradicionalmente la espectroscopía de infrarrojos era una técnica con unas aplicaciones muy determinadas a la caracterización de moléculas, sobre todo en el campo de la química orgánica.

La substitución de los equipos dispersivos convencionales por espectrómetros basados en la transformada de Fourier, fue un gran avance en la aplicación de la técnica a diversas disciplinas que requerían la utilización de metodologías específicas.

Cada vez más la interrelación entre científicos y personas involucradas en el campo de la conservación y restauración es más estrecha, y esto permite poder comprender, por parte de los científicos, los problemas reales a los que se enfrentan conservadores y restauradores, y poder así ofrecer soluciones que se adapten a las necesidades estrictas que demandan este tipo de muestras. A la vez, estos profesionales de la conservación y restauración del patrimonio, pueden disponer de herramientas y asesoramiento hasta ahora dedicados básicamente a otros campos de investigación.

La espectroscopía de infrarrojos permite obtener información de la composición molecular de diversos tipos de materiales: pinturas, barnices, adhesivos, papeles, tintas, textiles, cerámicas, gemas, pieles, maderas, etc. Gran parte de ellos están formados, tratados o restaurados con compuestos poliméricos. Estas macromoléculas están constituidas por la combinación de moléculas sencillas llamadas monómeros. La combinación química de estos monómeros un número de veces determinado, forma los polímeros.

Dentro de estos compuestos encontramos desde la sustancia natural utilizada ya en la antigüedad, hasta los copolímeros sintetizados recientemente.

El hecho de conocer detalladamente la composición de una obra, ya sea en su material de base como en los productos usados en posteriores restauraciones, supone una gran ayuda antes de emprender futuras restauraciones o para comprender los mecanismos que han generado cambios o degradaciones en dicha muestra.

En algunos casos, la identificación de una sustancia usada en una antigua restauración o como protectora, permitió entender fenómenos de degradación y por tanto poder parar este mecanismo.

Esta técnica permite en general obtener la huella dactilar de una molécula y así caracterizarla de manera bastante selectiva.

En esta ponencia se pretende dar una visión general de las diversas aplicaciones que la espectroscopía de infrarrojos ofrece en el campo específico de la determinación de polímeros y de las diferentes metodologías de análisis que pueden utilizarse para cada problema. Todas estas aplicaciones corresponden a solicitudes llegadas a los Servicios Científico Técnico de la Universidad de Barcelona, procedentes de organismos relacionados con el mundo de la restauración y conservación, así como de particulares.

2. INSTRUMENTACIÓN

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

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

Espectrofotómetro de infrarrojos Bomem MB120 con detector DTGS, fuente Glowbar y divisor de haz de KBr. El equipo dispone de un condensador de haz y un microscopio Spectra-Tech acoplado. Con el microscopio es posible trabajar en modo transmisión y reflexión, además de tener un objetivo ATR de ZnSe.

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

3. MUESTREO

Las técnicas de muestreo son muy importantes en estos estudios. En la mayor parte de las ocasiones es necesario trabajar con muestras muy pequeñas. En caso de que pueda ser extraída una pequeña partícula de más de 5 micras, la técnica adecuada es la extracción física de ésta con la ayuda de agujas de tungsteno y su colocación en una celda de diamante donde es sometida a presión. Con esto se consigue que la muestra quede esparcida sobre la celda y tenga un grosor suficientemente fino como para que la luz infrarroja pueda atravesarla. Normalmente se pueden apreciar visualmente en el microscopio diversas zonas con diferentes texturas, colores...lo que permite elegir la superficie a analizar. Esto obliga a utilizar un microscopio acoplado al espectrómetro y la zona analizada supone entre 20 y 100 micras de

diámetro. En caso de poder llenar la celda (de unos 2x2 mm) es posible utilizar un condensador de haz.

Cuando ni una simple partícula puede ser separada de la muestra, existe la opción de utilizar el microscopio con el objetivo de reflexión total atenuada (ATR). Un simple contacto del cristal con la muestra es suficiente para poder obtener el espectro de infrarrojos. El requisito es que la muestra sea plana, pulida y que el contacto entre ella y el cristal del objetivo sea el mayor posible.

En caso de muestras grandes, superiores a 2 mm, es posible utilizar otro tipo de accesorios. Entre ellos se encuentran: la transmisión con pastillas de KBr, siempre que la muestra pueda ser molturada, la reflexión difusa para muestras rugosas, la reflexión especular para muestras pulidas, etc.

4. APLICACIONES

4.1 Análisis de un barniz sobre un mural contemporáneo al aire libre.

En la muestra a analizar se apreciaba la existencia de un barniz que se iba separando del mural. La cantidad de muestra era suficiente para poder utilizar 3 mg de muestra, mezclarla con KBr y hacer una pastilla. Este tipo de metodología de análisis es la más adecuada cuando la cantidad de muestra lo permite, ya que el análisis puede ser realizado por transmisión y abarca un campo espectral amplio.

El barniz fue identificado como un polímero con base uretano. (Figura 1).

Las bandas situadas a 1727 y 1690 cm^{-1} corresponden a la vibración de tensión del grupo carbonilo de la banda amida I. La banda a 1255 cm^{-1} también es típica de los uretanos y corresponde a la amida IV (vibración de tensión del acoplamiento C-N y C-O).

4.2 Análisis de una gota de aspecto resinoso en una pintura.

La posibilidad de rascar una muy pequeña cantidad de muestra de aspecto resinoso sobre una pintura, hizo posible la determinación de acetato de polivinilo (Mowilith) compuesto muy utilizado en restauración como recubrimiento. Este producto puede ser encontrado en forma de diferentes grados de polimerización. En este caso se separó una pequeña partícula y se colocó en una celda de diamante donde se sometió a presión. Una vez la muestra tenía un grosor suficientemente fino, se procedió al análisis por transmisión. (Figura 2). En el espectro se puede apreciar la intensa banda del enlace C=O a 1737 cm^{-1} y la del enlace C-O a 1241 cm^{-1} que corresponde a la vibración de tensión asimétrica típica de los acetatos.

4.3 Análisis de una capa polimérica sobre un cañón antiguo.

El estado degradado de un cañón antiguo de hierro, y la inmediata restauración a la que debía ser sometido, hacían necesario un análisis de la superficie corroída. Se apreciaban gotas líquidas que parecían

proceder del metal. La sospecha de que había sido recubierto por una capa de algún polímero quedó confirmada cuando junto con el agua y óxidos se encontró una pequeña película de un compuesto que poseía las bandas características del polietileno (Figura 3). En este espectro se observan las bandas de los enlaces CH_2 y CH_3 entre 3000 y 2700, y a 1467 cm^{-1} .

4.4 Análisis de una resina sobre un piano.

El análisis de una pequeña partícula de resina que recubría un piano del siglo XVII. A pesar de que el espectro no muestra bandas muy significativas, nos permitió atribuirlo a una resina alifática. Este tipo de resinas se han utilizado como lacas sobre tallas de madera. En este caso, una mejor caracterización del material, requeriría la utilización de otras técnicas analíticas. (Figura 4)

4.5 Análisis de pinturas.

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

En la figura 5 se muestra un espectro correspondiente a la zona superficial de una pintura mural de finales del siglo XIV. En este caso se pudo asegurar que la pintura había sido restaurada, ya que el espectro mostraba las bandas típicas de los poliacrilatos.

Estas bandas están situadas sobre todo en la zona de 1000 a 1300 cm^{-1} y muestran una distribución muy característica (1271 , 1242 , 1190 , 1147 y 1067 cm^{-1}).

Otros polímeros que ha sido posible identificar en diversas muestras de orígenes muy diversos, y que pueden ser caracterizados de manera bastante precisa son:

- Polímeros naturales como colas animales (de origen proteico), celulosa y derivados, resinas fósiles como el ámbar o el copal...
- Polímeros sintéticos como poliamidas, siliconas, poliestirenos, epoxi...

La espectroscopía de infrarrojos nos permite analizar de manera rápida y no destructiva todo tipo de muestras de naturaleza polimérica. En muchos casos es posible identificar exactamente el polímero. En otros, nos da idea de la familia a la que pertenece, aunque es necesario

recurrir a otras técnicas para poder caracterizarlo. A pesar de ello, es a menudo suficiente para determinar si ha habido una restauración, descartar épocas en que se ha creado o restaurado una obra, o actuar para detener un proceso de degradación.

BIBLIOGRAFIA

CALVO, A., *Conservación y restauración. Materiales, técnicas y procedimientos. De la A a la Z*. Ediciones del Serbal, Barcelona, 1997.

MAYER, R., *Materiales y técnicas del arte*. Hermann Blume Ediciones, Madrid, 1993.

DERRICK, M.R. et al., *Infrared Spectroscopy in Conservation Science*. J. Paul Getty Trust, Estados Unidos, 1999.

ADROVER, I., *applicazioni della spettrofotometria IR allo studio dei beni culturali*. Il prato, Padova, 2001.

CURRICULUM VITAE

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

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

Anna Vila es licenciada en Bellas Artes (especialidad de conservación-restauración) por la Universidad de Barcelona.

Desde hace 4 años está trabajando en la unidad de espectroscopia molecular de los Servicios Científico Técnico de la Universidad de Barcelona y participa en proyectos desarrollados en el Departamento de Pintura de la misma Universidad.