Análisis químico del patrimonio cultural: aplicaciones y perspectivas

Marta S. Maier

UMYMFOR – Departamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, Ciudad Autónoma de Buenos Aires, Argentina.

Contacto: Marta S. Maier - maier@qo.fcen.uba.ar

Resumen

Los estudios químicos de los materiales y sus procesos de degradación en bienes culturales han tenido un notable desarrollo en la última década, no sólo en museos e institutos de conservación sino particularmente en ámbitos académicos. En este trabajo se resume brevemente el estado del arte de estas investigaciones, las cuales se ilustran con algunos ejemplos del arte colonial sudamericano.

Palabras clave: patrimonio cultural, técnicas analíticas, arte colonial

Summary

Chemical studies on materials and their degradation reactions in cultural heritage objects have notably developed in the last decade in museums and conservation institutes, but particularly in the academic field. In this work, a brief state of the art of these investigations is presented with focus on South American colonial art studies.

Keywords: cultural heritage, analytical techniques, colonial art

Introducción

El estudio a nivel molecular de los materiales en bienes culturales es un campo de investigación apasionante y en creciente expansión a nivel internacional. Un conocimiento detallado de los materiales, tales como pigmentos, colorantes, aglutinantes y residuos en artefactos arqueológicos, brinda información relevante sobre las actividades humanas del pasado y la disponibilidad de recursos y habilidades tecnológicas de una sociedad [1-3]. El desarrollo de técnicas analíticas no invasivas o microdestructivas, como las espectroscopias vibracionales (Raman [4] e infrarrojo [5]) y la espectrometría de masa acoplada con métodos cromatográficos [6], ha ampliado las posibilidades de caracterización de materiales inorgánicos y orgánicos contenidos en matrices complejas como, por ejemplo, las de una pintura de caballete o una escultura policromada. En los últimos años, el desarrollo de instrumentos portátiles (Raman, infrarrojo y de fluorescencia de rayos X) ha posibilitado la realización de

análisis de manera no invasiva, es decir, sin la toma de muestra. Si bien estos instrumentos no poseen la misma sensibilidad de un equipo de mesada, son útiles para obtener rápidamente información preliminar sobre los materiales en la superficie de un objeto y como técnicas de prospección para la selección de los lugares de extracción de muestra, en el caso de que fuera necesario o posible [7]. Estos análisis no invasivos son particularmente importantes en el estudio de manuscritos antiguos [8].

En particular, resulta relevante el estudio de las reacciones de degradación de los materiales en bienes culturales, las cuales son el resultado de procesos complejos producidos por el transcurso del tiempo y por interacciones con el medio ambiente. La comprensión de estos procesos de deterioro es fundamental para el diseño de estrategias de conservación preventiva o al planificar la restauración de una obra de arte.

El estudio de materiales orgánicos en bienes culturales

Un desafío permanente en este campo de investigación es el análisis de materiales orgánicos, tales como colorantes, resinas, aceites, gomas vegetales y materiales proteicos de origen animal, en particular porque están constituidos por mezclas complejas de compuestos químicamente relacionados, los cuales son proclives a sufrir reacciones de oxidación e hidrólisis, en algunos casos catalizadas por los componentes inorgánicos con los que están en contacto. Los colorantes extraídos de plantas, insectos y moluscos son particularmente sensibles a la degradación. Estos productos naturales fueron extensamente utilizados en el teñido de textiles en combinación con sales aplicadas como mordientes, como el alumbre, y por precipitación sobre un sustrato inorgánico para formar lacas para su uso como pigmentos [9]. Las moléculas cromóforas, principalmente flavonoides, antraquinonas e indigoides son sensibles a la luz dando lugar a la decoloración. Estudios de fotodegradación de colorantes orgánicos en textiles han demostrado la influencia de la naturaleza del mordiente y su concentración en el proceso de decoloración [10].

Por otra parte, lípidos y proteínas sufren reacciones de degradación dependientes del microambiente que los contiene y de la interacción con ciertos pigmentos [11-13]. En los últimos años se han logrado avances importantes en el desarrollo de metodologías adecuadas para la caracterización de aglutinantes de pigmentos en obras de arte [14]. Estos estudios se han extendido también al campo de la arqueología, en particular a la identificación de residuos orgánicos conteniendo lípidos en asociación con cerámicas. Los compuestos orgánicos sobreviven generalmente como residuos superficiales en el interior de la cerámica o absorbidos en las paredes de un recipiente utilizado para la cocción de alimentos, siendo preservados en la arcilla luego de la deposición del artefacto [15]. La cerámica, como matriz mineral, ofrece un ambiente apropiado para la protección de los lípidos y se presume que la fracción de moléculas que sobrevive está protegida en poros de tamaño molecular dentro de la microestructura de la arcilla impidiendo el acceso a microorganismos y sus enzimas extracelulares. Una prueba de ello es la identificación de mezclas de triglicéridos y sus derivados (mono- y diglicéridos y ácidos grasos libres) en residuos de lípidos en cerámicas antiguas [16].

Generalmente, el análisis de materiales en bienes culturales requiere de la aplicación de una combinación de técnicas analíticas. Las espectroscopias infrarroja y Raman acopladas a

microscopia óptica brindan información sobre componentes inorgánicos y clases de materiales orgánicos. Para determinar la composición de mezclas complejas de compuestos orgánicos, la espectrometría de masa es una herramienta esencial. Las técnicas de inyección directa no requieren de una preparación previa de la muestra, son exactas, reproducibles, altamente sensibles y consumen menos tiempo que otros métodos brindando una información rápida sobre el tipo de compuestos presentes [17]. La ionización por impacto electrónico (EI), electrospray (ESI) y desorción/ionización por laser asistida por una matriz (MALDI) son las más utilizadas [18]. El acoplamiento de la espectrometría de masa con la cromatografía gaseosa y la cromatografía líquida de alta resolución ha contribuido al análisis de colorantes orgánicos y mezclas complejas, en particular de lípidos y aglutinantes proteicos en pinturas [19] y en residuos arqueológicos [20].

Recientemente se han optimizado metodologías de análisis innovadoras utilizando herramientas quimiométricas, como el análisis por componentes principales aplicado a datos de espectroscopia infrarroja y Raman y de espectrometría de masa. Esto ha facilitado la extracción de información a partir de los datos espectroscópicos y posibilitado una caracterización más completa de mezclas de materiales orgánicos y sus productos de degradación [21].

Los materiales en el arte colonial

El estudio de los materiales y técnicas artísticas en la pintura y escultura colonial de los siglos XVI-XVIII es un campo muy interesante de abordar, fundamentalmente por lo poco que se conoce en base a estudios químicos fehacientes. Si bien algunos de estos materiales fueron importados de Europa, en muchos casos se utilizaron pigmentos y aglutinantes de origen local, como por ejemplo minerales extraídos de la Cordillera de los Andes y colorantes orgánicos obtenidos a partir de vegetales y animales autóctonos, los cuales eran conocidos y utilizados desde épocas anteriores a la conquista española [22]. El carmín, extraído de las hembras del insecto *Dactylopius coccus* (cochinilla), se ha identificado no sólo en textiles precolombinos, como los de la cultura Huari [23], sino como pigmento en forma de laca roja en varias pinturas producidas en los talleres cuzqueños, como las de ángeles arcabuceros o las que refieren a la vida de Santa Catalina de Siena en el convento homónimo en la ciudad de Córdoba [24]. Por otra parte, la caracterización de la técnica de aplicación de los pigmentos azules azurita, índigo, esmalte y azul de Prusia en algunas de estas pinturas nos demuestran el conocimiento y la habilidad de los artistas sudamericanos en la ejecución de las obras [25]. Un caso emblemático del arte colonial es el de la Virgen de Copacabana, escultura policromada y dorada que se encuentra en el Santuario a orillas del Lago Titicaca en Bolivia. Esta escultura fue realizada en maguey y tela engomada por el indio Francisco Tito Yupanqui en 1582. La identificación de atacamita, un mineral del grupo de los cloruros básicos de cobre, como pigmento verde en el velo de la Virgen constituye el primer registro del uso de este mineral en una obra colonial [26]. Destaca, además, la técnica del dorado de la escultura en la cual se aplicó sobre una base de una arcilla rica en hematita, una fina capa de oro y sobre ésta, una capa de blanco de plomo (carbonato básico de plomo) y a continuación la atacamita como pigmento (Fig. 1). El posterior esgrafiado de la capa verde deja en evidencia el oro subyacente.

fig1

Figura 1: Muestra extraída del velo de la imagen de la Virgen de Copacabana en donde se aprecian los cristales verdes del pigmento atacamita y la técnica del dorado de la escultura [26].

Otro ejemplo sobre la importancia de la identificación de los materiales en obras de arte es el de la serie de las Sibilas que se encuentra en la Iglesia de San Pedro Telmo en la ciudad de Buenos Aires. Este conjunto de doce pinturas, diez de las cuales fueron realizadas en el siglo XVIII y las dos restantes en el siglo XIX, abría interrogantes respecto de su origen (español o cuzqueño), su manufactura y sus procesos de deterioro. La identificación del pigmento rojo del manto de la Sibila Samia (Fig. 2) confirmó, junto con otros elementos, el origen español de la pintura. El pigmento rojo, muy decolorado, es una laca roja a base de alizarina y purpurina, colorantes antraquinónicos presentes en las raíces de *Rubia tinctorum* [27]. El colorante de esta planta había sido utilizado profusamente en la tinción de textiles y como laca roja en pinturas en Europa.

fig1

Figura 2: Pintura al óleo de la Sibila Samia en donde se indican los códigos de las muestras extraídas para la identificación de los pigmentos [27].

Conclusiones

El estudio químico del patrimonio cultural es un área de investigación que abre nuevas perspectivas y desafíos. Estos se centran actualmente en el desarrollo de nuevas metodologías y equipamiento para la identificación de mezclas complejas de materiales y el estudio de sus procesos de deterioro. Sin embargo, estos estudios requieren de un trabajo interdisciplinario entre investigadores de distintas áreas en el marco de una filosofía de trabajo que trascienda la mera materialidad de las obras y que posibilite una discusión profunda y enriquecedora entre distintas disciplinas, tales como las ciencias naturales, la arqueología y la historia del arte.

Referencias:

1. **Brunetti B, Sgamellotti A, Clark AJ** (2010) Advanced techniques in art conservation. *Accounts of Chemical Research* 43: 693-694.

2. **Mazzeo R, Roda A, Prati S** (2011) Analytical chemistry for cultural heritage: a key discipline in conservation research. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 399: 2885–2887.

3. **Evershed RP** (2008) Organic residue analysis in archaeology: the archaeological biomarker revolution. *Archaeometry* 50: 895-924.

4. **Edwards H, Chambers JM, Barnett NW** (2005) Raman Spectroscopy in Archaeology and Art History, RSC, UK.

5. **Derrick M, Stulik D, Landry JM** (1999) Infrared Spectroscopy in Science Conservation. The Getty Conservation Institute, USA.

6. **Colombini MP, Modugno F** (2009) Organic Mass Spectrometry in Art and Archaeology, J. Wiley & Sons, UK.

7. **Miliani C, Rosi F, Brunetti B, Sgamellotti A** (2010) In situ noninvasive study of works of art: the MOLAB multitechnique approach. *Accounts of Chemical Research* 43: 728-738.

8. **Schütz R, Bertinetti l, Rabin I, Fratzl P, Masic A** (2013) Quantifying degradation of collagen in ancient manuscripts: the case of the Dead Sea Temple Scroll. *Analyst* 43, 5594-5599 (2013).

9. **Cardon D** (2007) Natural Dyes, *Archetype Publications*, UK.

10. **Manhita A, Ferreira V, Vargas H, Ribeiro I, Candeias A, Teixeira D, Ferreira T, Barrocas Dias C** (2011) Enlightening the influence of mordant, dyeing technique and photodegradation on the colour hue of textiles dyed with madder – A chromatographic and spectrometric approach. *Microchemical Journal* 98: 82-90.

11. **Ropret P, Zoubek R, Sever Skapin A, Bukovec P** (2007) Effects of ageing on different binders for retouching and on some binder-pigment combinations used for restoration of wall paintings. *Materials Characterization* 58: 1148-1159.

12. **Manzano E, Romero-Pastor J, Navas N, Rodríguez-Simón LR, Cardell C** (2010) A study of the interaction between rabbit glue binder and blue copper pigment under UV radiation: a spectroscopic and PCA approach. *Vibrational Spectroscopy* 53: 260-268.

13. **Cotte M, Checroun E, Susini J, Walter P** (2007) Micro-analytical study of interactions between oil and lead compounds in paintings. *Applied Physics* A 89: 841-848.

14. **Doménech Carbó MT** (2008) Novel analytical methods for characterizing binding media and protective coatings in artworks. *Analytica Chimica Acta* 621: 109-139.

15. **Evershed RP** (2008) Experimental approaches to the interpretation of absorbed organic residues in archaeological ceramics. *World Archaeology* 40: 26-47.

16. **Lantos I, Spangenberg JE, Giovannetti MA, Ratto N, Maier MS** (2015) Maize consumtion in pre-Hispanic south central Andes: chemical and microscopic evidence from organic residues in archaeological pottery from western Tinogasta (Catamarca, Argentina). *Journal of Archaeological Science* 55: 83-99.

17. **van der Brink OF, Ferreira ESB, van der Horst J, Boon JJ** (2009) A direct-temperature-resolved mass spectrometry study of cholesterol oxidation products in light-aged egg tempera paints with examples from works of art. *International Journal of Mass Spectrometry* 284: 12-21.

18. **van der Werf ID, Calvano CD, Palmisano F, Sabbatini L** (2012) A simple protocol for Matrix Assisted Laser Desorption Ionization-time of flight-mass spectrometry (MALDI-TOF-MS) analysis of lipids and proteins in single microsamples of paintings. *Analytica Chimica Acta* 718: 1-10.

19. **Leo G, Cartechini L, Pucci P, Sgamellotti A, Marino G, Birolo L** (2009) Proteomic strategies for the identification of proteinaceous binders in paintings. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 395: 2269-2280.

20. **Stevens Jr. SM, Wolverton S, Venables B, Barker A, Seeley KW, Adhikari P** (2010) Evaluation of microwave-assisted enzymatic digestion and tandem mass spectrometry for the identification of protein residues from an inorganic solid matrix: implications in archaeological research. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 396: 1491-1499.

21. **Manzano E, García-Atero J, Domínguez-Vidal A, Ayora-Cañada MJ, Capitán-Vlaavey LF, Navas N** (2012) Discrimination of aged mixtures of lipidic paint binders by raman spectroscopy and chemometrics. *Journal of Raman Spectroscopy* 43: 781-786.

22. **Siracusano G** (2005) El poder de los colores. De lo material a lo simbólico en las prácticas culturales andinas. Siglos XVI a XVIII. Argentina: Fondo de Cultura Económica

23. **Gómez Romero BA** (2014) Aplicación de técnicas analíticas y espectroscópicas para el estudio de la influencia de colorantes orgánicos naturales en la degradación de matrices complejas. Caracterización de materials en arte colonial y patrimonio arqueológico. Tesis Doctoral. FCEN (UBA).

24. **Seldes AM, Burucúa JE, Maier MS, Abad G, Jáuregui A, Siracusano G** (1999) Blue pigments in South American painting (1610-1780). *Journal of the American Institute for Conservation* 38: 100-123.

25. **Seldes A, Abad, G, Maier MS** (1998) Composición química de las capas de pintura. *Una serie de pinturas cuzqueñas de Santa Catalina: historia, restauración y química. Fundación Tarea*.

26. **Tomasini EP, Rúa Landa C, Siracusano G, Maier MS** (2013) Atacamite as a natural pigment in a South American colonial polychrome sculpture from the late XVI century. *Journal of Raman Spectroscopy* 44: 637-642.

27. **Marte F, Careaga VP, Mastrangelo N, de Faria DLA, Maier MS** (2014) The Sybils from the church of San Pedro Telmo: a micro-Raman spectroscopic investigation. *Journal of Raman Spectroscopy* 45: 1046-1051.

La autora es profesora e investigadora de CONICET

QuímicaViva

ISSN 1666-7948

www.quimicaviva.qb.fcen.uba.ar

Revista QuímicaViva

Volumen 14, Número 2, Agosto de 2015

ID artículo:F0222

DOI: no disponible

Versión online