

# ESPECTROSCOPIA INFRARROJA. IDENTIFICACIÓN DE MUESTRAS ENVEJECIDAS NATURALMENTE MEDIANTE EL USO DE MATERIALES DE REFERENCIA ENVEJECIDOS ARTIFICIALMENTE.

Cerioti Andrés, Pinto Mónica, Poliszuk Andrea, Ybarra Gabriel.  
INTI-Procesos Superficiales. Av. Gral. Paz 5445, San Martín, Bs. As. andreslc@inti.gov.ar

**Palabras clave:** FTIR, envejecimiento artificial

## RESUMEN

Los métodos espectroscópicos de análisis tienen un amplio uso en el estudio de obras de valor patrimonial, tanto en materiales orgánicos como inorgánicos.

En el caso particular de la espectroscopia infrarroja, una de las mayores dificultades en el proceso de identificación de compuestos de carácter orgánico se encuentra asociada al envejecimiento de los materiales originales. Este proceso comprende una alteración de la estructura química y, consecuentemente, la modificación de los espectros infrarrojos.

La mayoría de las técnicas espectroscópicas empleadas para la identificación y cuantificación de materiales se basan en la comparación contra espectros de referencia, que generalmente, pertenecen a materiales nuevos, lo cual dificulta el análisis de muestras reales envejecidas.

Este trabajo muestra, a partir de un banco de datos de materiales envejecidos artificialmente, que los espectros de éstos pueden modificarse drásticamente en el tiempo y que estas modificaciones dependen de la naturaleza del material analizado. Asimismo, se exponen ejemplos de muestras reales cuyos espectros se ajustan adecuadamente a los de las muestras envejecidas artificialmente y en donde una comparación contra patrones nuevos impediría su identificación e inclusive podría llevar a falsas conclusiones.

El trabajo se concentra en el análisis e identificación de ligantes y pigmentos de obras patrimoniales, presentando los resultados más significativos en grupos por tipo de muestra u origen. Se muestra que con una exposición artificial acelerada se obtienen materiales con un grado de deterioro similar al de las muestras reales, en tiempos reducidos de ensayo, y que su empleo es fundamental en trabajos de identificación. Este hecho no sólo se aprecia en el caso de componentes puros sino también, y más marcadamente, en materiales complejos (como las pinturas) en donde además pueden darse fenómenos de interacción entre los diferentes componentes, como es el caso de los medios tipo aceite con ciertos pigmentos

## INTRODUCCIÓN

La implementación de análisis espectroscópicos sobre muestras con valor patrimonial muchas veces es empleado para conocer la composición de los materiales que las

constituyen. La espectroscopia infrarroja, en particular, es utilizada ampliamente como herramienta en la identificación de materiales compositivos, de carácter orgánico e inorgánico, realizando comparaciones contra patrones o bibliotecas de referencia. Muchas veces estas identificaciones se ven comprometidas en su interpretación debido al envejecimiento natural de las muestras que llegan al laboratorio.

Este estudio se ilustra con el análisis de algunas muestras patrimoniales y se pone en discusión la modificación de los espectros de esas muestras y las envejecidas artificialmente, y de como estas comparaciones pueden ser de utilidad.

## MATERIALES Y METODOLOGIA

### Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

Los espectros de FTIR fueron obtenidos con un equipo Nicolet 6700 en el rango de IR medio ( $4000\text{ cm}^{-1}$  a  $650\text{ cm}^{-1}$ ) utilizando la técnica de ATR (reflectancia total atenuada) con cristal de diamante. Los espectros obtenidos se analizaron con el paquete de software OMNIC (SP1) de Thermo Electron Corporation.

### Envejecimiento artificial

Para generar patrones envejecidos, se tomaron diferentes materiales utilizados en restauración y fueron expuestos en un equipo de arco de xenón ATLAS Wheeler - Ometer Ci4000 (WOM). El método de ensayo para el envejecimiento fue siguiendo los lineamientos descritos en la norma ISO 105-B02. Los parámetros de exposición fueron: ciclo continuo de luz con una irradiancia de  $1,10\text{ W/m}^2/\text{nm}$  medido a  $420\text{ nm}$ , temperatura de panel negro (BPT)  $63\text{ }^\circ\text{C}$  ( $\pm 2\text{ }^\circ\text{C}$ ), temperatura de la cámara  $42\text{ }^\circ\text{C}$  ( $\pm 2\text{ }^\circ\text{C}$ ), humedad relativa de cámara  $30\%$  ( $\pm 5\%$ ) y una combinación de filtros de borosilicato / sodalima.

Los aceites secantes y sus mezclas con pigmentos, fueron previamente envejecidos en estufa ( $120\text{ }^\circ\text{C} \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$ ) durante un tiempo total de 24 horas.

### Materiales analizados

Se analizaron muestras pertenecientes a diferentes obras con valor patrimonial. Las muestras se agruparon en función de los materiales constitutivos hallados en los análisis, para su comparación con patrones de materiales envejecidos artificialmente. (Cuadro 1).

Por otro lado se envejecieron artificialmente diferentes materiales para obtener patrones. (Cuadro 2).

Identificación	Material analizado
Calco Pátina 10	Ceras
FM1	
Coluccio <sup>(1)</sup>	Acrílico
Oleo Aldeana	Aceite + blanco de cinc

Cuadro 1: descripción de muestras analizadas.

Identificación	Material de referencia
Cera A	Cera mineral microcristalina
Cera B	Cera de abejas
Paraloid B67	Acrílico
Aceite+ZnO	Aceite secante con pigmento blanco de cinc

Cuadro 2: descripción de materiales de referencia.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los siguientes espectros fueron tomados mediante la técnica de ATR-FTIR.

### Cera de abejas:

La Figura 1 muestra la comparación de una muestra perteneciente a una obra de caballete, contra el material de referencia. Se observó un patrón de bandas característico de las ceras de abejas.

En estudios previos realizados en nuestro laboratorio se observó que el espectro de cera de abejas retiene sus características principales luego del envejecimiento, sin embargo se dan cambios que evidencian cierta modificación del material original. Los patrones envejecidos presentan un incremento de la absorción en las regiones asociadas a vibraciones de los enlaces O-H (entre 3000 y 3600  $\text{cm}^{-1}$ ) y C-O (entre 1000 y 1300  $\text{cm}^{-1}$ ) que se corresponde con procesos oxidativos, gradualmente desaparecen las bandas asociadas al grupo carbonilo de ácidos grasos y disminuyen en intensidad las bandas de grupos metilo y metileno.

Esto nos permite decir que la identificación de cera de abejas podrá realizarse adecuadamente aún en muestras con alto grado de envejecimiento. Además, podría ser posible caracterizar o clasificar de alguna forma dicha degradación a partir del análisis de las modificaciones mencionadas en el espectro FTIR.

Efectivamente, al analizar la muestra *FM1* se determinó que la mayor correspondencia se da para el patrón con un tiempo de exposición intermedio (72 h). Se observa, por ejemplo, que la muestra ya ha sufrido procesos oxidativos con el consecuente incremento de la intensidad en la zona cercana a 3300  $\text{cm}^{-1}$  y 1100  $\text{cm}^{-1}$ , asimismo tampoco se observan las bandas agudas correspondiente a absorciones de ácidos grasos (cercasas a 1700  $\text{cm}^{-1}$ )

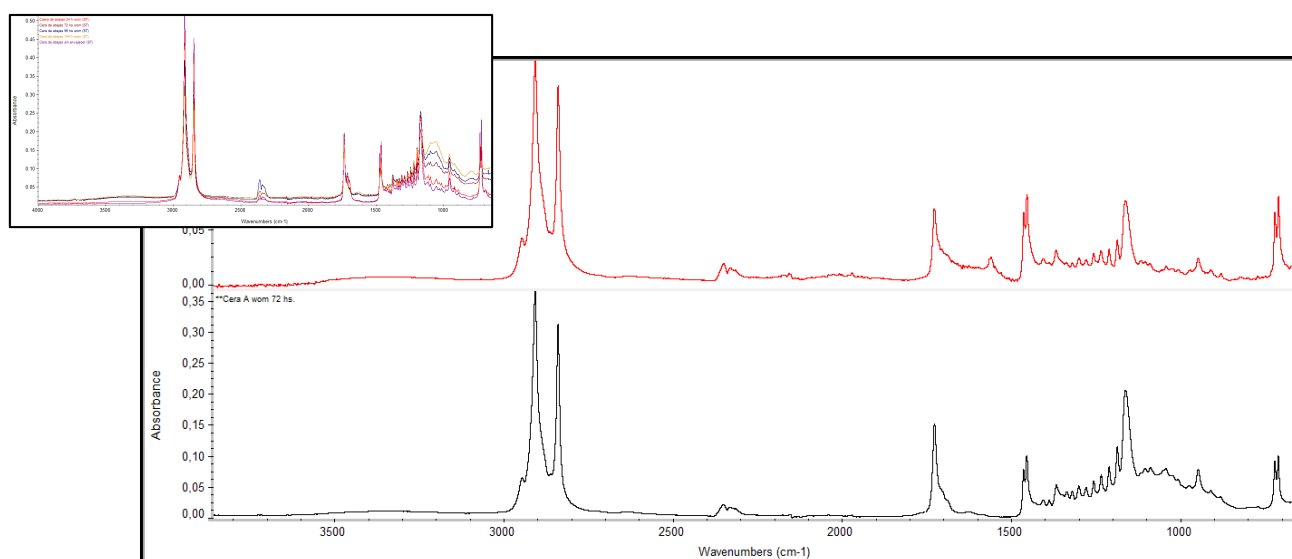


Figura 1: Espectros comparativos.

Superior: muestra FM1. Inferior: muestra cera de abejas envejecida 72 h.

En la esquina superior izquierda se muestran los espectros del patrón de cera de abejas sometido a envejecimiento acelerado.

### Cera mineral:

En el caso de ceras minerales la bibliografía las describe como materiales de gran estabilidad. En la identificación de materiales empleados en obras de arte se realiza una rápida discriminación respecto a las “ceras naturales” (animales y vegetales) indicando que estas últimas presentan mezcla de ácidos grasos y ésteres ausentes en las ceras minerales. Esto puede evaluarse por la presencia o ausencia de bandas características de grupo

carbonilo a, aproximadamente,  $1730\text{ cm}^{-1}$ . Sin embargo, el envejecimiento acelerado de patrones de cera mineral muestran que la estabilidad de estos materiales es relativa y que la discriminación entre ceras naturales y minerales basada en la presencia de bandas asociadas a grupos carbonilo sólo es válida para muestras originales (no envejecidas). Lo que ocurre es que a las pocas horas de exposición se producen fenómenos oxidativos de degradación con la consecuente aparición de bandas correspondiente a los grupos oxidrilo, carbonilo y al enlace C-O.

En la Figura 2 se observan los espectros obtenidos para las muestra *Calco Pátina 10* contra un patrón de cera mineral (envejecida 48 h).

En la muestra de valor patrimonial, efectivamente se observa un patrón de bandas característico de una cera (se indica en el espectro el número de onda de estas bandas) con absorciones cercanas a  $1720\text{ cm}^{-1}$ . Teniendo en cuenta lo anteriormente indicado, esas bandas podrían corresponder a ésteres de ácidos grasos de una cera de origen natural (vegetal/animal) o a productos de degradación por el envejecimiento de la cera, sea ésta natural o mineral.

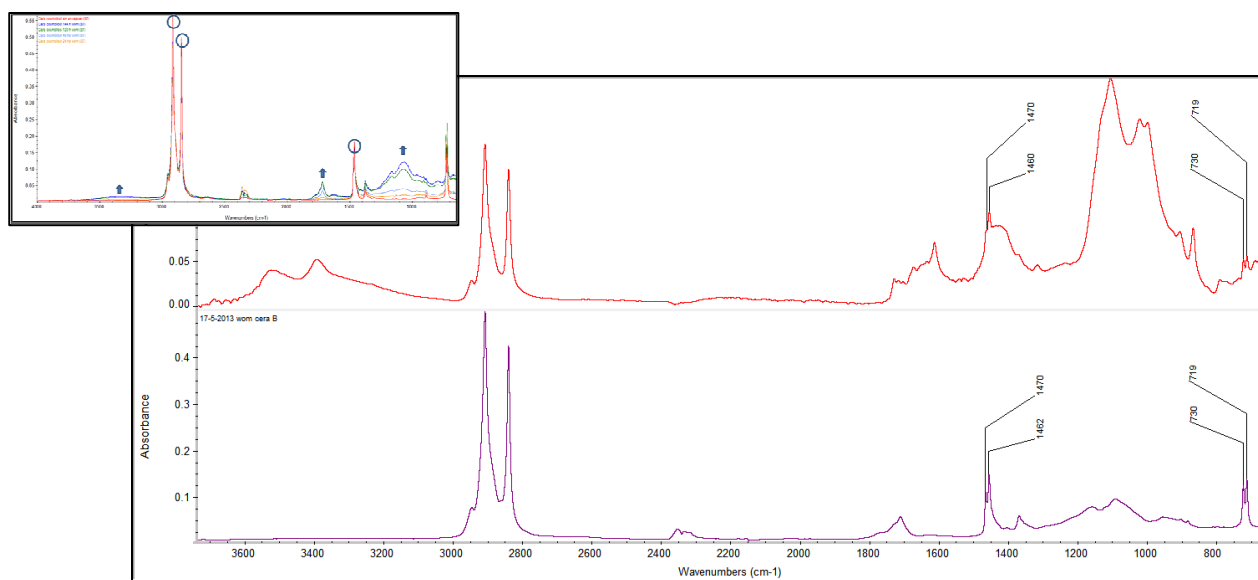


Figura 2: Espectros comparativos.

Superior: muestra patina 10. Inferior: muestra cera microcristalina envejecida 48 h.

En la esquina superior izquierda se muestran los espectros del patrón de cera mineral sometido a envejecimiento acelerado.

## Acrílico

La resina sintética Paraloid B67 es un copolímero acrílico (poliisobutilmetacrilato) y puede ser diferenciada de otro tipo de copolímeros acrílicos, por ejemplo Paraloid B72, mediante el análisis de ciertas bandas específicas. El estudio de envejecimiento acelerado de esta resina indica que la misma sufre sólo ligeras modificaciones luego de exposiciones prologadas.

En la Figura 3 se observa el espectro obtenido para la muestra *Coluccio1* contra un patrón de resina Paraloid B67 envejecida artificialmente (envejecimiento 72 h).

En este caso, se pudo identificar específicamente el barniz presente en la muestra estudiada, ya que no sólo es posible indicar la presencia de una resina acrílica si no que al constatar que el envejecimiento no afecta el patrón característico del copolímero se pudo concluir que se trata de una resina acrílica poliisobutilmetacrilato del tipo Paraloid B67.

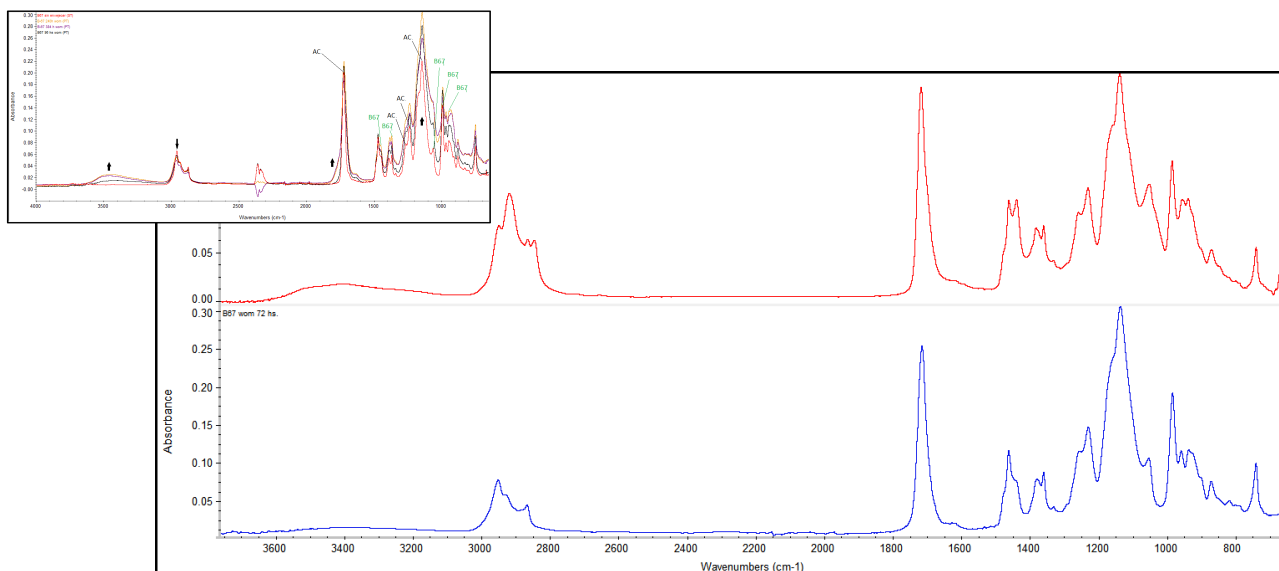


Figura 3: Espectros comparativos.

Superior: muestra Coluccio 1. Inferior: muestra Paraloid B67 envejecida 72 h.

En la esquina superior izquierda se muestran los espectros del patrón de Paraloid B67 sometido a envejecimiento acelerado.

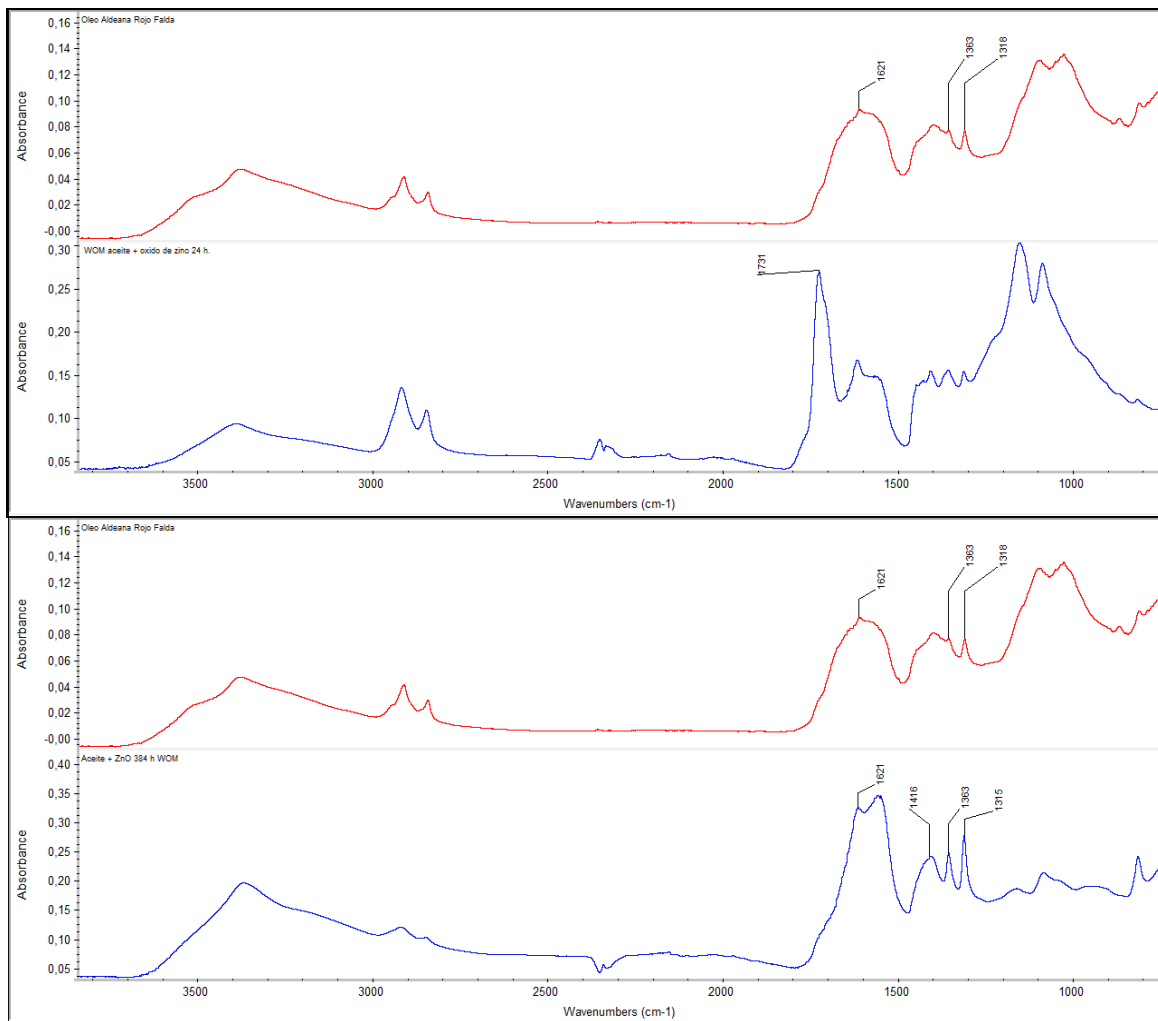
## Aceite + ZnO

En las pinturas base aceite se da un gran número de transformaciones químicas durante los procesos de curado y envejecimiento del material, como por ejemplo procesos oxidativos e hidrólisis. El estudio de este tipo de material bajo condiciones controladas y aceleradas de envejecimiento muestra que estas transformaciones se corresponden con modificaciones significativas de sus espectros infrarrojos y evidencia que el patrón de bandas que en general se utiliza para identificar un medio tipo aceite<sup>(2)</sup> ni siquiera es útil para muestras con un moderado grado de envejecimiento.

Además, la interacción de ciertos pigmentos con el aceite da lugar a reacciones químicas complementarias que comprenden la formación de jabones metálicos, que poseen un patrón de bandas específico y diferente de acuerdo al pigmento involucrado<sup>(3)</sup>. Esto, que en un principio se puede pensar como una dificultad extra a la hora de identificar el tipo de ligante, en realidad confirma la presencia de un medio tipo aceite, pone de manifiesto procesos de envejecimiento en la obra y da valiosa información respecto al pigmento empleado, el cual muchas veces no es posible identificar por espectroscopía infrarroja por sí solo.

En las figuras 4 y 5 se observan los espectros obtenidos para la muestra *Oleo aldeana* contra un patrón de aceite de lino con pigmento blanco de óxido de zinc.

En la figura 6 se observa que el espectro del aceite pigmentado con óxido de zinc difiere completamente del espectro del aceite no pigmentado, inclusive en muestras altamente envejecidas la banda de carbonilo  $\alpha$ , aproximadamente,  $1730\text{ cm}^{-1}$  típica de ésteres de ácidos grasos aparece sólo como un pequeño hombro en el espectro. Se observan además, nuevas bandas (indicadas en los espectros) producto de este envejecimiento e interacción medio-pigmento ausentes en el medio no pigmentado. A partir de la comparación entre muestras y estos patrones de referencia pudo identificarse el medio tipo aceite en la muestra aún en ausencia de sus bandas más características de acuerdo a bibliografía. Fue posible determinar que la muestra poseía un envejecimiento significativo a partir de la similitud con los patrones de alto grado de exposición y se obtuvieron datos de la mezcla pigmentaria empleada, en este caso la presencia de óxido de zinc.



Espectros comparativos. Muestra Oleo Aldeana y Patrón aceite + óxido de zinc  
 Figura 4, superior: Patrón con 24 horas de exposición. Figura 5, inferior: Patrón con 384 horas de exposición

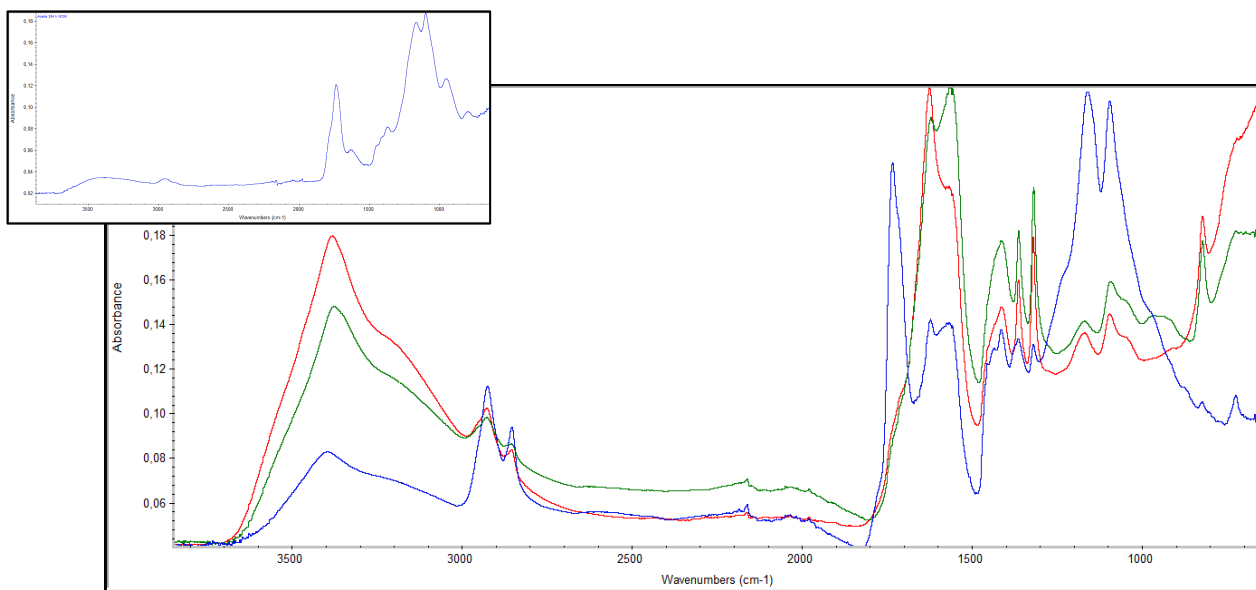


Figura 6. Espectros del patrón de óxido de zinc sometido a envejecimiento acelerado.  
 En la esquina superior izquierda se muestra el espectro del patrón de aceite de lino con 384 h de envejecimiento.

## CONCLUSIONES

A pesar de las alteraciones observadas en el espectro de la cera de abejas, la permanencia de un patrón de bandas característico permitiría identificar este material aún en muestras envejecidas

En el caso de las ceras minerales, su estabilidad es relativa, dado que en muestras poco envejecidas ya comienzan a desarrollarse fenómenos oxidativos de degradación evidenciados en la variación de sus espectros. Estas mismas variaciones se encuentran presentes independientemente del tipo de cera de que se trate, por lo que la discriminación entre ceras naturales y minerales basada en la presencia de bandas asociadas a grupos carbonilo sólo es válida para muestras originales (no envejecidas).

Si bien se observa cierto grado de alteración en las resinas acrílicas (Paraloid B67), los espectros infrarrojos mantienen casi constante su patrón de bandas, lo cual permite su utilización para la identificación aún en muestras envejecidas.

En las pinturas base aceite se producen reacciones químicas asociadas a sus procesos de curado y envejecimiento que modifican significativamente sus espectros infrarrojos de manera que el patrón de bandas que se utiliza para identificarlas ni siquiera es útil para muestras que presenten un moderado grado de envejecimiento. Además, existen reacciones químicas complementarias de formación de jabones metálicos con patrones de bandas específicos y distintos según el pigmento involucrado que confirman la presencia de una pintura al aceite, evidencian el envejecimiento de la obra y dan información respecto al pigmento presente.

## REFERENCIAS

- [1] Restauración de los murales censurados del salón de conferencia del Palacio Biol. Dos árboles ocultos, un enigma temporal. I.U.N.A Instituto Universitario Nacional del Arte. Lic. Carla Coluccio. 2012.
- [2] Infrared Spectroscopy in Conservation Science, The Getty Conservation Institute, Los Angeles. Derrick, M.R.; Stulik, D.; Landry, J.M. (1999).
- [3] Chapter 21, Analysis of Cultural Heritage Materials by Infrared Spectroscopy in the book, Infrared Spectroscopy: Theory, Developments and Applications. Nova Science Publishers. Pag.519-538.. Poliszuk, A. Ybarra, G. 2014