

BASE DE DATOS DE ESPECTROS FT-IR DE MATERIALES USADOS EN RESTAURACIÓN: UN APOORTE DESDE LA CIENCIA A UN PÚBLICO ESPECIALIZADO

FT-IR Spectral Database of Materials for Restoration: A Contribution from Science to a Specialized Public

Tomás Aguayo Alvarado, Salvador Vargas García, Fernanda Espinosa Ipinza, Valeria Godoy Torres¹

ANTECEDENTES

El uso de la espectroscopia infrarroja (IR) en el estudio de materiales asociados al patrimonio cultural, está ampliamente interiorizado y aceptado en muchos de los laboratorios que se dedican a apoyar los procesos de preservación. Numerosas investigaciones han sido realizadas para la caracterización e identificación de variados materiales, entre éstos, residuos orgánicos en muestras arqueológicas (Shillito et al. 2009), fibras vegetales en telas y papeles (Garside y Wyeth 2003), cueros y pergaminos (Giurginca et al. 2007, Bicchieri et al. 2011, Falcão y Araujo 2013), materiales y pigmentos de esculturas policromadas (Cauzzi et al. 2013), entre otros.

La espectroscopía IR consiste en la absorción de parte de la radiación en el infrarrojo del espectro electromagnético, para excitar la transición de estados vibracionales para dos átomos enlazados (Nakamoto 2008). Las principales ventajas del uso de esta técnica son la rapidez del procedimiento, su accesibilidad y la utilización de muestras pequeñas para la realización del análisis (Glavcheva et al. 2014).

Este proceso puede ser inducido de distintas formas y depende, por lo general, de la instrumentación

disponible. El método clásico, conocido como transmisión, corresponde a la preparación de pastillas, donde la muestra se dispersa en un material transparente a la radiación IR. Otro método, conocido como reflectancia total atenuada (ATR, por su sigla en inglés), aprovecha la capacidad de un cristal semitransparente en la región del infrarrojo para producir reflexiones internas con las que se genera una interfase que, al contacto con la muestra, produce la absorción de la radiación en el material.

Con el desarrollo de los distintos métodos de muestreo y de la instrumentación asociada, los procedimientos de medición y la interpretación de los espectros se han simplificado a tal punto, que ya no es necesario ser un especialista para acceder a la información que permita aportar en el conocimiento de los distintos materiales. Es en este último punto donde se hacen necesarias las bases de datos espectrales.

En términos generales, estas bases de datos consisten en un conjunto de espectros de materiales previamente seleccionados, que han sido obtenidos a través de condiciones experimentales fijas y en lo posibles estandarizadas, con la finalidad

¹ Laboratorio de Análisis, Centro Nacional de Conservación y Restauración, Chile. tomas.aguayo@cncr.cl; laboratorio.analisis.2@cncr.cl; maria.espinosa@cncr.cl; laboratorio.analisis.1@cncr.cl

de compararlos con resultados provenientes de muestras reales de diversos objetos. El universo de muestras de la base de datos será tan variado como los temas, técnicas y materiales que se deseen estudiar, tomando además en consideración los cambios e interacciones que éstos pueden llegar a sufrir en el tiempo.

Alrededor del mundo existen diversos grupos de investigación en instituciones relacionadas con patrimonio cultural, que han puesto a disposición del público sus propias bases de datos espectrales en distintos formatos. Dentro de estos grupos se pueden destacar algunos ejemplos como el *Infrared and Raman Users Group* ([IRUG] 2016), que corresponde a una comunidad en la cual, usuarios de distintas instituciones contribuyen con sus propios espectros para nutrir una base de datos que puede ser consultada libremente. Existen también otras generadas por grupos de investigación de universidades, como la del Departamento de Química Analítica de la Universidad del País Vasco (Castro et al. 2005) y la del Departamento de Química de la Universidad de Tartu en Estonia (Vahur et al. 2016), por mencionar solo algunas.

Para el Laboratorio de Análisis del CNCR, la elaboración de una base de datos espectral propia surge por la necesidad de catalogar los materiales de referencia, uso y consulta disponibles en el Centro, tanto para utilizar esta información en la identificación de los materiales analizados, complementando con ello la toma de decisiones durante los procesos de intervención, como para aportar antecedentes a otros profesionales interesados en la investigación y conservación del patrimonio cultural de Chile.

METODOLOGÍA

Los espectros IR se recogieron con un espectrofotómetro Thermo Nicolet iZ10 con detector DTGS equipado con un divisor de haz de bromuro de potasio (KBr), utilizando diferentes accesorios que permitieran analizar espectros por transmisión y por ATR.

Para transmisión, el analito se dispersó en KBr usando un mortero de ágata. La muestra luego fue presionada para formar una pastilla semitransparente. El espectro se recogió entre los 400 y los 4000 cm^{-1} , con una resolución de 4 cm^{-1} y 64 barridos. Para ATR, el material analizado se depositó sobre un cristal de germanio y se presionó contra el cristal de manera de obtener una interfase lo más homogénea posible. El espectro se recogió entre los 680 y los 4000 cm^{-1} , con una resolución de 4 cm^{-1} y 128 barridos.

Para la construcción de la base de datos se utilizó el software OMNIC versión 9.2 (Thermo Fisher Scientific Inc.). Los espectros se desplegaron en absorbancia, en algunos casos fue necesario realizar una corrección espectral que suprime la contribución atmosférica del dióxido de carbono (CO_2) y del agua (H_2O); cada vez que alguna de estas correcciones fue realizada, la acción quedó consignada en el espectro. No se realizaron correcciones de otro tipo, como corrección automática de línea base, chequeo señal-a-ruido, ni tampoco chequeo de intensidad de banda.

RESULTADOS

A la fecha se han logrado crear dos bases de datos que constan de 131 espectros en ATR y 46 en transmisión. Los criterios de selección de materiales fueron determinados por su disponibilidad, la aparición de estos elementos como recursos constitutivos de los objetos intervenidos en el CNCR, o por su posible uso como insumos para la intervención. Para ello fue determinante contar con la asesoría de los conservadores restauradores del CNCR, puesto que de acuerdo a su experiencia, ayudaron a la selección de materiales para priorizar la adquisición de espectros.

Los elementos que componen estas bases de datos espectrales son variados e incluyen pigmentos, consolidantes, compuestos aplicados como bases de preparación, resinas, sales, adhesivos, barnices, entre otros. El objetivo en el tiempo es ir ampliando la información disponible con nuevos espectros en la medida que se cuente o seleccionen otros materiales de interés.

La base de datos obtenida usando el software OMNIC versión 9.2 (Thermo Fisher Scientific Inc.), cuenta con archivos de extensión .SPA que estarán disponibles a solicitud del público, y .LBD y .LBT, para uso interno. Para aumentar las posibilidades de acceso, se espera poner a disposición del público en la página web del CNCR los espectros en formato .pdf, donde se incluirá un índice, nombre del compuesto y su origen, además de la información propia de las señales de cada espectro, indicando la técnica de obtención de éstos (ATR o transmisión).

A continuación se presentan dos estudios de caso en que la base de datos de espectros fue aplicada en el CNCR.

Caso 1: Identificación de base de preparación en la pintura de caballete de la serie Los Gobernadores

Durante el 2015, se comenzó a intervenir en el Laboratorio de Pintura del CNCR la serie Los Gobernadores del Museo Histórico Nacional (MHN). Como es habitual en el trabajo interdisciplinario del Centro, el Laboratorio de Análisis ha participado durante las intervenciones evaluando los materiales constitutivos de las obras de la colección,

a fin de compararlas según su composición. Entre los materiales estudiados por FT-IR (ATR) se ha visto que la gran mayoría de las bases de preparación están formadas por una mezcla de blanco de plomo ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$) (señales 3541, 1398, 1045, 782, 739, 681 y 691 cm^{-1}) y carbonato de calcio tipo tiza (CaCO_3) (2517, 1793, 873 y 713 cm^{-1}). Esta identificación se logró a través de la comparación con los patrones de la base de datos espectral del Laboratorio de Análisis (LAN-065 y LAN-050, respectivamente. Informes no publicados) (Figuras 1 y 2).

Caso 2: Identificación de adhesivos utilizados en intervenciones anteriores

El Laboratorio de Arqueología del CNCR trabaja habitualmente con objetos de cerámica provenientes de distintos museos DIBAM, los que llegan al laboratorio para ser restaurados. Una de las acciones comunes en este tipo de piezas, es la eliminación de adhesivos aplicados en intervenciones anteriores, los cuales muchas veces no cumplen con los criterios actuales de restauración, o bien han perdido sus propiedades adhesivas. Para evaluar el método más adecuado para su eliminación, se hace necesaria la identificación de éste.

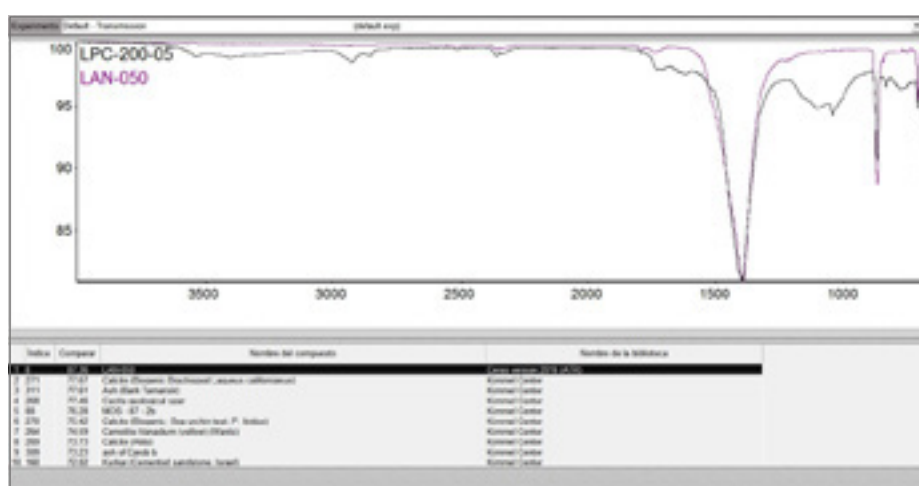


Figura 1. Identificación de base de preparación de retrato del Gobernador Luis Muñoz de Guzmán, usando información de la base de datos espectral (Analista: Aguayo, T. 2016).

Ground layer identification of a sample extracted from the portrait of the Governor Luis Muñoz de Guzmán, using the spectral database (Analyzed by: Aguayo, T. 2016).



Figura 2. Retrato del Gobernador Luis Muñoz de Guzmán perteneciente al Museo Histórico Nacional, Chile (Fotografía: Ormeño, L. 2016. Archivo CNCR).
Portrait of the Governor Luis Muñoz de Guzmán belonging to the National Historic Museum, Chile (Photograph: Ormeño, L. 2016. CNCR Archive).

Uno de los últimos casos recibidos corresponde a una pieza de adscripción Molle, perteneciente a la colección del Museo Arqueológico de La Serena. Antes de comenzar la intervención de esta pieza, se solicitó al Laboratorio de Análisis la identificación de los adhesivos utilizados en una intervención anterior. La muestra se analizó por ATR obteniéndose las señales 1735, 1432, 1372, 1234, 1021 y 947 cm^{-1} . La identificación se obtuvo a partir de la comparación de este espectro con la base de datos, que mostró un 98,5% de similitud con el patrón LAN-063 del Laboratorio de Análisis, correspondiente a PVA en acetona (Figuras 3 y 4) (Vargas 2016).

DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

Debido al trabajo interdisciplinario de restauradores conservadores y a la experiencia de los científicos del Laboratorio de Análisis en el estudio de materiales constitutivos, a partir de diversas tipologías de objetos que ingresan al CNCR, fue posible construir una primera versión de una base de datos de espectros de FT-IR, por ATR y por transmisión, compuesta por un total de 177 espectros correspondientes a 116 materiales analizados por ambas técnicas.

La decisión de trabajar con estas dos técnicas, se basó en la complementariedad y el balance entre ventajas y desventajas que presenta cada una. En general, obtener información por transmisión presenta mayor cantidad de desventajas relacionadas con la muestra. En primer lugar por resultar destructiva para ésta, puesto que la dispersión en KBr implica una molienda previa junto con la muestra. Por otra parte, el KBr es un material altamente higroscópico, que sin las condiciones adecuadas de manipulación puede terminar, junto con el agua, interfiriendo en el análisis.

En el caso del procedimiento por ATR, a pesar de que dependiendo del tipo de muestra puede resultar destructivo, requiere una casi nula preparación del analito, lo que genera una gran ventaja respecto de la transmisión. Las desventajas del ATR están asociadas principalmente al cristal donde se produce la reflexión interna, debido a que los cristales pueden tener algunas características que, en ciertos casos, pueden imposibilitar la obtención de información. Entre estas cualidades están la opacidad a la porción del espectro deseado, dureza variable, índices de refracción inferiores a las muestras analizadas, por mencionar las más relevantes (Derrick et al. 1999).

La base de datos espectral fue pensada para un uso general. Como ventajas se puede mencionar que se

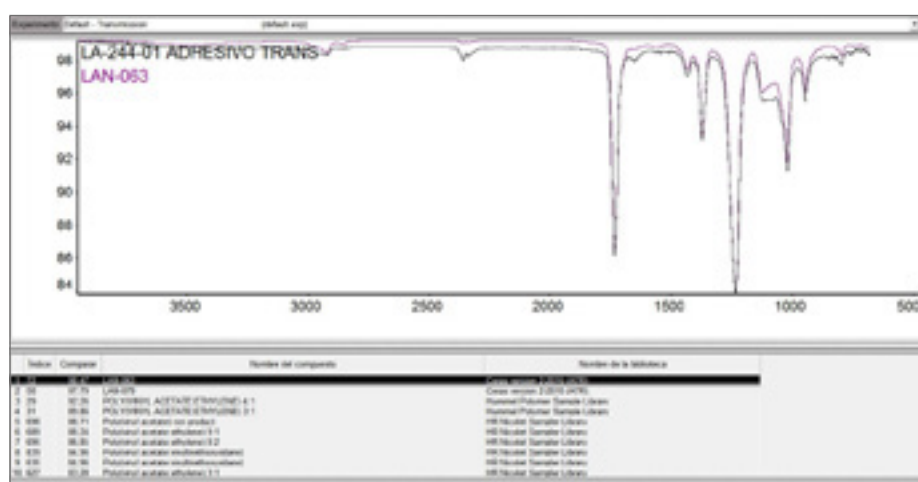


Figura 3. Identificación de adhesivo extraído desde jarro Molle, usando información de la base de datos espectral (Analista: Vargas, S. 2016).
Adhesive identification of a sample extracted from Molle jar, using the spectral database (Analyzed by: Vargas, S. 2016).



Figura 4. Jarro Molle perteneciente al Museo Arqueológico de La Serena, Chile (Fotografía: Rivas, V. 2016. Archivo CNCR).
Molle jar belonging to the Archaeological Museum of La Serena, Chile (Photograph: Rivas, V. 2016. CNCR Archive).

encuentra en idioma español y que se diseñó a partir de los requerimientos y materiales que con frecuencia son estudiados en el CNCR, lo que representa una amplia diversidad de bienes patrimoniales que provienen de distintas instituciones del país, principalmente de la DIBAM. Esto genera, por un lado, un aporte específico a nivel local, pero además abre un amplio rango de posibilidades al basarse en problemas y tipologías de objetos tan diversos, pues permite que su utilización abarque otras áreas científicas y otros centros de investigación.

Está pendiente aún completar la base de datos con espectros de pigmentos, ya que en esta primera etapa sólo se incluyeron algunos casos puntuales. Adicionalmente, se espera incrementar la base de datos con los espectros de materiales envejecidos de

modo artificial, con el fin de facilitar su identificación en casos reales. Esta sección de la base de datos resulta necesaria, ya que debido a los diversos procesos de deterioro que afectan a los materiales y el consecuente cambio en su estructura molecular, los espectros de las muestras no coinciden de forma exacta con aquellos obtenidos en los materiales utilizados como estándar.

La base de datos espectral será puesta a disposición del público en la página web del CNCR en formato pdf, desde donde podrá ser descargada². Se espera que tanto los profesionales que están a cargo de las intervenciones, como otros científicos relacionados con el tema, puedan utilizar esta herramienta para interpretar sus análisis, comparar y ampliar sus bancos de datos en pro del conocimiento en torno al patrimonio cultural del país. Acercar la información a la comunidad especializada y promover la colaboración entre distintos profesionales y laboratorios es uno de los propósitos del CNCR, que se espera fortalecer con la materialización de esta iniciativa.

² En caso de que alguna persona o grupo de trabajo requiera los archivos en otro formato, podrán atenderse las solicitudes vía correo electrónico.

REFERENCIAS CITADAS

- BICCHIERI, M., MONTI, M., Piantanida, G., PINZARI, F. y SODO, F. 2011. Non-Destructive Spectroscopic Characterization of Parchment Documents. *Vibrational Spectroscopy*, 55: 267–272.
- CASTRO, K., PÉREZ-ALONSO, M., RODRÍGUEZ-LASO, M., FERNÁNDEZ, L. y MADARIAGA, J. 2005. On-Line FT-Raman and Dispersive Raman Spectra Database of Artists' Materials (e-VISART Database). *Analytical Bioanalytical Chemistry*, 382: 248-258.
- CAUZZI, D., CHIAVARI, G., MONTALBANI, S., MELUCCI, D., CAM, D. y LING, H. 2013. Spectroscopic and Chromatographic Studies of Sculptural Polychromy in the Zhongshan Grottoes (R.P.C.). *Journal of Cultural Heritage*, 14: 70 - 75.
- DERRICK, M., STULIK, D. y LANDRY, J. 1999. *Infrared Spectroscopy in Conservation Science*. Los Angeles, Estados Unidos: The Getty Conservation Institute.
- FALCÃO, L. y ARAÚJO, M. 2013. Tannins Characterization in Historic Leathers by Complementary Analytical Techniques ATR-FTIR, UV-Vis and Chemical Tests. *Journal of Cultural Heritage*, 14: 499-508.
- GARSDIE, P. y WYETH, P. 2003. Identification of Cellulosic Fibres by FTIR Spectroscopy, Thread and Single Fibre Analysis by Attenuated Total Reflectance. *Studies in Conservation*, 48: 269-275.
- GIURGINCA, M., BADEA, N., MIU, L. y MEGHEA, A. 2007. Spectral Techniques for Identifying Tanning Agents in the Heritage Leather Items. *Revista de Chimie*, 58: 923–928.
- GLAVCHEVA, Z., YANCHEVA, D., KANCHEVA, Y., VELCHEVA, E. y STAMBOLYISKA, B. 2014. Development of FTIR Spectra Database of Reference Art and Archaeological Materials. *Bulgarian Chemical Communications*, 46: 164-169.
- INFRARED AND RAMAN USERS GROUP (IRUG). 2016. *Search IRUG Spectral Database*. Recuperado de: <http://www.irug.org/search-spectral-database?reset=Reset> [19 de agosto 2016].
- NAKAMOTO, K. 2008 [1963]. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds: Part A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry* (6ª ed.). Nueva Jersey, Estados Unidos: Wiley.
- SHILLITO, L., ALMOND, M., WICKS, K., MARSHALL, L. y MATTHEWS, W. 2009. The Use of FT-IR as a Screening Technique for Organic Residue Analysis of Archaeological Samples. *Spectrochimica Acta. Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 72(1): 120-125.
- VAHUR, S., TEEARU, A., PEETS, P., JOOSU, L. y LEITO, I. 2016. ATR-FT-IR Spectral Collection of Conservation Materials in the Extended Region of 4000-80 cm⁻¹. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 408(13): 3373-3379.
- VARGAS, S. 2016. *Informe de Análisis LA-244*. Santiago, Chile: Centro Nacional de Conservación y Restauración. Documento no publicado.