

# Caracterización de la Policromía de una Escultura Gótica por Técnicas de Análisis No Destructivas

/ JOSÉ-LUIS PÉREZ-RODRÍGUEZ (1, \*), ADRIÁN DURÁN (2), DAVID ARQUILLO (3), MARÍA-LUISA FRANQUELO (1), JACQUES CASTAING (4)

(1) Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla (CSIC- Universidad de Sevilla). Américo Vespucio 49, 41092 Sevilla (España)

(2) Departamento de Química y Edafología. Facultad de Ciencias (Universidad de Navarra). Irunlarrea 1, 31080 Pamplona (España)

(3) Facultad de Bellas Artes de Sevilla, Universidad de Sevilla. Laraña 3, 41003 Sevilla (España)

(4) Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France (C2RMF-CNRS), 14 quai François Mitterrand, 75001 Paris (Francia)

## INTRODUCCION

Desde hace varios años, el análisis químico de obras de arte es posible realizarlo empleando técnicas experimentales no destructivas, tales como Fluorescencia de Rayos X (FRX), y espectroscopías de infrarrojos y Raman, entre otras. Nuevos equipos se han desarrollado muy recientemente para el análisis in situ de las obras de arte, que no requieren la toma de muestras. Un equipo portátil que permite el análisis por FRX y difracción de rayos X (DRX) simultáneamente ha sido desarrollado y construido en el laboratorio del Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France (C2RMF) (Durán et al., 2010; Franquelo, 2011).

Los equipos portátiles dan una información fiable de la composición superficial de los materiales constituyentes del patrimonio cultural. La sensibilidad y la resolución lateral de estos equipos solo permiten el análisis de unas pocas micras en profundidad. Por ello, es imposible conseguir una completa información de todos los estratos de la obra en cuestión especialmente cuando existen un número grande de capas como ocurre en la obra de arte estudiada en este trabajo. En estos casos, la identificación de todos los estratos requiere, además del estudio in situ, de la preparación de una estratigrafía que permita el estudio desde el estrato soporte interno hasta la capa de barniz exterior, lo que se puede realizar empleando técnicas como: micro-espectroscopías de infrarrojos ( $\mu$ -FTIR) y Raman ( $\mu$ -Raman), micro-difracción de rayos X ( $\mu$ -DRX) y microscopía electrónica de barrido con analizador de energía dispersiva de rayos X (MEB-EDX).

El desarrollo de la técnica de  $\mu$ -DRX ha

permitido la determinación de las fases cristalinas presentes en superficies pequeñas con gran resolución (Durán et al., 2010) El laboratorio del C2RMF en el Museo del Louvre ha desarrollado y construido recientemente un equipo de  $\mu$ -DRX de laboratorio que ha sido utilizado en este trabajo (Durán et al., 2009; Durán et al., 2010).

La espectroscopia  $\mu$ -Raman presenta determinadas ventajas, incluyendo la posibilidad de obtener información de compuestos orgánicos e inorgánicos y tener una gran resolución espacial que permite analizar micro-muestras.

El objetivo de este trabajo es la aplicación de los equipos de DRX/FRX portátil,  $\mu$ -Raman,  $\mu$ -FTIR,  $\mu$ -DRX y MEB-EDX para la caracterización de una compleja policromía, producida por varias intervenciones a lo largo de siglos, en una escultura del siglo XIV traída a la ciudad de Sevilla después de la reconquista.

## MATERIALES Y METODOS EXPERIMENTALES

La escultura estudiada en este trabajo representa a Nuestra Señora Santa Ana, con la Virgen María y el Niño Jesús, y está realizada en madera policromada. Es una escultura medieval de estilo gótico, lo que se confirma por la datación realizada (Franquelo, 2011). Varias muestras de tamaño pequeño (del orden de pocos milímetros) se tomaron con un escalpelo, procurando que fueran representativas de toda la policromía.

Las estratigrafías se prepararon siguiendo el método propuesto por los autores de este trabajo (Durán, 2006). Las preparaciones se observaron y fotografiaron con un microscopio óptico

(Nikon OPTIPHOT x25, x50, x100, x200).

El equipo portátil DRX/FRX tiene como fuente un tubo con ánodo de cobre trabajando a 40 kV y 700  $\mu$ A. La superficie medida sobre la parte externa de la escultura fue aproximadamente de 4x3 mm con una rendija de 0.5 mm a la salida del tubo. El detector de FRX es de silicio (SSD) con una resolución de 150 eV a 5.9 KeV. Los resultados de DRX obtenidos fueron desechados debido a limitaciones producidas por la geometría irregular y curvada de la superficie de la escultura.

Las medidas de  $\mu$ -DRX se realizaron en modo reflexión sobre las estratigrafías, empleando el equipo desarrollado en el C2RMF. Se empleó como fuente un tubo con ánodo de cobre. Para colimar el haz incidente sobre la muestra se emplearon colimadores de 100 y 200  $\mu$ m. El alineamiento de la muestra se realizó por control remoto en las direcciones x, y, z en pasos de 1  $\mu$ m. Se emplearon "imaging plates" como detectores bidimensionales. Un equipo  $\mu$ -Raman Horiba Jobin Ybon LabRam se empleó para obtener los espectros Raman. Las experiencias se realizaron directamente sobre la estratigrafía. Dos láseres fueron utilizados como fuente de excitación: 532 nm (verde) y 748.5 nm (rojo). Casi todas las medidas se realizaron con ampliaciones de x50 y x100.

Los espectros de  $\mu$ -FTIR se realizaron usando un aparato Nicolet 510 (Fuente: Globar, Detector: DTGS). Se realizó el estudio en modo reflexión con un microscopio óptico Nic-Plan acoplado confocalmente con el espectrómetro. Los análisis químicos elementales de los distintos estratos de la estratigrafía se realizaron usando un equipo Jeol JSM con un analizador de energía dispersiva.

**palabras clave:**  $\mu$ -DRX,  $\mu$ -Raman, FRX portátil, Policromía.

**key words:**  $\mu$ -XRD,  $\mu$ -Raman, Portable FRX, Polychrome

Los análisis mediante microscopía óptica y electrónica de barrido (MEB-EDX),  $\mu$ -DRX,  $\mu$ -Raman y  $\mu$ -FTIR se efectuaron sobre las estratigrafías preparadas a partir de las muestras extraídas de la escultura.

### DISCUSIÓN ANALÍTICA DE TÉCNICAS EMPLEADAS

La Fig. 1 muestra los espectros de FRX obtenidos con el equipo portátil.

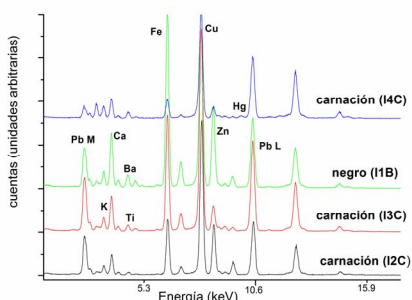


fig 1. Selección de espectros de FRX obtenidos en la parte externa de la escultura (diferentes zonas de carnación y color negro).

La FRX suministra una rápida y fiable información de los elementos químicos presentes en los compuestos constituyentes de la parte más externa de la escultura. La presencia de plomo en la parte más externa unida al gran espesor de la policromía (200-500  $\mu$ m) limitó la información obtenida por FRX a la parte más exterior de la policromía. Con esta técnica no se pudo detectar la presencia de fósforo y otros elementos ligeros, que fueron detectados por la técnica EDX, debido a la absorción de radiación X procedente de la muestra en la ventana de berilio y el aire existente entre la muestra y el detector. El hierro se detecta casi siempre en los análisis por FRX ya que se excita fuertemente por la radiación de cobre usada como fuente de rayos X.

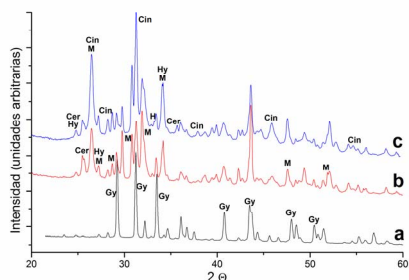


fig 2. Selección de diagramas de  $\mu$ -DRX obtenidos en el estudio de los estratos de una de las estratigrafías (Cin=cinabrio; M=minio; H=hematites; Gy=yeso).

La Fig. 2 muestra algunos de los

diagramas obtenidos utilizando  $\mu$ -DRX. Las áreas analizadas fueron aproximadamente de 0.01 a 0.04 mm<sup>2</sup> (pues utilizamos colimadores de 100 y 200  $\mu$ m). Esta superficie es mayor que la que corresponde al área de algunos estratos en la estratigrafía. Sin embargo, es posible, con una interpretación adecuada de los resultados experimentales, obtener información de la composición de las diferentes capas que constituyen la estratigrafía.

Las principales limitaciones de la técnica de  $\mu$ -DRX son su limitada resolución espacial, que dificulta la caracterización de las capas muy estrechas y la dificultad de detección de componentes con bajo poder reflectante si éstos se encuentran mezclados con otros componentes con alto poder reflectante. Este problema puede ser resuelto utilizando la espectroscopía  $\mu$ -Raman. La Fig. 3 muestra una selección de espectros Raman obtenidos en el estudio de estas muestras. La zona analizada por Raman es aproximadamente de 5 x 5  $\mu$ m, un área que permite diferenciar análisis realizados en unas capas muy estrechas presentes en la misma estratigrafía.

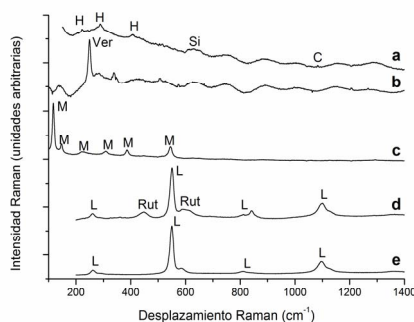


fig 3. Selección de espectros  $\mu$ -Raman obtenidos en el estudio de las estratigrafías (H=hematites; Si=silicatos; Ver=bermellón; M=minio; L=lazurita; Rut=rutilo, C=calcita).

La imagen observada en el MEB y el microanálisis químico elemental realizado por EDX en las distintas capas de la estratigrafía suministran una buena información de los elementos químicos presentes con número atómico mayor de 6. Es necesario mencionar que esta técnica no permite diferenciar entre componentes con la misma composición química pero distinta estequiometría.

La presencia de compuestos orgánicos no puede ser detectada directamente por las técnicas de DRX, FRX o

MEB/EDX. Sin embargo, la  $\mu$ -FTIR ha sido una técnica utilizada en este trabajo para la caracterización de resinas y pigmentos realizados a base de lacas.

### RESULTADOS Y CONCLUSIONES

Los análisis realizados por FRX portátil,  $\mu$ -DRX,  $\mu$ -Raman,  $\mu$ -FTIR y MEB/EDX han permitido identificar bermellón, minio, blanco de plomo, hematites, laca roja, oro, latón y yeso, todos ellos compuestos utilizados antiguamente. Óxidos de titanio (blanco de titanio: rutilo, anatasa), blanco de bario, blanco de zinc, litopón, lazurita, y oro, identificados también en esta policromía, han sido compuestos aplicados más recientemente.

Los resultados analíticos obtenidos en este trabajo han permitido conocer la historia de las restauraciones / intervenciones realizadas durante varios siglos sobre esta obra de arte, responsables en parte de la degradación de la misma. La escultura ha sido repintada varias veces, lo que es responsable de la compleja policromía con muchas capas de preparación, pintura y repintes detectados sobre la madera. Los estratos muestran una compleja presencia de compuestos que dificultan su caracterización.

### BIBLIOGRAFIA

- Durán A (2006): Metodología de estudio y análisis de los diferentes tipos de obra de arte pertenecientes a la escuela sevillana de los siglos XVII y XVIII. PhD. Universidad de Sevilla. 480 p.
- Durán A, Perez-Rodríguez JL, Jimenez de Haro MC (2009): Study of the gilding techniques used in polychromed stones and ceramics by dedicated laboratory made micro X-ray diffraction and complementary techniques. Anal Bioanal Chem 394, 1671-77.
- Durán A, Castaing J, Walter P (2010): X-ray diffraction studies of Pompeian wall paintings using synchrotron radiation and dedicated laboratory made systems. Appl Phys A 99, 333-40.
- Franquelo, M.L. (2011): Metodología microanalítica integrada para estudios científicos no invasivos en el patrimonio histórico andaluz. PhD. Universidad de Sevilla. 313 p.