

Lección magistral a ser presentada el 26 de abril de 2013 en la Ceremonia de Ascenso en Rango

La función del análisis químico instrumental en la autenticación de pinturas

por

John Anthony Olmo Soto

Historia general del análisis químico instrumental

La historia del análisis químico instrumental comienza en la segunda mitad del siglo XIX con el desarrollo del espectroscopio por Robert W. Bunsen (1811-1899) y Gustav B. Kirchhoff (1824-1887), pero no es a partir de 1875 que se experimenta el verdadero desarrollo de los métodos instrumentales.

El siglo XIX es un período de consolidación para el análisis químico instrumental ya que a finales de ese siglo, los métodos instrumentales cobraron mayor importancia para resolver problemas químicos. Por ejemplo, el espectroscopio fue usado en el descubrimiento de nuevos elementos químicos. Otros instrumentos ya conocidos en esa época lo son el polarímetro, utilizado para medir la rotación específica de sustancias como las azúcares, y el refractómetro, empleado para medir el índice de refracción de una sustancia.

Para finales de siglo XIX, la velocidad y sensibilidad necesarios en el análisis de muestras como alimentos y drogas justificaron el alto costo de desarrollo y adquisición de estos equipos. Esto cobró mayor importancia debido a la necesidad de tener que realizar muchos

análisis. Tanto en laboratorios privados como del gobierno estos instrumentos fueron utilizados.

A principios del siglo XX ya no se consideraba al átomo como una partícula indivisible según el modelo de John Dalton (1776-1844) propuesto a principios de siglo XIX.

A finales de siglo XIX y principios del siglo XX se desarrollaron los trabajos experimentales que modificaron de manera radical el modelo del átomo propuesto por Dalton. Algunos de estos trabajos y los científicos que los realizaron se mencionan a continuación:

Robert Millikan (1868-1953), determinó la carga del electrón.

Joseph J. Thomson (1856-1940) determinó la razón de la carga a la masa del electrón y observa que es independiente del material.

Niels Bohr (1865-1962) desarrolló el modelo del átomo de H introduciendo el concepto de la cuantización.

Werner Heisenberg (1901-1976) postuló el principio de incertidumbre el cual lleva su nombre y que establece que para partículas subatómicas no es posible conocer la velocidad y la posición de manera simultánea.

Erwin Schrodinger (1887-1961) desarrolló la ecuación que lleva su nombre y que describe las partículas atómicas y subatómicas que componen la materia.

Louis de Broglie (1892-1987) desarrolló la hipótesis que lleva su nombre y que establece que toda partícula en movimiento tiene asociada una longitud de onda.

Ernest Rutherford (1871-1937) demostró la existencia del protón.

Por último, **James Chadwick** (1891-1974) demostró la existencia del neutrón.

El descubrimiento de la radioactividad se da a finales de siglo XIX por parte del científico **Henri Becquerel** (1852-1908) mientras trabajaba con materiales fosforescentes. Otros científicos como **Pierre Curie** (1859-1906) y **Marie Curie** (1867-1934) trabajaron con elementos que emiten radiactividad. También se descubre que la radioactividad hace posible el obtener una variedad de isótopos, elementos que tienen el mismo número atómico pero diferente número de masa. Esto permitirá más tarde resolver otros problemas en ciencia como por ejemplo, la determinación de la edad de objetos antiguos.

Los trabajos de investigación de estos grandes científicos modificaron el modelo de Dalton, o sea, que el átomo consiste de un núcleo rodeado de electrones, y que gran parte de la masa del átomo está concentrada en el núcleo el cual contiene los protones y los neutrones. Estos trabajos permitieron desarrollar las bases teóricas de la mecánica cuántica para entender el comportamiento del átomo, las moléculas y la interacción de la radiación electromagnética con la materia, siendo esta última la base fundamental de los análisis que se llevan a cabo en el proceso de autenticación de cuadros.

Por otro lado, se producen mejoras en los equipos para realizar el análisis químico instrumental en cuanto a la velocidad del análisis, la sensibilidad de la medida analítica, y la selectividad de la especie química de interés. Estas mejoras se dan gracias a una base de principios teóricos, el uso de instrumentos basados en los avances hechos en el campo de la electrónica y la disponibilidad de isótopos radioactivos.

Se da una tendencia marcada hacia el empleo de métodos que utilizan poca muestra. Eventualmente, esto resultará de gran beneficio para resolver el problema de análisis químico de pinturas valiosas ya que los dueños de estas obras **no quieren** que las mismas se alteren significativamente para no afectar su integridad. Esto impone, a la hora de autenticar un

cuadro, el empleo de métodos no destructivos que utilicen poca muestra para obtener resultados confiables de la composición elemental de los pigmentos empleados.

A partir de la década de 1930, el análisis químico depende mas de propiedades que se miden con un instrumento y que están relacionadas a la cantidad de un elemento o compuesto específico. Se le da mayor uso al microscopio para resolver problemas químicos, como por ejemplo, adaptarlo para identificar sustancias cristalinas. Debido a las exigencias impuestas por el procedimiento a seguir y la experiencia necesaria por parte del analista, el uso del microscopio en ese momento pierde interés ante otros métodos mas simples.

Hasta la década del 1940 los métodos colorimétricos eran visuales. El análisis por medio de esta técnica se basaba en una comparación empírica del color de la solución de concentración desconocida con el color de soluciones de concentración conocida y el empleo del ojo para detectar diferencias en la intensidad del color.

Luego de 1940 comienzan a aparecer los espectrofotómetros de radiación ultravioleta (UV), y años mas tarde vienen los que incluyen dos lámparas, una de UV y la otra de radiación visible (VIS). Esta mejora amplia mas la región del espectro electromagnético que se puede estudiar y por ende, la cantidad de compuestos que pueden ser detectados, en particular los que tienen color. Esto es bien relevante para el análisis de muestras de pinturas en museos debido a la gran variedad de pigmentos que se han empleado a través del tiempo para generar las diferentes tonalidades de colores utilizadas en los cuadros. Dependiendo de la composición química del pigmento, será el color del mismo.

Los métodos espectrofotométricos están basados en la absorción de la radiación electromagnética la cual se puede medir dando base al análisis cualitativo y cuantitativo vía espectroscopia de absorción. El análisis cualitativo consiste en determinar qué elementos o

compuestos hay en la muestra mientras que el análisis cuantitativo tiene como propósito determinar cuánto hay de esos elementos o compuestos en la muestra. Durante el desarrollo de los métodos espectrofotométricos, el análisis cuantitativo tiene en ese momento un enfoque no estequiométrico, contrario a los métodos clásicos de análisis químico. La relación matemática que permite realizar un análisis cuantitativo basado en espectrofotometría de absorción se le conoce como la relación de Beer-Lambert-Bouger desarrollada entre 1729 y 1852 por Pierre Bouguer (1698-1758), Johann H. Lambert (1728-1777) y Auguste Beer (1825-1863) y que establece que la intensidad de la radiación que pasa a través de un medio depende del espesor de ese medio, el coeficiente de absorción molar de la sustancia que absorbe esa radiación en ese medio y la concentración de esa sustancia.

A partir de 1920 surge la espectroscopia de IR alcanzando un progreso a partir de 1940. Por medio de esta técnica se pueden analizar muestras para determinar grupos funcionales, o sea, conjuntos de átomos que definen un comportamiento químico específico. Esta información, complementada con otras técnicas analíticas instrumentales, llevará al químico a determinar una estructura molecular.

A partir de la década de los años 1950 compañías como Applied Research Lab desarrollan instrumentos basados en espectrofotometría, entre ellos, espectrómetros de fluorescencia de rayos X. Los métodos de análisis químico instrumental basados en emisión de radiación electromagnética, como por ejemplo los de radiación fluorescente, están basados en la aplicación de una fuente de energía que excita los átomos ó las moléculas presentes en la muestra. Como resultado de este proceso, se mide la intensidad relativa y la longitud de onda de la radiación electromagnética emitida por los diferentes elementos. Esa medida de longitud de onda identifica un elemento específico, lo que da base al análisis cualitativo de los elementos químicos por emisión.

Técnicas analíticas empleadas para resolver el problema de la autenticación y conservación de pinturas

Gracias a todos los avances en la teoría del átomo, apoyados por una base sólida de física, química y matemática, se logra impactar el desarrollo del análisis químico instrumental. Ese impacto tiene como consecuencia el que se pueda trabajar con obras de arte valiosas sin que se vean seriamente afectadas ya que los instrumentos analíticos que actualmente se emplean pueden determinar una variedad de elementos y analizar cantidades bien pequeñas de muestra sin afectar el cuadro en su totalidad. De acuerdo a los elementos que se determinen del pigmento muestreado, se identifica la composición química del pigmento que el artista utilizó en su obra. De esta manera, se determina si el pigmento analizado fue utilizado en la época en que se creó la obra o si es un pigmento más reciente.

La importancia del análisis químico de cuadros es que se puede llegar a un proceso de restauración de manera que se pueda seguir exhibiendo tal y como el artista lo concibió originalmente. Como parte del análisis químico que se lleva a cabo en un cuadro, los propósitos de identificar primero los pigmentos empleados en la creación de una pintura que se considera como obra de arte son: descripción objetiva del método empleado por el artista, restauración, conservación y autenticación de la obra.

Los pigmentos utilizados por muchos pintores de cuadros reconocidos a través de los siglos contienen en su mayoría los elementos C, Ca, Si, H, N, O, Cu, Fe, As, S, Pb, Ba y Hg entre otros. Dependiendo de la composición química del pigmento será su color. Por ejemplo, el azul egipcio tiene la fórmula química $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$, mientras que el pigmento conocido como amarillo cromo tiene la fórmula química PbCrO_4 . Por lo tanto, las técnicas de análisis químico instrumental a ser empleadas deben poder detectar una amplia gama de elementos para que el análisis sea útil y confiable.

El aspecto de la conservación es bien importante ya que las obras de arte si no se cuidan bien, se deterioran con el tiempo debido a la exposición a condiciones ambientales, como por ejemplo, cambios de temperatura, humedad, y exposición a la luz. Estos factores ambientales favorecen reacciones químicas que conllevan cambios en la estructura electrónica de los átomos de los pigmentos, generando así cambios en el color de éstos, lo que eventualmente crea un cambio en el aspecto de la pintura. También, como parte del trabajo de restauración, hay científicos que se dedican a investigar nuevos materiales que sirvan para preservar un cuadro sin que la integridad de la obra se vea seriamente afectada y se pueda preservar.

El trabajo de investigación, análisis y restauración de obras de arte es un trabajo que consiste de un equipo multidisciplinario de profesionales que incluye químicos orgánicos, analíticos, inorgánicos, bioquímicos, químicos físicos, historiadores del arte, arqueólogos, y botánicos. Existen organizaciones como la Galería nacional de las artes (NGA por sus siglas en inglés) fundada en 1937, que se dedican a la restauración, preservación y solución de problemas de autenticidad de obras de arte con un personal científico altamente capacitado. Otras instituciones que también han integrado el análisis químico instrumental como parte del trabajo científico que realizan lo son: el museo Jean Paul Getty en Los Ángeles, el Museo de Arte Metropolitano en Nueva York, el Instituto de Artes Liberales de Detroit y el Museo de Bellas Artes de Boston.

Son varias las técnicas de análisis químico instrumental que mas se emplean para examinar obras de arte por lo que solo mencionaré algunas de ellas.

En primer lugar, se tiene la técnica de fluorescencia de rayos X (XRF) la cual se emplea para determinar elementos de manera no destructiva de la muestra bajo estudio;

espectroscopia de infrarojo de transformada de Fourier, utilizada para determinar materiales orgánicos enlazantes pequeños (FTIR); espectroscopia ultravioleta y visible (UV- VIS) empleada para determinar la coloración amarillenta de los materiales, pigmentos orgánicos y tintes; cromatografía de gas acoplada a espectrometría de masa (GC-MS) la cual permite obtener información estructural de materiales orgánicos luego de separarlos de una mezcla compleja; difracción de rayos X (XRD), utilizada para determinar pigmentos y productos de corrosión en muestras pequeñas; y por último, microscopía de superficie electrónica (SEM), la cual permite la identificación de pigmentos y el análisis por secciones de una obra de arte.

Recientemente se publicaron dos investigaciones relacionadas al análisis de cuadros de dos pintores famosos: uno de Vincent Van Gogh (1853-1890) y el otro de Leonardo Da Vinci (1452-1519). El primer trabajo de investigación realizado por L. Monico y sus colaboradores fue publicado en el 2011 y trata sobre un estudio de la degradación de cuadros de Van Gogh llevado a cabo por un equipo de científicos internacional en Europa. Este equipo de trabajo empleó técnicas de análisis instrumental basadas en rayos X, infrarojo y espectroscopia de pérdida de energía de electrón (EELS).

El problema consistió en determinar por qué sucede la degradación de los colores claros en las pinturas de Van Gogh. Para ello, se atacó el problema en dos etapas: primero, se recogieron muestras de tres sobrantes de tubos de pintura conservados y estas fueron envejecidas por un período de 21 días empleando una lámpara de UV. De las tres muestras solo una mostró un oscurecimiento significativo, o sea, de color amarillo pasó a marrón. Esta fue la muestra de pintura seleccionada para los análisis posteriores ya que mostró el mismo comportamiento de las pinturas empleadas en los cuadros de Van Gogh. El análisis químico por medio de rayos X identificó el oscurecimiento de la capa superior como una reacción de

oxireducción de Cr (VI) a Cr (III) del elemento cromo en el pigmento conocido como amarillo de cromo. Esto significa que ese elemento tuvo un cambio en su estructura electrónica.

En la segunda etapa de esta investigación, los científicos utilizaron los mismos métodos para examinar las muestras de las zonas afectadas de dos pinturas de Van Gogh, *Vista de Arles con lirios en primer plano* (1888) y el *Banco del Sena* (1887). Debido a que las zonas afectadas en estas muestras multicolores eran aún más difíciles de localizar que en las muestras artificialmente envejecidas, se tuvo que recurrir al empleo de las técnicas de difracción de rayos X, absorción de rayos X, fluorescencia de rayos X, infrarojo y espectroscopia de pérdida de energía de electrón. Los resultados obtenidos luego de emplear estas técnicas sugieren que la reacción de reducción de Cr (VI) a Cr (III) pudo haber ocurrido en los cuadros analizados. El haz de rayos X microscópico demostró la existencia de Cr (III) en presencia de compuestos químicos que contenían bario y azufre, elementos que están presentes en pigmentos blancos y amarillos. A base de esta observación, los investigadores especulan que la técnica que empleó Van Gogh de mezclar pintura blanca y amarilla podría ser la causa del oscurecimiento de la pintura de color amarillo. La combinación de fluorescencia de rayos X y absorción de rayos X hizo posible el estudio separado de las áreas microscópicas de $0.9 \times 0.25 \mu\text{m}^2$ de las pinturas degradadas y no degradadas de manera que se pudo demostrar el proceso de reducción de Cr(VI) a Cr(III). Esto permitió determinar que el proceso de reducción de cromo observado en las muestras envejecidas de manera artificial también ocurrió en las muestras analizadas de las pinturas que fueron examinadas.

El segundo trabajo de investigación realizado por el Dr. Phillippe Walter y sus colaboradores se publicó en el 2010 y está relacionado con el estudio de la técnica conocida como *sfumato*, empleada por Da Vinci en su cuadro *La Mona Lisa*. En este trabajo se empleó la técnica no invasiva de espectroscopia de fluorescencia de rayos X. Ellos examinaron los rostros

de siete cuadros de Da Vinci, incluyendo el de *La Mona Lisa*, con esa técnica. Las pinturas fueron irradiadas con rayos X y las señales de fluorescencia se midieron para identificar cada elemento químico por la longitud de onda de la radiación fluorescente característica que emitió. La técnica de fluorescencia de rayos X junto con los avances técnicos y programas de computadora permitió analizar secciones transversales de las capas de las pinturas examinadas y determinar cuantitativamente la composición y el espesor de las capas de pigmento individuales. En el cuadro *La Mona Lisa* (1503-1519) , se encontró que las áreas más oscuras se deben a que una capa que contiene el elemento manganeso fue aplicada con mayor espesor que en las zonas más claras. Las capas subyacentes que contienen plomo blanco son del mismo espesor en todas partes.

Por otro lado, en otra pintura de Da Vinci que data de diez años antes y conocida con el nombre de *La bella herrera* (1490-1496), se encontró que los efectos de sombra no son el resultado de un esmalte que brilla, sino del uso de pigmentos oscuros en aceite. Por último, en otras pinturas estudiadas se observó el uso de capas translúcidas hechas de películas de un medio orgánico con un espesor del orden de micrómetros.

En conclusión

La química siempre ha tenido un vínculo con el arte y aun continua teniendo una influencia. Por ejemplo, los tintes y pigmentos empleados para producir pinturas definen una variedad en términos de colores, transparencia y textura. El artista que conoce de química puede utilizar ese conocimiento a su favor para manipular colores y otras propiedades de los materiales que utiliza, de manera que él pueda expresar una vivencia o estado de ánimo a través del cuadro que está creando.

La química ayuda a explorar una obra de arte para determinar su autenticidad investigando su composición química, orígenes, la técnica empleada por el artista, y en el proceso de restauración.

Este trabajo resulta viable siempre y cuando se lleve a cabo en equipo, de manera que se puedan utilizar al máximo los recursos humanos, de equipo analítico y de materiales que estén disponibles para autenticar y conservar una pieza de arte valiosa. Como se ilustró en las investigaciones presentadas, se requiere de la participación de varios laboratorios para realizar un trabajo que, de manera individual, resultaría imposible por la naturaleza de los análisis que se llevan a cabo, el costo de mantenimiento del equipo sofisticado que se requiere y el tiempo que hay que dedicar.

Esto enfatiza una vez mas la importancia del trabajo de investigación en equipo para resolver un problema de preservación de la obra de un pintor importante y el por qué la investigación en equipo debe ser parte integral de un currículo subgraduado de manera que los estudiantes puedan aprender y dominar las destrezas necesarias para llevar a cabo una de las jornadas interminables de todo académico: la búsqueda de la verdad en relación al pasado.

Bibliografia

- 1) De Viguierie, L., & P. Walter, E. L. (2010). X-Ray Fluorescence Spectroscopy unveils Da Vinci's astonishing sfumato Technique. *Angewandte Chemie International Edition* , 6125-6128.
- 2) Ihde, A. J. (1984). *The Development of Modern Chemistry*. New York: Dover Publications Inc.
- 3) Monico, L. G. (2011). Degradation Process of PbCrO₄ in Paintings by Vincent van Gogh studied by means of Synchrotron X-Ray Spectroscopy and Related Methods: 1. Artificially Aged Models. *Analytical Chemistry* , 1214-1223.
- 4) Monico, L. G. (2011). Degradation Process of PbCrO₄ in Paintings by Vincent van Gogh studied by means of Synchrotron X-Ray Spectroscopy and Related Methods: 2. Original Paint Layer Samples. *Analytical Chemistry* , 1214-1223.
- 5) Noble, D. G. (1994). From Wet Chemistry to Instrumental Analysis: A perspective on Analytical Chemistry. *Analytical Chemistry* , 251A-263A.
- 6) Orna, M. V. (2001). Chemistry, Color, and Art. *Journal of Chemical Education* , 1305-1311.
- 7) Poudrier, J., & Moynihan, J. (1999). Instrumentation Hall of Fame. *Today's Chemist at Work: Made to Measure* , 10-38.