



LA ESPECTROSCOPIA RAMAN APLICADA A LA IDENTIFICACION DE MATERIALES PICTORICOS

Sergio Ruiz-Moreno, María José Sedó, José Yúfera, Manolo Manzaneda, María José Soneira, Mónica Breitman, Paz Morillo, Ignacio Gracia.

El patrimonio cultural constituye el legado de la humanidad a lo largo de la historia y, como tal, debe ser conservado y restaurado para evitar la huella que deja el paso del tiempo. Sin embargo, las técnicas empleadas deben ser respetuosas con el original y por tanto no deben alterarlo ni destruirlo. Tanto para identificar como para conservar un objeto artístico es necesario un estudio exhaustivo de los materiales que lo componen, los cuales, en el caso de obras artísticas, son los pigmentos empleados por el autor original. En esta dirección, un grupo de investigadores de la Escuela de Ingeniería de Telecomunicación está desarrollando un método el cual, mediante técnicas de procesamiento de señal, analiza el espectro resultante de la dispersión de un rayo láser en la pieza objeto del análisis. Este espectro se conoce como espectro Raman y es característico de cada tipo de material (algo así como su huella dactilar).

Hasta ahora, muchas de las técnicas existentes basan su análisis en la extracción de mues-

tras, lo cual significa que se trata de técnicas destructivas. Sin embargo, la espectroscopía Raman aparece como un método adecuado tanto por su capacidad de identificación de los materiales como por su carácter no destructivo de los mismos. Se trata de una tecnología al servicio del arte que aporta una información objetiva y fiable acerca de los materiales que fueron empleados en su momento por el autor. Esta información puede ser muy valiosa a la hora de restaurar, de autenticar o de datar una obra de arte.

Veremos, en primer lugar, los fundamentos de la espectroscopía Raman y, a continuación, algunos

resultados experimentales que hemos obtenido trabajando en el Laboratorio de Espectroscopía Raman de los Servicios Científico-Técnicos de la U.B.

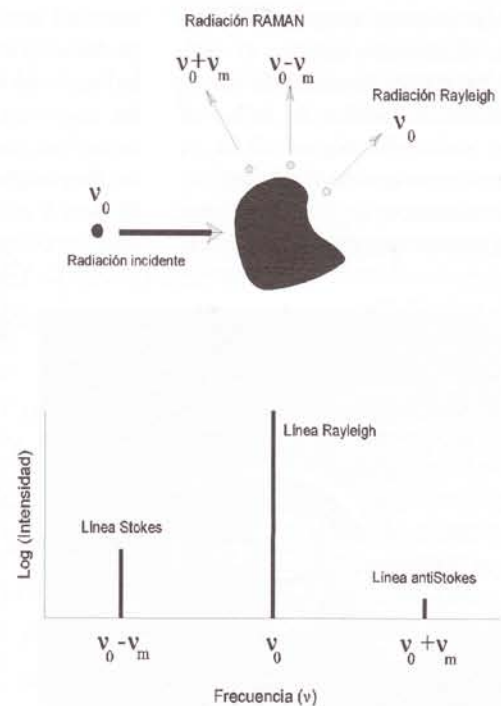


Figura 1.- Modelo simple de la dispersión Raman.

SERGIO RUIZ-MORENO es profesor titular del T.S.C. de la asignatura de Comunicaciones Ópticas. Investiga en Sistemas de Transmisión por Fibra Óptica y Espectroscopía Raman aplicada a la Identificación de materiales.

MARÍA JOSÉ SEDÓ, JOSÉ YUFERA, MANOLO MANZANEDA y MARIA JOSE SONEIRA pertenecen al Departamento de Teoría de la Señal y Comunicaciones de la Universidad Politécnica de Cataluña.

MONICA BREITMAN, PAZ MORILLO e IGNACIO GRACIA pertenecen al Departamento de Matemática Aplicada y Telemática de la misma Universidad.

Identificación de pigmentos mediante espectroscopía Raman

El espectro Raman se basa en el efecto del mismo nombre que descubrió el profesor indio C.V. Raman en 1928 y por el cual obtuvo el premio Nobel. Sin em-



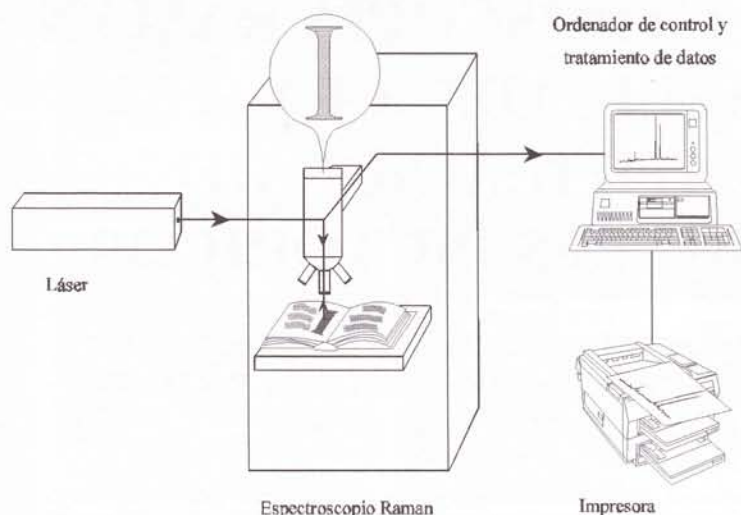


Figura 2.- Diagrama de bloques de un sistema de espectroscopía Raman.

bargo, la tecnología de la época no permitió que se desarrollaran las aplicaciones que se derivan de este descubrimiento.

Este efecto consiste en la dispersión inelástica de la luz al incidir sobre la materia. Si se ilumina un material con una luz monocromática de una determinada frecuencia ν_0 parte de la ener-

gía incidente se dispersa en todas direcciones. Un modelo simple sería el de la figura 1, en el que podemos ver cómo el espectro resultante de la radiación dispersada presenta una raya espectral principal, que se denomina línea de Rayleigh, y dos más, líneas de Stokes y antiStokes, desplazadas una frecuencia ν_m respecto de la anterior. Esta frecuencia diferencia es independiente de la frecuencia incidente y es propia de cada material sirviendo por tanto, para caracterizar sin ambigüedad cada sustancia. La radiación de frecuencia $\nu_0 - \nu_m$ (Stokes) es de mayor intensidad que la radiación a $\nu_0 + \nu_m$ (antiStokes) y por ello se suele representar sólo la radiación Stokes.

En la identificación de pigmentos, aprovechando el grado de libertad que da el hecho de que esta frecuencia característica no depende de la frecuencia de la luz incidente, aunque si su intensidad, se escoge

el margen frecuencial en el que menos afectan otros fenómenos, como la fluorescencia, que podrían llegar a enmascarar el espectro. En el caso de compuestos orgánicos se ha demostrado que el margen frecuencial más adecuado es el del infrarrojo cercano, mientras que para los compuestos inorgánicos se utiliza luz incidente en el margen visible.

El sistema completo para la identificación de materiales pictóricos (fig. 2) consta básicamente de un láser monocromático de gran pureza, un espectroscopio de alta calidad (en el que la luz dispersada pasa por un monocromador doble que separa



Figura 3.- Boceto del retrato ecuestre de Carlos IV.

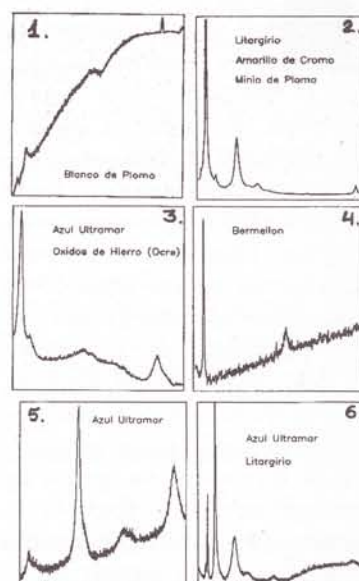


Figura 4.- Espectros Raman de los pigmentos identificados en el "Carlos IV".

las frecuencias) y un detector CCD de gran sensibilidad. Finalmente, la señal es enviada a un ordenador que compara el espectro Raman obtenido con los existentes en una base de datos que previamente hemos creado y, de esta forma, identifica de qué pigmentos se compone la zona analizada ya que, generalmente, no se encuentra un solo compuesto aislado sino la suma de varios.

Las ventajas principales que presenta frente a otros un sistema basado en la espectroscopía Raman son, principalmente, su carácter no des-



Figura 5.- "Elevación con confesionario al fondo".

tractivo, la elevada precisión y alta resolución espacial. La gran precisión a la hora de determinar el material es debida a que no sólo distingue la composición química, sino que además reconoce la estructura poliatómica que permite diferenciar substancias que teniendo idéntica composición química se diferencian en la cristalización. También hay que destacar la gran resolución espacial que se obtiene ya que es capaz de analizar partículas de dimensiones menores a la micra. A estas ventajas se suma otra de carácter práctico como es la posibilidad del análisis de la obra sin necesidad de desplazarla de su ubicación habitual, ya que se puede acceder a ella a través del guiado de la luz mediante fibra óptica.

Los problemas principales que han surgido en el desarrollo de este sistema son, por un lado, el de la descomposición de los espectros en cada uno de los correspondientes a cada pigmento que compone la mezcla. Esto es así ya que el espectro de una mezcla es la suma de los espectros de las substancias que la componen y éstas pueden ser pigmentos diferentes mezclados además con otras substancias como impurezas o aglutinantes. Se han desarrollado métodos que se ocupan de separar los distintos componentes y caracterizar las proporciones en las que se hallan.

Por otro lado, como en cualquier sistema de adquisición de señal, aparecen distintos ruidos tales como el cósmico, el shot y el térmico. Aparece también el fenómeno conocido como fluorescencia, debido a la relajación de los electrones excitados con el rayo láser, que provocan una radiación cuyo espectro es de intensidad superior a la del espectro Raman. Afortunadamente, se ha podido minimizar sus efectos escogiendo la frecuencia adecuada, ya que este fenómeno no se presenta en todas las frecuencias. Además, aprovechando el hecho de que la excitación que produce la fluorescencia es posterior a la que produce el efecto Raman, aquélla se puede evitar si se interrumpe a tiempo la adquisición de la señal.

Finalmente, cabe destacar el posible deterioro sufrido por los materiales debido a la incidencia del rayo láser, y los cambios que éste puede producir en

su estructura. Por ello, es necesario controlar la intensidad del rayo incidente para así conseguir reducir al máximo el deterioro de la misma. De todos modos, como ya se ha mencionado anteriormente, la zona analizada es del orden de una micra y, por tanto, estos posibles daños sólo se apreciarían con un microscopio.

Resultados experimentales

A continuación mostraremos algunos resultados obtenidos en el análisis de obras de arte para la identificación de sus pigmentos y lo que se deduce de los datos obtenidos. Los tres cuadros que aquí se presentan se han escogido por su posible relación con Francisco de Goya (1746-1828). Se trata de apoyar o rechazar, mediante la información objetiva de los materiales empleados, la posible autoría del pintor español del cual, el 30 de marzo este año, se celebra el 250 aniversario de su nacimiento.

La primera obra que vamos

a comentar (fig. 3) representa un retrato ecuestre del rey Carlos IV de Borbón. Los análisis espectrales realizados (fig. 4) han demostrado que todos los pigmentos utilizados pudieron pertenecer a la paleta Goya. Estos resultados han ayudado a expertos de la Universidad Autónoma de Madrid a certificar la obra como el boceto desaparecido de «Carlos IV montado a caballo»

cuyo original se encuentra el Museo del Prado.

El análisis de la obra conocida como "Elevación con confesionario al fondo" (fig. 5) muestra que, excepto uno, todos sus pigmentos podrían haber sido

El sistema completo para la identificación de materiales pictóricos consta básicamente de un láser monocromático de gran pureza, un espectroscopio de alta calidad y un detector CCD de gran sensibilidad.



Figura 6.- "Tauromaquia".

empleados por Goya. Pero, en la pintura verde que aparece en los pantalones del niño de la parte inferior del cuadro, se mezclaron azul ultramar y amarillo de cadmio. Este último pigmento proviene del metal cadmio, que fue descubierto en 1817, pero no fue hasta 1840 cuando se introdujo el amarillo de cadmio en el mundo artístico. Por tanto, resulta extraño pensar que hubiera sido asequible para Goya en esa época final de su vida ya que murió en 1828. Sin embargo sí corresponde el conjunto completo de pigmentos identificados a la paleta de Eugenio Lucas Velázquez (1817-1870). Se trata de uno de los mejores pintores continuistas de la escuela de Goya.

Finalmente, el examen de la "Tauromaquia" (fig. 6) nos ha permitido hasta el momento identificar nueve pigmentos y todos ellos se hallan entre los que utili-

zaba Goya. El estudio no se ha completado todavía ya que falta aún por determinar un único material localizado en el arbusto verde oscuro que aparece a la izquierda de la obra. Se trata de algún tipo de pigmentación azul

el cual, mezclado con el amarillo de cromo que hemos identificado, proporciona esa tonalidad verde. Hay que seguir investigando los espectros Raman obtenidos ya que, quizá, este décimo pigmento permita dilucidar si se

trata de una obra de Lucas o de Goya.

Conclusiones

La espectroscopía Raman se revela como la técnica más adecuada, frente a las existentes hoy en día, para la identificación de los materiales utilizados en

*La
espectroscopía
Raman tiene
mucho que
ofrecer.*

una obra de arte ya que, además de no ser destructiva, es una técnica que presenta una extraordinaria precisión y resolución espacial. El conocimiento de los pigmentos utilizados en una obra proporciona información acerca del autor y de su época y puede servir, por tanto, para determinar su autenticidad o falsedad.

Los resultados experimentales que hemos presentado constituyen un claro ejemplo de la utilidad de este tipo de espectroscopía. Se han aportado datos concluyentes que han contribuido a la certificación de una obra de Goya por parte de los expertos en Arte. Sin duda, éste es el resultado más trascendente, pero no es menos importante desde un punto de vista científico

haber llegado a determinar lo contrario en la segunda de las obras presentadas. Esto es así ya que no se trata de empeñarse en localizar una determinada autoría, sino en llegar a saber objetivamente quién era un autor desconocido y qué materiales empleó. Es en este último aspecto donde la espectroscopía Raman tiene mucho que ofrecer.

Agradecimientos

Nuestro más profundo agradecimiento a los Servicios Científico-Técnicos de la U.B., así como a Mongay S.A. por habernos suministrado los pigmentos estándares imprescindibles para la creación de nuestra base de datos.

Referencias

Se sugiere, para una información exhaustiva sobre las investigaciones realizadas, consultar el trabajo publicado por los autores en el nº 265 (marzo, 96) de «Mundo Electrónico».