

DOSSIER / ARTÍCULO

Sgamellotti, Antonio; Brunetti, Bruno G. y Miliani, Costanza (2015). "Cuando la ciencia se encuentra con el arte. La experiencia MOLAB® en el estudio no invasivo *in situ*", *TAREA*, 2 (2), pp. 20-35.

RESUMEN

El MOLAB® es un laboratorio móvil dotado de instrumentos para efectuar investigaciones no invasivas *in situ* en obras de arte mediante técnicas espectroscópicas. El estudio de las pinturas antiguas, modernas y contemporáneas, así como las esculturas antiguas y modernas, y también los manuscritos miniados, son algunos ejemplos de la actividad desarrollada en los últimos diez años por esta infraestructura única en su género. El abordaje multitécnico que caracteriza al MOLAB® permite obtener informaciones sobre los materiales constitutivos, la técnica de ejecución y el estado de conservación del objeto examinado sin necesidad de extracción de muestras y de desplazamiento de la obra. En este trabajo presentamos ejemplos de investigaciones *in situ* y de integración con investigaciones en el laboratorio: en ellas se pone de manifiesto el grado de compenetración e inseparabilidad que existe entre ciencia y arte en el estudio y en la conservación de patrimonio artístico.

Palabras clave: *espectroscopia, patrimonio artístico, pintura, escultura*

ABSTRACT

MOLAB® is a mobile laboratory equipped with instruments designed to carry out not invasive *in situ* research in artworks by means of spectroscopic technique. The study of ancient, modern, and contemporary paintings, as well as ancient and modern sculptures, and illuminated manuscripts, are some examples of the activity in the last ten years of this unique infrastructure.

The multi-technique approach that characterizes the MOLAB® allows to get information on the constituent materials, the execution technique and the state of conservation of the examined object without the need of sampling and displacement of the artwork. In this work we present examples of research *in situ* and its integration with investigations in the laboratory: in them it is highlighted the degree of insight and inseparability that exists between science and art in the study and conservation of artistic heritage.

Key words: *spectroscopy, cultural heritage, painting, sculpture*

Recibido: 2 de febrero de 2015

Aprobado: 15 de abril de 2015

Cuando la ciencia se encuentra con el arte

La experiencia MOLAB® en el estudio no invasivo *in situ*¹

Antonio Sgamellotti²

Bruno G. Brunetti³

Costanza Miliani⁴

El MOLAB®

El laboratorio móvil MOLAB® nació hace diez años de la colaboración entre CNR-ISTM y el centro SMAArt de la Universidad de Perugia para ofrecer un servicio de diagnóstico no invasivo *in situ* sobre los materiales constitutivos de las obras de arte. La experiencia del MOLAB® se construyó con la participación en dos proyectos europeos quinquenales consecutivos (Eu-Artech 2004-2009 y CHARISMA 2009-2014), los cuales suministraron a las instituciones y museos de toda Europa la posibilidad de tener un acceso a un set de instrumentos espectroscópicos que operan con una modalidad no invasiva para obtener una caracterización completa de

1 La traducción estuvo a cargo de Gerardo Losada.

2 Accademia Nazionale dei Lincei, Centro SMAArt-Università di Perugia, CNR-ISTM, Perugia.

3 Centro SMAArt-Università di Perugia, CNR-ISTM, Perugia.

4 Centro SMAArt-Università di Perugia, CNR-ISTM, Perugia.

los productos artísticos. En el ámbito de esos proyectos, el MOLAB[®], después de una atenta evaluación de las recomendaciones recibidas de entes y museos de todo el continente, por parte de un comité científico europeo, se puso en contacto con las instituciones seleccionadas y realizó operaciones de diagnóstico no invasivo durante una semana en cada caso, al término de las cuales se consignaron los resultados a los promotores que poseen todavía la propiedad intelectual (figura 1). Recientemente el MOLAB[®] se ha convertido en infraestructura italiana del CNR manteniendo la *partnership* con el centro SMAArt y extendiéndola al Laboratorio Regional de Diagnósticos de los Bienes Culturales de Spoleto (www.diagnosticabeniculturali.it), con lo cual ha ampliado la oferta de las instrumentaciones no invasivas y ha creado una verdadera y auténtica fuerza de tareas –única en su género– para la tutela del patrimonio artístico. El enfoque multitécnico no invasivo, *in situ*, del cual el MOLAB[®] es a la vez pionero y alférez,⁵ es extremadamente importante en el sector de los bienes culturales –caracterizado por una fragilidad intrínseca unida al gran valor de las piezas– porque no solo elimina los riesgos vinculados con la extracción de material, que no siempre es practicable ni mucho menos aconsejable, sino también los que se generan en el transporte de un objeto particularmente precioso: muchas acechanzas –y todas imprevisibles– amenazan a las obras cuando abandonan su sede habitual, y la opción menos riesgosa es sin duda estudiarlas ahí donde se encuentran, sin crear riesgos adicionales. Lo que caracteriza por igual a todos los instrumentos del MOLAB[®] y que posibilita estudiar los objetos sin extraerles material es la interacción luz-materia desarrollada en la modalidad de reflexión, la única modalidad que permite un abordaje no invasivo, porque lo que se estudia e interpreta para llegar a los materiales constitutivos es la porción de la radiación reflejada y/o emitida por el objeto, después de haberlo irradiado con un una fuente de longitud de onda variable, según las informaciones que se desea obtener. Resulta evidente que, para recolectar el mayor número posible de datos y suministrar así una caracterización lo más verosímil posible del objeto investigado, es necesario disponer de un instrumental muy variado. El instrumental del que está dotado el MOLAB[®] cubre casi todo el espectro electromagnético y cada uno emplea un intervalo de longitud de onda específico que suministra información a nivel elemental o molecular y, en el interior de este último, distingue las diversas características estructurales; en particular, el MOLAB[®] dispone de espectrómetros

5 C. Miliani, F. Rosi, B. G. Brunetti y A. Sgamellotti. "In situ non-invasive study of artworks; the MOLAB multitechnique approach", *Accounts of Chemical Research*, Vol. 43, N° 6, 2010, pp. 728-738.



Figura 1. Ejemplos de estudios in situ desarrollados por el MOLAB®.

XRF, Raman, Mid-FTIR, Near-FTIR, difracción por rayos X, absorción y emisión UV-Vis-NIR, medición de los tiempos de vida e imaging de fluorescencia, perfilometría NMR, scanner multi-NIR, video microscopio, AFM. El abordaje MOLAB® de estudio no invasivo *in situ* de obras de arte se inicia habitualmente con técnicas de imaging, que permiten seleccionar áreas de particular interés en concordancia con las sugerencias y requisitos formulados por los historiadores del arte y por los restauradores que acompañan al equipo MOLAB® durante la sesión de análisis; la fase siguiente prevé análisis puntuales, comenzando por la identificación de los elementos químicos mediante XRF para continuar con técnicas de espectroscopia molecular como infrarrojo cercano y medio (MDI-, Near-FTIR) para identificar pigmentos inorgánicos y aglutinantes, y la absorción y emisión UV-VIS-NIR para los componentes orgánicos (colorantes). Además, en el caso de los materiales poco fluorescentes se emplea con éxito la espectrografía micro-Raman para identificar los componentes cromáticos, (p. ej. en cerámicas y manuscritos).

La elaboración de los datos recolectados es efectuada mediante un software open-source⁶ especial –MOVIDA (Mobile Visualization Data)– proyectado y realizado especialmente para satisfacer las exigencias específicas del archivado, visualización y análisis de los datos. El software MOVIDA permite reunir y visualizar los resultados de los estudios en cada uno de los puntos de la obra en que han sido efectuados, y hace posible comparar los resultados obtenidos y catalogarlos mediante diferentes criterios. Su presentación, decididamente user-friendly, permite su utilización por un público amplio y es un instrumento

⁶ www.ars-it.org.

formidable para el cotejo de datos y la construcción de una base de datos.⁷ El software MOVIDA es suministrado por el equipo MOLAB® a los conservadores, historiadores del arte y restauradores, al concluir la tarea de diagnóstico *in situ*.

La posibilidad de efectuar pesquisas no invasivas *in situ* es, entonces, no solo preferible para toda obra de arte sino irrenunciable, en particular para los productos artísticos constitutivamente más frágiles, en los cuales, para extraer información, el instrumento debe adaptarse al objeto y no al revés. Un claro ejemplo de esta tipología está representado por los manuscritos, a los cuales el MOLAB® ha dedicado especial atención, con un particular interés por aquellos pertenecientes al período mexicano precolonial⁸ y al islam.⁹ Sin embargo, efectuar el análisis *in situ* e interpretar las informaciones obtenidas no es simple y, en lo que atañe al conocimiento histórico, el MOLAB® está siempre secundado *in situ* por los especialistas en historia del arte, por los conservadores y por los restauradores de las obras estudiadas en cada caso, los cuales representan un punto de referencia imprescindible para contextualizar y dar sentido a las informaciones recogidas, para la interpretación de los datos es necesario tener una amplia base de datos a la cual recurrir para orientarse durante los análisis efectuados. Esta base de datos se va construyendo día a día con la actividad de investigación en el laboratorio que prevé, ya sea la realización de pinceladas de muestra, su caracterización no invasiva y la reelaboración de los datos, ya sea la investigación propiamente dicha de las propiedades fisicoquímicas de los materiales artísticos de cada época y de cómo estos varían, no solo en las diferentes épocas, sino en el paso de cada material a sistemas complejos como las pinturas o los manuscritos, donde coexisten en un equilibrio extremadamente delicado, con frecuencia en parte (o completamente) alterado.

7 A. Amat, C. Miliani y B. G. Brunetti. "Non-invasive multi-technique investigation of artworks: A new tool for on-the-spot data documentation and analysis", *Journal of Cultural Heritage* Vol. 14, 2013, pp. 23-30.

8 a) C. Miliani, D. Domenici, C. Clementi, F. Presciutti, F. Rosi, D. Buti, A. Romani, L. Laurencich Minelli y A. Sgamellotti. "Colouring materials of pre-Columbian codices: non-invasive *in situ* spectroscopic analysis of the Cospi Codex", *Journal of Archaeological Science*, Vol. 39, N° 3, 2012, pp. 672-679; b) B. Doherty, A. Daveri, C. Clementi, A. Romani, S. Bioletti, B. Brunetti, A. Sgamellotti y C. Miliani. "The Book of Kells: a non-invasive MOLAB investigation by complementary spectroscopic techniques", *Spectrochimica Acta Part A* Vol. 115, 2013, pp. 330-336; c) D. Buti, D. Domenici, C. Miliani, C. García Sáiz, T. Gómez Espinoza, F. Jiménez Villalba, A. Verde Casanova, A. Sabía de la Mata, A. Romani, F. Presciutti, B. Doherty, B. Brunetti y A. Sgamellotti. "Non-invasive investigation of a pre-Hispanic Maya screenfold book: the Madrid Codex", *Journal of Archaeological Science* Vol. 42, 2014, pp. 166-178.

9 C. Anselmi, P. Ricciardi, D. Buti, A. Romani, P. Moretti, K. Rose, B.G. Brunetti, C. Miliani y A. Sgamellotti. "MOLAB® meets Persia: Non-invasive study of an Islamic illuminated manuscript", *Studies in Conservation*, 2014, submitted.

Durante estos diez años de actividad, el MOLAB® tuvo la oportunidad de estudiar productos artísticos de todas las épocas a partir del arte antiguo en las obras, entre otros, de Giotto, Bernardo Daddi, Taddeo Gaddi, Benozzo Gozzoli, Filippo Lippi, Perugino, Rafael, Tiziano, Mantegna, Leonardo, Antonello da Messina, Caravaggio, Bronzino, Vasari, Piero della Francesca, Beato Angelico, Pietro da Cortona, Memling, Van Eyck, Durero, Jordaens hasta el arte moderno y contemporáneo con Van Gogh, Cézanne, Renoir, Munch, Boccioni, Liebermann, Mondrian, Picasso, Warhol, Rothko, Burri, Hoyland, Licini, Dottori, Pollock y las numerosas esculturas de Miguel Ángel, Donatello, Giambologna, Bernini, Pollaiuolo, Antelami, Canova, De Dominicis. Es también amplio el repertorio de los manuscritos miniados estudiados, entre los cuales se destaca el Libro de Kells, varios ejemplos de manuscritos medievales conservados en los Museos de Cambridge (UK), Porto (P) y en el monasterio de Putna (RO) y los trece manuscritos precoloniales actualmente conocidos: Codex Cospi (Biblioteca Universitaria, Bologna, I), Codex Zouche-Nuttal (British Museum, London, UK), Codex Tro-Cortesiano (Museo de América, Madrid, E), Codex Fejérváry-Mayer (National Museums Liverpool, UK), Codex Tudela (Museo de América, Madrid, E), Codex Laud, Codex Bodley, Codex Selen, Codex Selden Roll, Codex Mendoza conservados en la Bodleian Library di Oxford (UK), el Códice Borgia, el Códice Vaticano A y el Códice Vaticano B, conservados en la Biblioteca Apostólica Vaticana (V). A estos se añaden algunos ejemplos de manuscritos islámicos estudiados en el Museo Fitzwilliam de Cambridge (UK) y la Chester Beatty Library de Dublín (IRL). La peculiaridad del MOLAB® en el estudio de los materiales constitutivos de las obras de arte es doble y consiste, por un lado, en el empleo de instrumentales portátiles que permiten efectuar un estudio *in situ* anulando los riesgos vinculados al transporte de las obras y, por otro, en la modalidad de recolección de los datos –efectuado por reflexión– que permite el análisis de una manera enteramente no invasiva y evita, así, toda necesidad de extracciones y de riesgos vinculados con estas últimas.

Investigación *in situ*

La espectroscopia de reflexión, comparada con la tradicional, de transmitancia presenta algunas complicaciones interpretativas vinculadas a la modalidad de recolección: en efecto, es inevitable que en el paso de un instrumento de mesa de trabajo a uno portátil parte de las capacidades instrumentales se pierdan en beneficio de la admitida manejabilidad y

de la capacidad de obtener información sin tocar la superficie del objeto. Con los actuales instrumentos estas limitaciones están muy reducidas –en general, a la espectroscopia Raman y a la difracción con rayos X– y son fácilmente superables gracias a la integración de técnicas múltiples. En el caso de la espectroscopia Raman en su modalidad portátil, se observa una relación señal/ruido disminuida a causa de la falta de un objetivo de microscopio y de una elevada fluorescencia de fondo debida a la ausencia de set-up confocal; además, los vínculos del recorrido óptico disminuyen la resolución espectral; limitación esta que también afecta a la difracción con rayos X que presenta además tiempos de análisis largos. Una atención particular merece la espectroscopia de infrarrojo medio que no presenta limitaciones instrumentales sino, más bien, de interpretación, debidas a la distorsión de las bandas que se obtienen mediante la modalidad de recolección por reflexión de la radiación incidente. Esta distorsión convierte en completamente inutilizables las databases registradas mediante transmitancia y necesita, en cambio, de una database especializada y enteramente nueva para reinterpretar las nuevas señales distorsionadas por la presencia en la radiación recolectada de los componentes especular y difuso, y por el efecto *restrahlen*,¹⁰ además, el barniz –cuando está presente– puede impedir, a causa de un efecto matriz, la individualización de otras señales. Sin embargo, la dotación amplia de instrumentales y, mediante ellos, la integración de técnicas múltiples es un factor imprescindible para el diagnóstico no invasivo más allá de las limitaciones intrínsecas de cada instrumento. Todos los instrumentos de los que está dotado el MOLAB® utilizan la interacción luz-materia de manera no invasiva –es decir, mediante reflexión– para obtener informaciones sobre la composición de los materiales analizados; justamente por ser no invasivo, el abordaje del MOLAB® al estudio de las obras de arte debe ser necesariamente multitécnico: en efecto, solo sirviéndose de diversas longitudes de onda para irradiar la superficie examinada, es posible obtener la mayor cantidad de informaciones útiles para individualizar de modo preciso los constituyentes. Un ejemplo de la eficacia y de la necesidad de emplear múltiples técnicas espectroscópicas para la identificación de los materiales constitutivos está representado por el estudio de los manuscritos miniados de época medieval conservados en el Monasterio de Santa Cruz en Coimbra (figura 2), cuyos pigmentos individualizados mediante la combinación de diferentes técnicas están presentados en el cuadro 1, así como el imponente tríptico de Hans Memling –*Cristo rodeado de ángeles músicos*– conservado en el Museo Real de Amberes (figura 3).

10 C. Miliani, F. Rosi, A. Daveri y B. G. Brunetti. "Reflection infrared spectroscopy for the non-invasive in situ study of artist's pigments", *Applied Physics A* Vol. 106, 2012, pp. 295-307.

Azul	Lapislázuli (Raman + FTIR)
	Índigo y blanco de plomo (FTIR + UV-vis fluo)
	Lapislázuli e índigo (Raman + FTIR + UV-vis fluo)
Verde	Cu, Zn, Ca oxalato (XRF + FTIR)
	Oropimente e índigo (XRF + Raman + UV-vis fluo)
Amarillo	Tintura fluorescente desconocida (XRF + UV-vis fluo)
	Oropimente (XRF + Raman)
Naranja	Cinabrio + oropimente (XRF + Raman)
Rojo	Minio (Raman)
	Cinabrio (Raman)
	Cinabrio y tintura orgánica (Raman + UV-vis fluo)
Púrpura-violeta	Tinturas antraquinónicas (UV-vis fluo)

Cuadro 1. Pigmentos identificados en los manuscritos medievales del Monasterio de Santa Cruz (Coimbra) mediante la combinación de diferentes técnicas espectroscópicas.

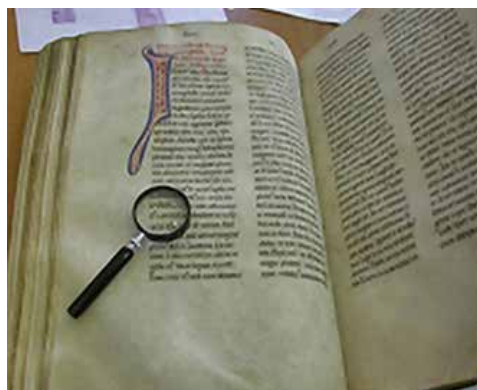
En la figura 3 está descrita la composición de múltiples áreas de un detalle del tríptico donde se nota el amplio uso de la laca de granza mezclada con diversos pigmentos: en este caso la presencia de la laca, que puede resultar difícil de individualizar porque está mezclada con pigmentos azules –los cuales absorben en el mismo rango de emisión que las lacas– ha sido verificada mediante el empleo de un instrumento especialmente proyectado y ensamblado por el equipo MOLAB® para permitir, a través de un sistema de fibras ópticas, la medición –en el mismo punto– de la reflectancia UV-Vis, de la fluorescencia y de su decaimiento en el tiempo que resulta decisivo para la discriminación de colorantes orgánicos que tienen estructuras similares y similar fluorescencia.¹¹

Las potencialidades diagnósticas de la espectroscopia portátil no invasiva en el infrarrojo se manifiestan sobre todo en la caracterización de los aglutinantes empleados; un ejemplo en ese sentido lo constituyen los datos recogidos durante el estudio de la parte central (la *Deposición Borghese*)

¹¹ Aldo Romani, Catia Clementi, Costanza Miliani y Gianna Favaro. "Fluorescence Spectroscopy: A Powerful Technique for the non-invasive Characterization of Artwork", *Accounts of Chemical Research*, Vol. 43, N° 6, 2010, pp. 837-846.



a



b



c

Figura 2. Los manuscritos medievales del Monasterio de Coimbra (a,b) el espectrómetro XRF durante las mediciones (c).

de la Pala Baglioni de Rafael (figura 4), conservada en la Galleria Borghese di Roma.

En las áreas analizadas mediante espectroscopia en el infrarrojo (Mid- e Near-FTIR) son evidentes las características espectrales típicas de un aglutinante lipídico individualizable tanto en el infrarrojo medio (stretching del C=O a 1735 cm^{-1}) como en el cercano (bandas de combinaciones CH a 4260 y 4343 cm^{-1}), las cuales sugieren el aceite como el principal aglutinante empleado. Este resultado está de acuerdo con los análisis de GC-MS e FT-IR efectuados sobre un amplio repertorio de muestras procedentes de obras juveniles de Rafael conservadas en la National Gallery, las cuales han puesto de manifiesto el empleo conjunto de aceite de nuez y aceite de semilla de lino. Sin embargo, la presencia de algunos puntos de investigación de las bandas características asociadas al grupo amida no excluyen el empleo de témpera en algunas áreas.



Figura 3. El tríptico de Hans Memling del Museo Real de Amberes, *Cristo rodeado de ángeles músicos*, con la descripción del área de medición y de los pigmentos identificados en ella.



Figura 4. Parte central de la *Pala Baglioni* de Rafael (Deposición Borghese); la imagen procedente del software MOVIDA. Muestra los puntos de medición efectuados.

Investigaciones en el laboratorio

Otra importante característica de la actividad MOLAB®, además del empleo conjunto de múltiples técnicas analíticas para los diagnósticos, es la integración de la actividad desarrollada *in situ* con la investigación en el laboratorio.

Dos ejemplos referidos al arte antiguo y moderno nos muestran el grado de importancia que tiene la investigación en el laboratorio

para mantener el diagnóstico no invasivo en una situación de permanente progreso.

El estudio en el laboratorio permitió clarificar algunas propiedades estructurales del lapislázuli¹² –conocido también como “azul ultramar” (precioso pigmento azul de origen natural empleado en la pintura antigua)– que han suministrado una clave para identificarlo y para distinguirlo de su forma sintética, que se difundió hacia el final de la primera mitad del siglo XIX (la primera síntesis se remonta a 1824). La presencia en el infrarrojo medio de una banda (2340 cm^{-1}) en algunas muestras de lapislázuli proveniente de Afganistán y que se encuentra a veces en fondos azules de pinturas antiguas, ha suscitado en los laboratorios MOLAB® un estudio sistemático que, a través del análisis FTIR desarrollado en pellets de KBr, con elevada concentración de pigmento, ha suministrado la prueba de la presencia de CO_2 en el interior de la estructura de sodalita que caracteriza el mineral y que posee una cavidad de dimensiones compatibles con el diámetro cinético de la molécula orgánica. Esta banda ha sido confirmada también por la presencia de una banda satélite con una frecuencia correspondiente a la del isótopo análogo $^{13}\text{CO}_2$ (figura 5). El estudio del comportamiento térmico de esas muestras fue desarrollado mediante Mid-FTIR, UV-Vis, XRD de 300 K hasta 1120 K. Los análisis han demostrado que el CO_2 está encapsulado, así como el ion S^{3-} (responsable del color azul del mineral), dentro de la estructura cristalina, y ambos comienzan a ser emitidos a aproximadamente 670 K cuando las aberturas de la β -estructura de sodalita se vuelven más amplias por el efecto de la temperatura. En efecto, se sabe que algunas zeolitas en condiciones de presión y temperatura elevadas, están en condiciones de englobar gases que permanecen en ese estado incluso después de mucho tiempo, porque para ser liberados requieren la destrucción del sistema zeolítico o un calentamiento a temperaturas muy elevadas.

La presencia de anhídrido carbónico en la estructura de sodalita del lapislázuli proveniente de Afganistán, debida a las condiciones de formación del mineral, permite reconocer *in situ* el pigmento natural; en efecto, esa banda puede ser registrada con los instrumentos portátiles durante los análisis no invasivos, distinguiendo de tal modo el azul ultramar natural del sintético, al estar este último privado de esa banda precisamente porque se obtiene en el laboratorio. La aplicación de este estudio ha tenido y sigue teniendo consecuencias muy amplias desde el momento que no solo es posible individualizar y establecer la naturaleza del azul ultramar en los análisis (frecuentemente descubriendo

12 C. Miliani, A. Daveri, B. G. Brunetti y A. Sgamellotti. "CO₂ entrapment in natural ultramarine blue", *Chemical Physics Letters* Vol. 466, 2008, pp. 148-151.

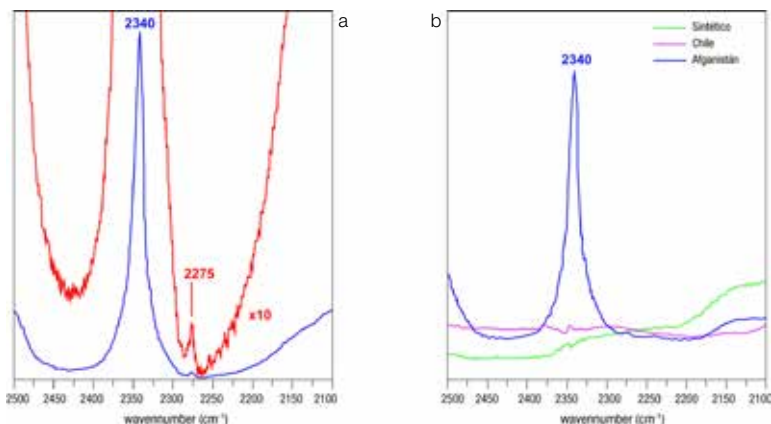


Figura 5. Espectros del IR medio en: a) muestras de lapislázuli de Afganistán (zoom en el pico satélite a 2275 cm^{-1}); b) comparación entre muestras de lapislázuli sintético, de Chile y de Afganistán.

mezclas del azul ultramar precioso con la más común y más accesible azurita) sino la compatibilidad de los materiales empleados para la restauración respecto de los empleados originariamente. Son ejemplos de esto la *Virgen con el Niño* de B. Caporali, donde para la restauración se ha empleado un azul ultramar sintético y la *Virgen del jilguero* de Rafael, que, en cambio, muestra el empleo del azul ultramar natural tanto en las pinteladas originales como en algunas zonas de retoque ulterior.

En el campo del arte moderno el trabajo desarrollado es interesante para la síntesis y el estudio del degradado fotoquímico de los pigmentos amarillos a base de cromo.¹³ Estos pigmentos comprenden una serie de compuestos sintéticos muy usados por los pintores desde fines de 1800 a comienzos de 1900, como, por ejemplo, los impresionistas y los post-impresionistas. Para citar algunos, Renoir, Van Gogh, Monet, Gauguin, Cézanne, todos emplearon los amarillos de cromo, no obstante que en algunos casos se notara una cierta inestabilidad de estos. Por cierto, se puede afirmar que estos pigmentos estaban entre los amarillos más

13 Letizia Monico, Geert Van der Snickt, Koen Janssens, Wout De Nolf, Costanza Miliani, Johan Verbeeck, He Tian, Haiyan Tan, Joris Dik, Marie Radepon y Marine Cotte. "Degradation Process of Lead Chromate in Paintings by Vincent van Gogh Studied by Means of Synchrotron X-ray Spectromicroscopy and Related Methods. 1. Artificially Aged Model Samples", *Analytical Chemistry*, Vol. 83, N° 4, 2011, pp. 1214-1223 y 1224-1231. Letizia Monico, Koen Janssens, Costanza Miliani, Brunetto Giovanni Brunetti, Manuela Vagnini, Frederik Vanmeert, Gerald Falkenberg, Artem Abakumov, Yinggang Lu, He Tian, Johan Verbeeck, Marie Radepon, Marine Cotte, Ella Hendriks, Muriel Geldof, Luuk van der Loeff, Johanna Salvant y Michel Menu. "Degradation Process of Lead Chromate in Paintings by Vincent van Gogh Studied by Means of Spectromicroscopic Methods. 3. Synthesis, Characterization, and Detection of Different Crystal Forms of the Chrome Yellow Pigment", *Analytical Chemistry*, Vol. 85, N° 2, 2013, pp. 851-859.

comunes en la época de Van Gogh, al punto que el mismo artista los menciona en varias cartas su hermano Theo y a su amigo Émile Bernard.

Los amarillos de cromo de fines del 1800 se distinguían por distintas tonalidades de amarillo y también por una distinta composición química y estructura cristalina. Desde el punto de vista de la composición el pigmento base de los amarillos de cromo era el cromato de plomo (middle chrome, PbCrO_4) que puede cristalizar en forma ortorrómbica o monoclina. Para obtener diferentes tonalidades de amarillo, el cromato de plomo era coprecipitado con el sulfato de plomo ($\text{PbCrO}_4 \cdot x\text{PbSO}_4$), con lo cual se obtenían tonalidades amarillas cada vez más claras a medida que se aumentaba el sulfato (lemon chrome o primrose chrome). El cromato también era coprecipitado con óxido de plomo ($\text{PbCrO}_4 \cdot x\text{PbO}$), con lo cual se obtenían tonos de color anaranjado (orange chrome).

Con la intención de estudiar a fondo el comportamiento de los diferentes amarillos en las varias formas compuestas y cristalinas con vistas a verificar si entre estos hay alguno que tendiera más que los restantes al oscurecimiento, se sintetizó en laboratorio una amplia variedad de compuestos amarillos de cromo, entre ellos coprecipitados de cromato y sulfato en distintas proporciones.

A partir de estos, se prepararon pinceladas al aceite con una relación pigmento-aglutinante 4:1 (figura 6) en soporte de policarbonato. Tales pinceladas fueron definidas desde un punto de vista analítico con técnicas espectroscópicas de mesa y también con los instrumentos portátiles del MOLAB®, y luego fueron sometidas a envejecimiento fotoquímico mediante irradiación.

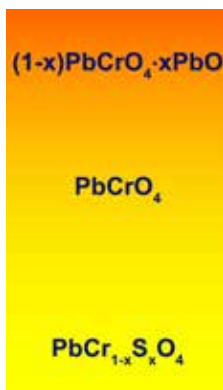


Figura 6. Esquema de las variaciones del PbCrO_4 sobre la base del agregado de PbO y PbSO_4 .

La presencia de los cromatos está sólidamente verificada mediante espectroscopia Raman y FT-IR por el stretching Cr-O 840 cm^{-1} y el bending simétrico 358 cm^{-1} (solo Raman). Además la presencia de sulfato se manifiesta por su stretching 970 cm^{-1} . De esta manera, a través del empleo conjunto Raman y mid-FT-IR, ha sido posible ejecutar un screening sobre todos los pigmentos amarillos a nuestra disposición para lograr determinar la presencia de sulfato adjunto, su cantidad porcentual y las

variaciones en la forma de las bandas con él asociadas con la variante de la cantidad. Esta database ha resultado particularmente útil para la interpretación de las mediciones efectuadas *in situ*, las cuales han permitido distinguir de manera no invasiva los distintos pigmentos amarillos

empleados, incluso dentro de la misma obra, en algunas pinturas de Van Gogh, entre ellas el *Retrato de Gauguin*, o *Riberas del Sena* conservado en el Museo Van Gogh de Amsterdam. Las mediciones relativas al envejecimiento han revelado que, en efecto, existen formas de amarillo de cromo que son más sensible que otras al proceso de fotorreducción con el correspondiente oscurecimiento del pigmento. Estas formas son las del cromato ortorrómbico y de los coprecipitados de cromato y sulfato con una alta cantidad de sulfato (>50%).

Perspectivas

Si las mediciones espectroscópicas MOLAB®, obtenidas en promedio en áreas de algunos mm², permiten hoy obtener resultados sorprendentes por la riqueza de las informaciones tanto a nivel elemental como molecular, el futuro del diagnóstico no invasivo *in situ* pertenece de manera cada vez más evidente a las mediciones de mapping o de imaging hiperespectral. Con estas técnicas, en efecto, es posible determinar la distribución de los distintos materiales sobre toda la superficie de la pintura examinada. Desde este punto de vista son de gran importancia los recientes resultados de macro XRF-mapping que permiten visualizar en la superficie de la pintura la distribución de los elementos (y luego la de los pigmentos asociados con ellos)¹⁴ o también el imaging hiperespectral en el IR cercano¹⁵ que permite visualizar la distribución superficial de pigmentos y/o aglutinantes, seleccionados desde el punto de vista de su composición molecular.

Un ejemplo relevante de cómo el imaging hiperespectral en los rangos del infrarrojo puede desempeñar un papel muy importante en el diagnóstico no invasivo *in situ* surge de las mediciones llevadas a cabo recientemente mediante el sistema HI90 de Bruker Optics® en algunas pinturas de Alberto Burri.¹⁶ Aun cuando el rango de longitudes de onda explorables con ese sistema es todavía bastante restringido, este instrumento ofrece la posibilidad de efectuar mediciones en el campo

14 Wout De Nolf, Joris Dik, Geert Van der Snickt, Arie Wallert y Koen Janssens. "High energy Xray powder diffraction for the imaging of (hidden) paintings", *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, Vol. 26, 2011, pp. 910-916.

15 John K. Delaney, Jason G. Zeibel, Mathieu Thoury, Roy Littleton, Michael Palmer, Kathryn M. Morales, E. René de la Rie y Ann Hoenigswald. "Visible and Infrared Imaging Spectroscopy of Picasso's Harlequin Musician: Mapping and Identification of Artist Materials in Situ", *Applied Spectroscopy*, Vol. 64, N° 6, 2010, pp. 584-594.

16 Francesca Rosi, Costanza Miliani, René Braun, Roland Harig, Diego Sali, Brunetto G. Brunetti y Antonio Sgamellotti. "Non-invasive Analysis of Paintings by Mid-infrared Hyperspectral Imaging", *Angewandte Chemie International Edition*, Vol. 52, N° 20, 2013, pp. 5258-5261.

espectral del IR medio, es decir, en el espectro de longitudes de ondas más rico en información desde el punto de vista molecular para los pigmentos y aglutinantes.

Las mediciones efectuadas *in situ* en el Museo Burri en los Secaderos de Tabaco de Città di Castello permitieron revelar en la pintura *Sextante 7* el uso de diferentes aglutinantes (un aglutinante acrílico y uno vinílico) en zonas de la pintura caracterizadas por pigmentos distintos.

Interdisciplinariedad

Justamente gracias al continuo desarrollo tecnológico que permite una sensibilidad cada vez mayor y una precisión instrumental capaz de adaptarse a las problemáticas de conservación y diagnóstico, ciencia y arte están cada vez más interconectadas y la una no puede prescindir de la otra en lo que concierne a las problemáticas de conservación de los materiales antiguos y, sobre todo, de los modernos. En efecto, el arte moderno —a diferencia del antiguo— se caracteriza por la ausencia de reglas de orientación para la realización y el empleo de los productos artísticos; la vastísima gama de materias primas a disposición de los artistas contemporáneos no sigue ninguna otra regla que la inspiración artística, que con frecuencia utiliza objetos y materiales que no han sido propiamente diseñados para un empleo artístico. Esta utilización indiscriminada plantea, por otro lado, notables problemas de conservación en dos frentes: 1) la capacidad de resistencia de cada material “no artístico” a la acción del tiempo y 2) la superposición y, más en general, la interacción entre ellos, de varios materiales “no artísticos” diferentes, los cuales, además de la degradación temporal, experimentan problemáticas debidas a la recíproca vecindad y mezcla, con las consiguientes repercusiones en la legibilidad global de la obra. Justamente para enfrentar estos temas y mostrar la inseparabilidad de ciencia y arte a través de las épocas, desde la Antigüedad hasta el arte moderno y contemporáneo, en el volumen *Science and Art. The painted surface* —recientemente publicado por la Royal Society of Chemistry bajo la edición de A. Sgamellotti, B. G. Brunetti y C. Miliani— (figura 7) se han agrupado una serie de casos de estudio descrito por científicos e historiadores del arte/conservadores, que han trabajado sinérgicamente en las problemáticas del diagnóstico y de la conservación de los objetos tratados. Los ejemplos mostrados abarcan desde el arte antiguo hasta el Renacimiento y el arte moderno y contemporáneo recogiendo expresiones artísticas provenientes del Extremo Oriente hasta América y Europa. El capítulo de apertura, confirmando la inseparabilidad del hombre de “ciencia” y el hombre de “arte”, ha sido escrito por el premio Nobel de



química Richard Ernst, que cuenta su pasión y sus estudios sobre los thangka tibetanos.

Figura 7. El volumen *Science and Art. The painted surface*, publicado por la Royal Society of Chemistry.